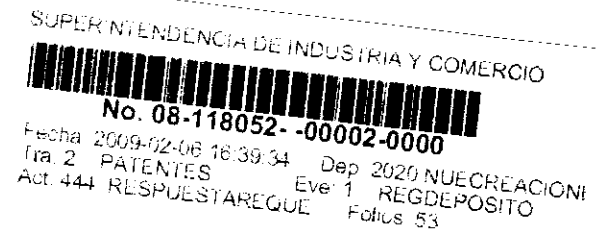


4148

As. 108.951



Señores

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

E. S. D.

RESPUESTA A OFICIO 15728 DEL 11 DICIEMBRE 2008

REF: Expediente No. 08 118052 - Solicitud de Patente
a favor de **INTEVEP, S.A.**

Titulada: NANO-ADITIVO PARA OPERACIONES DE CEMENTACIÓN DE POZOS
DE HIDROCARBUROS

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, vecino de Bogotá, portador de la tarjeta profesional No. 57492, obrando como apoderado de la sociedad **INTEVEP, S.A.**, según lo acredita el documento de poder presentado en esa División, para dar cumplimiento al requerimiento notificado por fijación en lista el 11 de diciembre de 2008, de acuerdo con los Artículos 38 y 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, me permito anexar los siguientes documentos:

1. Cesión del derecho a la Patente otorgado por los inventores al solicitante, debidamente apostillado, junto con su correspondiente traducción al castellano.
2. Copia certificada por la Oficina de Patentes de Estados Unidos de la primera solicitud presentada para la misma invención, de la cual REIVINDICAMOS PRIORIDAD, junto con su correspondiente traducción al castellano.
3. Extracto para publicación y Tarjeta de archivo Temático.

De la señora Jefe atentamente,


JUAN PABLO CADENA SARMIENTO
C.C. No. 80.410.337 de Usaquén
Cra 7 No. 71-21, Torre B, Piso 4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO					
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES					
TARJETA ARCHIVO TEMÁTICO					
Industria y Comercio		PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☐		MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐	
(21) N° de solicitud: 08 118052		(22) Fecha de solicitud: 05-11-2008		FIGURA CARACTERISTICA 6 x 6 cm	
(541) Clasificación Internacional:					
(71) Solicitante(s) INTEVEP, S.A.					
(72) Inventor(es) Yibran Argenis PERERA MERCADO, Johanna Carolina CANO RAMIREZ, Adriana Carolina HURTADO ACEVEDO, Susana Isabel MARTINEZ MENDEZ.					
(74) Agente: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO					
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) Pais		
	12/234,920	22-09-2008	US		
(85) Fecha inicio fase nacional:			(87) Publicación internacional:		
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT			Fecha:		
Fecha de presentación de la solicitud:			No. Publicación:		
No. de solicitud					
(54) Título: NANO-ADITIVO PARA OPERACIONES DE CEMENTACIÓN DE POZOS DE HIDROCARBUROS					
(57) Reivindicación(es):					
1. Un aditivo de cemento, que comprende partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y por lo menos un aditivo seleccionado del grupo conformado por partículas nano-dimensionadas de SiO_2, 2CaO.SiO_2, 3CaO.SiO_2, Al_2O_3, P-Ca y combinaciones de los mismos. 8. Un método para elaborar el aditivo de cemento de la reivindicación 1, que comprende los pasos de: sintetizar separadamente cada una de las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas; mezclar las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas bajo temperatura controlada y pH para formar un sistema surfactante continuo, que contiene las partículas y las partículas nano-dimensionadas; y combinar las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas en un disolvente común para proveer una mezcla sustancialmente homogénea de las partículas y las partículas nano-dimensionadas.					
CONTINUA AL RESPALDO ...					

17

(21) N° de solicitud: 08 118052

22) Fecha de solicitud: 05-11-2008

30	Prioridad	31	No. Prioridad	32	Fecha	33	País
			12/234,920		22-09-2008		US

(51) Int Cl:

(71) Solicitante(s) **INTEVEP, S.A.**

(72) Inventor(es) Yibran Argenis PERERA MERCADO,
Johanna Carolina CANO RAMIREZ,
Adriana Carolina HURTADO ACEVEDO,
Susana Isabel MARTINEZ MENDEZ

(74) Agente: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

54) Título: **NANO-ADITIVO PARA OPERACIONES DE CEMENTACIÓN DE POZOS DE HIDROCARBUROS**

(57) Reivindicación(es):

1. Un aditivo de cemento, que comprende partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y por lo menos un aditivo seleccionado del grupo conformado por partículas nano-dimensionadas de SiO_2 , 2CaO.SiO_2 , 3CaO.SiO_2 , Al_2O_3 , P-Ca y combinaciones de los mismos.

8. Un método para elaborar el aditivo de cemento de la reivindicación 1, que comprende los pasos de:

sintetizar separadamente cada una de las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas;

mezclar las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas bajo temperatura controlada y pH para formar un sistema surfactante continuo, que contiene las partículas y las partículas nano-dimensionadas; y

combinar las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas en un disolvente común para proveer una mezcla sustancialmente homogénea de las partículas y las partículas nano-dimensionadas.



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

December 29, 2008

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 12/234,920

FILING DATE: September 22, 2008

**THE COUNTRY CODE AND NUMBER OF YOUR PRIORITY
APPLICATION, TO BE USED FOR FILING ABROAD UNDER THE PARIS
CONVENTION, IS US12/234,920**

**By Authority of the
Under Secretary of Commerce for Intellectual Property
and Director of the United States Patent and Trademark Office**




N. WILLIAMS
Certifying Officer

4/5 

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	3980199
Application Number:	12234920
International Application Number:	
Confirmation Number:	5075
Title of Invention:	NANO-ADDITIVE FOR HYDROCARBON WELL CEMENTING OPERATIONS
First Named Inventor/Applicant Name:	Yibran Argenis Perera Mercado
Customer Number:	34704
Filer:	George A. Coury/Alicia Therriault
Filer Authorized By:	George A. Coury
Attorney Docket Number:	08-316
Receipt Date:	22-SEP-2008
Filing Date:	
Time Stamp:	14:20:54
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Deposit Account
Payment was successfully received in RAM	\$1160
RAM confirmation Number	16694
Deposit Account	020184
Authorized User	

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.16 (National application filing, search, and examination fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

46 7 46

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.19 (Document supply fees)
 Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.20 (Post Issuance fees)
 Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.21 (Miscellaneous fees and charges)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Application Data Sheet	08-316_ADS.pdf	840051 b4124f213cb5af828639dd13ee3ce8b83f18f97f	no	5

Warnings:

Information:

2		08-316_Specification_09-22-08.pdf	147586 8cd60f22ac6c5e5b6d71e526401c9a78fd46349	yes	13
---	--	-----------------------------------	---	-----	----

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Specification	1	10
Claims	11	12
Abstract	13	13

Warnings:

Information:

3	Drawings-only black and white line drawings	08-316_Drawings_9-22-2008.pdf	7036835 13c55b0b8d97f6e1d2e0fd37b4f5e2cb063477f6	no	6
---	---	-------------------------------	---	----	---

Warnings:

Information:

4	Fee Worksheet (PTO-06)	fee-info.pdf	36750 4071515f2e0db61a41ba1b6b6e542377b4861aef	no	2
---	------------------------	--------------	---	----	---

Warnings:

Information:

Total Files Size (in bytes): 8061222

47817

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

9/18/48

NANO-ADDITIVE FOR HYDROCARBON WELL CEMENTING OPERATIONS**BACKGROUND OF THE INVENTION**

[0001] The invention relates to hydrocarbon well cementing operations and, more specifically, to an additive for improving characteristics of the resulting cement structure.

[0002] Existing cement systems for hydrocarbon wells are used to complete the well and stabilize communication between the surface and a particularly desirable zone of the well. Problems exist with such cement systems, for example, when the cement systems have low mechanical properties, when the surrounding formations have low mechanical properties, when problems with migration of gas and fluids exist, and when the system will be subject to attack by sour gas. The need exists for improved cement systems to address these various types of conditions.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0003] In accordance with the present invention, the forgoing need has been met.

[0004] According to the invention, a cement additive is provided which comprises particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and at least one additive selected from the group consisting of nano-sized particles of SiO_2 , 2CaO.SiO_2 , 3CaO.SiO_2 , Al_2O_3 , P-Ca and combinations thereof.

49 40
49

[0005] In further accordance with the invention, a cement product is provided which comprises cement particles and particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and at least one additive selected from the group consisting of nano-sized particles of SiO_2 , 2CaO.SiO_2 , 3CaO.SiO_2 , Al_2O_3 , P-Ca and combinations thereof.

[0006] A method for making the cement additive is also provided, which method comprises the steps of: separately synthesizing each of the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and the nano-sized particles or precursors to the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and nano-sized particles; thermally treating the precursors to obtain the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and nano-sized particles; mixing the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and nano-sized particles under controlled temperature and pH to form a continued surfactant system containing the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and nano-sized particles; and combining the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and nano-sized particles in a common solvent to provide a substantially homogeneous mixture of the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and the nano-sized particles.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0007] A detailed description of preferred embodiments of the drawings follows, with reference to the attached drawings, wherein:

[0008] Figure 1 illustrates a nano-additive system according to the invention;

172
51

[0015] The additive can be useful in any type of cement, and serves to fill interstitial areas and other areas of high structural porosity in the cement, thereby reducing permeability of the cement and enhancing strengths and other desirable properties of the cement when cementing is completed. In the final cement structure, the nano particles of the additive are distributed through the nanostructured particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ to help produce the desired characteristics in the cement structure.

[0016] The additive of the present invention comprises particles of a ternary system of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. Of these materials, SiO_2 will frequently be abbreviated to S as used herein, the CaO will frequently be abbreviated to C as used herein and the Al_2O_3 will frequently be abbreviated to A as used herein. Thus, C_2S refers to dicalcium silicate, or 2CaO.SiO_2 , and C_3S similarly refers to tricalcium silicate or 3CaO.SiO_2 . Mixed with this ternary system are nano-sized particles selected from the group consisting of nano- SiO_2 , nano- C_2S , nano- C_3S , nano- Al_2O_3 and nano-phosphorous/calcium. Ideally, the additive of the present invention includes each of these components mixed with the ternary system. Further, the particles of the ternary system themselves can also preferably be nano-sized particles and can be nanostructured or not nano structured.

[0017] As used herein, a nano-sized particle is considered to be any particle 999 nm in size or smaller. Further, specific preferred sizes of these particles are as follows. The particle size of the additive, that is, particles of SiO_2 , 2CaO.SiO_2 , 3CaO.SiO_2 , Al_2O_3 , and P-Ca, is preferably smaller than 100 nm. The particles of the ternary system of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ are preferably

50 4/30

[0009] Figures 2a and b (FESEM pictures) illustrate a fine spherical and pure distribution of nano-C₂S (2CaO.SiO₂), and Figure 2c is an HR-TEM picture of the smaller nanoparticles of this system;

[0010] Figures 2d, and 2e (FESEM pictures) illustrate a fine spherical and pure distribution of nano-C₃S (3CaO.SiO₂), and Figure 2f is an HR-TEM picture of the smaller nanoparticles of this system;

[0011] Figure 2g (FESEM picture) illustrates fine spherical and pure distribution of nano-SiO₂, and Figure 2h is an HR-TEM picture of the smaller nanoparticles of this system;

[0012] Figures 2i, j illustrate an FESEM analysis of the resulting hydration behavior of C₂S and C₃S, respectively, according to the invention;

[0013] Figure 2k (HR-TEM picture) illustrates the nanophase distribution into the nanostructured particles of SiO₂-CaO-Al₂O₃, according to the invention.

DETAILED DESCRIPTION

[0014] The invention relates to a nano-additive which is particularly useful in cement mixtures, especially cement mixtures which are to be used for completion or other operations of hydrocarbon wells.

B
H
52

smaller than 900 nm. Preferably, the additive particle size is smaller than the ternary system particle size.

[0018] Figure 1 shows an additive system in accordance with the present invention, with particles of the ternary system, shown in Figure 1 as S-C-A, and nano-sized particles of nano-SiO₂, nano-C₂S, nano-C₃S, nano-Al₂O₃ and nano-phosphorous/calcium. An additive such as illustrated in Figure 1 exhibits excellent superficial energy and thus grows conglomerates which contain the nano-particles as nuclei. This type of conglomeration helps the additive to provide beneficial characteristics in the resulting cementing matrix. Further, during cementing operations, the additive helps the cement develop a desirable gel C-S-H condition during hydration. Hydration of the nano-sized S-C-A material produces the gel C-S-H as well as a certain amount of calcium hydroxide, Ca(OH)₂, that will act directly with the nano-SiO₂ to produce additional C-S-H gel. Hydration of the nano-C₂S and nano-C₃S produces additional C-S-H gel. The nano-Al₂O₃ can react also with the calcium hydroxide, Ca(OH)₂, to produce C-A-H gel and also C-A-S-H gel when the reaction is together with nano-SiO₂ particles. Additionally, the nano-phosphorous/calcium and its chemical reactions will provide high chemical resistance within the matrix cementing system. The simultaneous chemistry interaction between all the nano-components produce a direct increase in the mechanical, thermal and chemical properties of the final solid body.

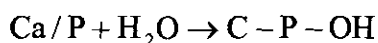
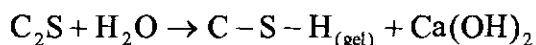
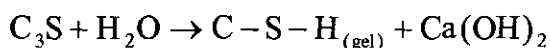
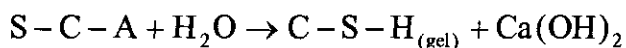
[0019] As set forth above, this increase in mechanical, thermal and chemical properties is particularly useful in solving problems with oil and gas well cement systems with low mechanical properties, systems with gas and fluid migration

H13
53
53

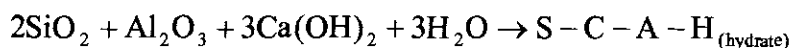
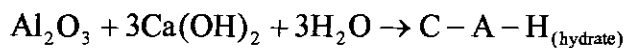
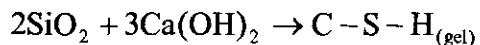
problems, systems that are subject to sour gas attack, and the like.

[0020] When used to form a cement system, the cement additive is mixed with the cement, and the following chemical reactions occur.

Cementitious nanomaterial reactions:



Pozzolanic nanomaterial reactions:



[0021] In addition to the above, possible chemical reactions can also occur between the nano-phosphorous/calcium and the nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and/or Ca(OH)₂, and this can increase also the mechanical and chemical properties of the resulting structure. Thus, the nano-additive of the present invention produces controlled simultaneous reaction kinetics, interfacial reactions, in-situ phase transformations and microstructure development which are key in accomplishing the objectives of the present invention.

48
54

[0022] The nano-particles of the additive can have a spherical, ellipsoid, or plate shape, or can be irregular in shape, and can also include ceramic nano-particles disbursed therein. As set forth above, these nano-particles preferably have a particle size of between about 1 and 100 nm.

[0023] According to the invention, the nano-additive can be prepared using a sol-gel procedure. This can be used to generate the different desired nano-particles, preferably separately. The preparation method can begin by controlled mixing of precursors, for example, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Tetraethylorthosilicate (TEOS). This mixing is conducted under controlled parameters such as temperature and pH. Preferably, the temperature and pH are limited to a temperature of 80°C and a pH of 1-7. The ratio of the different components can be selected so as to produce desired components, for example, C_2S , C_3S and the like.

[0024] The nano-particles are obtained using a defined nano-confinement surfactant system that is obtain when the systems reach their critical micelle concentration (CMC) for each specific surfactant, and the system is then thermally treated at a desired temperature to produce the desired crystalline phases. The crystalline phases can then be intimately mixed with any desirable cement, and will provide the above-mentioned benefits during hydration and ultimate curing of the cementitious structure. Specifically, the nano-particles will fill interstitial spaces and other areas of high porosity in the cement, and produce a far less permeable structure.

[0025] As mentioned above, it is preferred that each component of the nano-additive be synthesized separately. After each

HGS
SS

component is synthesized, they can be coupled into a common solvent, for examples, an aqueous systems, which preferably will be compatible with the cementitious system. The stoichiometric relation between each component of the nano-additive can advantageously be calculated based upon the needs of the final system. Following this process, the components of the additive can be produced separately, combined into a common solvent, and mixed with cement of the final cementations system, as desired. Following this addition, any other components of the cement system can also be added.

[0026] The amount of nano-additive to be used depends upon the conditions of curing (temperature, pressure, etc.) and the interaction with other components in the cementitious system which may be present for other conditions to be controlled. For example, if the cementing system is more than 50% cement, it may be desirable to utilize the nano-additive according to the present invention in an amount between about 0.1 and about 5% weight of the cement. On the other hand, if the final cement system is to be a cement system similar to a concrete formulation, the amount of nano-additive to use can preferably be between about 1 and about 20% weight of the cement system.

[0027] The following examples demonstrate synthesis of the various components of the additive of the present invention. Example 1 - preparation of highly reactive nano-C₃S and nano-C₂S phases.

[0028] Samples were prepared using a sol-gel procedure modified by surfactant. Following this procedure, a sufficient and controlled mixing of pure precursors was conducted. These precursors were, in this example, Ca(NO₃)₂·4H₂O, and

17/2/06
56

Tetraethylorthosilicate (TEOS). These components were mixed under controlled room temperature and pH between 3-6. The $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ molar ratio in the starting mixture was set at 2:1 for one sample and 3:1 for another sample in order to obtain C_2S and C_3S respectively. Nano-particles were obtained using a combined surfactant system, and the nano- C_3S and nano- C_2S final crystalline phases were obtained following a thermal treatment at 900°C and 1400°C respectively.

[0029] The product shows a fine spherical and pure distribution of nano- C_2S , as shown in Figures 2a, b and c, and nano- C_3S as shown in Figures 2d, e and f. These particles have a particle size between 10-200 nm, and these can be compared with nano- SiO_2 synthesized by a similar procedure and illustrated in Figures 2g, h. These particles have a particle size of less than 100 nm.

[0030] The particles synthesized as outlined above were exposed to x-ray radiation (XRD) using a copper $\text{K}\alpha$ (λ equals $15,418 \text{ \AA}$) with a graphite monochromatic filter to identify the microstructures. A Field Emissions Scanning Electron Microscopy (FESEM) was conducted using JEOL JSM-7401F equipment, also a characterisation for each nanosystem by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) using a JEOL 2010 was carried out. The hydration behaviour of the di- and tricalcium silicate samples, with atmospheric water at room temperature, was observed by the FESEM procedure and the results are shown in Figures 2i and j. The preparation of these samples for the FESEM analysis included a quick extraction of the nano-particles from the beaker and coating with gold-palladium thin films using a conventional sputtering system with a posterior fast introduction into a vacuum chamber.

57 48 57

[0031] The above demonstrates that the nano-particles of the present invention can be produced following the processes discussed, and that the resulting structures are particularly useful in enhancing the properties of a cementitious structure.

[0032] This detailed description presents specific examples of materials according to the present invention, and is intended to be illustrative of the features of the present invention without being restrictive in nature. Thus, the scope of the present invention is considered to include all embodiments within the language set forth in the appended claims, and equivalents thereto.

19/30
53**CLAIMS**

What is claimed is:

1. A cement additive, comprising particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and at least one additive selected from the group consisting of nano-sized particles of SiO_2 , 2CaO.SiO_2 , 3CaO.SiO_2 , Al_2O_3 , P-Ca and combinations thereof.
2. The cement additive of claim 1, wherein the additive comprising nano-sized particles of each of said SiO_2 , 2CaO.SiO_2 , 3CaO.SiO_2 , Al_2O_3 and P-Ca.
3. The cement additive of claim 1, wherein the nano-sized particles have a shape selected from the group consisting of spherical, ellipsoid, plate-shaped, irregular shape and combinations thereof.
4. The cement additive of claim 1, wherein the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ are nanostructured material particles.
5. The cement additive of claim 1, wherein the particles and the additive are present as a substantially homogenous mixture.
6. A cement product, comprising cement particles and the cement additive of claim 1.
7. The cement product of claim 6, wherein the cement particles form a cement matrix having interstitial spaces and porosity,

20
59
59

and wherein the cement additive occupies the interstitial spaces and porosity.

8. A method for making the cement additive of claim 1, comprising the steps of:

separately synthesizing each of the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and the nano-sized particles; or

precursors to the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and nano-sized particles;

thermally treating the precursors to obtain the particles and nano-sized particles;

mixing the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and nano-sized particles under controlled temperature and pH to form a continued surfactant system containing the particles and nano-sized particles; and

combining the particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and nano-sized particles in a common solvent to provide a substantially homogeneous mixture of the particles and the nano-sized particles.

0074
60**ABSTRACT**

A cement additive, comprising nanostructured or not particles of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ and at least one additive selected from the group consisting of nano-sized particles of SiO_2 , 2CaO.SiO_2 , 3CaO.SiO_2 , Al_2O_3 , P-Ca and/or combinations thereof.

(A)

(Pr)

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	08-316
	Application Number	
Title of Invention	NANO-ADDITIVE FOR HYDROCARBON WELL CEMENTING OPERATIONS	

Publication Information:
☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

Request Not to Publish. I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32). Enter either Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the Customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One: ☒ Customer Number ☐ US Patent Practitioner ☐ Limited Recognition (37 CFR 11.9)

Customer Number 34704

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, or 365(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing this information in the application data sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78(a)(2) or CFR 1.78(a)(4), and need not otherwise be made part of the specification.

Prior Application Status		Remove	
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)

Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the [Add](#) button.

Foreign Priority Information:

This section allows for the applicant to claim benefit of foreign priority and to identify any prior foreign application for which priority is not claimed. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55(a).

		Remove	
Application Number	Country	Parent Filing Date (YYYY-MM-DD)	Priority Claimed
			☐ Yes ☒ No

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the [Add](#) button.

Assignee Information:

Providing this information in the application data sheet does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of the CFR to have an assignment recorded in the Office.

Assignee 1	Remove
------------	------------------------

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	08-316
		Application Number	
Title of Invention	NANO-ADDITIVE FOR HYDROCARBON WELL CEMENTING OPERATIONS		

If the Assignee is an Organization check here. ☒			
Organization Name	Intevep, S.A.		
Mailing Address Information:			
Address 1	Apartado 76343		
Address 2			
City	Caracas	State/Province	
Country VE		Postal Code	1070A
Phone Number		Fax Number	
Email Address			
Additional Assignee Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add			

Signature:

A signature of the applicant or representative is required in accordance with 37 CFR 1.33 and 10.18. Please see 37 CFR 1.4(d) for the form of the signature.					
Signature	/george a. coury/			Date (YYYY-MM-DD)	2008-09-22
First Name	George	Last Name	Coury	Registration Number	34309

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

65 76 63

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these records.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

29
100

‘
’

‘
’

28
66

TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL ESPAÑOL del documento de prioridad relacionado con la Solicitud de Patente de los Estados Unidos de América No. 12/234,920 titulada:

VIDRIOS SINTÉTICOS HOMOGÉNEOS PARA LODOS CEMENTANTES

ANEXOS. La solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 12/234,920 arriba mencionada y Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados Unidos.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
A TODO AQUEL QUE PUEDA LLEGARLE LA PRESENTE:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE ESTADOS UNIDOS
Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos

Diciembre 29, 2008

ESTE ES PARA CERTIFICAR QUE EL ANEXO ES UNA COPIA VERDADERA DE LOS ARCHIVOS DE LA OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE TALES DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD PARA PATENTE IDENTIFICADA ABAJO LA CUAL CUMPLIÓ CON LOS REQUERIMIENTOS PARA OTORGARSELE UNA FECHA DE PRESENTACION BAJO 35 USC 111

NUMERO DE SOLICITUD: 12/234,920

FECHA DE PRESENTACIÓN: *Septiembre 22, 2008*

EL CODIGO DE PAIS Y NUMERO DE PRIORIDAD DE LA SOLICITUD PARA SER UTILIZADOS EN LA PRESENTACIÓN EN EL EXTERIOR BAJO LA CONVENCION DE PARIS ES *US12/234,920*

Por autoridad del
Subsecretario de Comercio para la Propiedad Intelectual
y Director de la Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos

Hay un sello que dice:

Oficina de Marcas y
Patentes de Estados Unidos
Departamento de Comercio

(firma)
N. WILLIAMS
Funcionario que Certifica

67 79
60

NANO-ADITIVO PARA OPERACIONES DE CEMENTACIÓN DE POZOS DE HIDROCARBUROS

ARTE PREVIO DE LA INVENCION

[0001] La invención se refiere a operaciones de cementación de pozos de hidrocarburos y, más específicamente, a un aditivo para mejorar las características de la estructura de cemento resultante.

[0002] Los sistemas de cementación existentes para pozos de hidrocarburos se utilizan para terminar el pozo y estabilizar la comunicación entre la superficie y una zona particularmente deseable del pozo. Existen problemas con tales sistemas cementantes, por ejemplo, cuando los sistemas cementantes poseen propiedades mecánicas bajas, cuando las formaciones circundantes poseen propiedades mecánicas bajas, cuando existen problemas con la migración de gas y fluidos, y cuando el sistema estará sometido a ataque por gas agrio. Existe una necesidad de sistemas cementantes mejorados para abordar estos varios tipos de condiciones.

SUMARIO DE LA INVENCION

[0003] De acuerdo con la presente invención se ha cumplido la anterior necesidad.

[0004] De acuerdo con la invención, se provee un aditivo de cemento, el cual comprende partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y por lo menos un aditivo seleccionado del grupo conformado por partículas nano-dimensionadas de SiO_2 , $2\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , P-Ca y combinaciones de los mismos.

[0005] Adicionalmente de acuerdo con la invención, se provee un producto cementante, el cual comprende partículas de cemento y partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y por lo menos un aditivo seleccionado del grupo conformado por partículas nano-dimensionadas de SiO_2 , $2\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , P-Ca y combinaciones de los mismos.

[0006] Se provee asimismo un método para elaborar el aditivo de cemento, método que comprende los pasos de: sintetizar separadamente cada una de las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas o precursores de las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y partículas nano-dimensionadas; tratar térmicamente los precursores para obtener las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas; mezclar las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas bajo temperatura y pH controlados para formar un sistema surfactante continuo, el cual contiene las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas; y combinar las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas en un disolvente común para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea de las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0007] Sigue una descripción detallada de las incorporaciones preferidas de los dibujos, con referencia a los dibujos adjuntos, en donde:

[0008] Figura 1 ilustra un sistema de nano-aditivo de acuerdo con la invención;

69 30 20

[0009] Figuras 2a y b (imágenes FESEM - ilustran una distribución esférica fina y pura de nano- C_2S ($2CaO \bullet SiO_2$), y Figura 2c es una imagen HR-TEM de las nanopartículas más pequeñas de este sistema;

[0010] Figuras 2d, y 2e (imágenes FESEM) ilustran una distribución esférica fina y pura de nano- C_3S ($3CaO \bullet SiO_2$), y Figura 2f es una imagen HR-TEM de las nanopartículas más pequeñas de este sistema;

[0011] Figura 2g (imagen FESEM) ilustra la distribución esférica fina y pura de nano- SiO_2 , y Figura 2h es una imagen HR-TEM de las nanopartículas más pequeñas de este sistema;

[0012] Figuras 2i, j ilustran un análisis FESEM del comportamiento de la hidratación resultante de C_2S y C_3S , respectivamente, de acuerdo con la invención;

[0013] Figura 2k (imagen HR-TEM) ilustra la distribución de nanofase en las partículas nanoestructuradas de SiO_2 - CaO - Al_2O_3 , de acuerdo con la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0014] La invención se refiere a un nano-aditivo que es particularmente útil en mezclas de cemento, especialmente mezclas de cemento que van a emplearse para la terminación o demás operaciones de pozos de hidrocarburos.

[0015] El aditivo puede ser útil en cualquier tipo de cemento, y sirve para llenar áreas intersticiales y otras áreas de porosidad estructural elevada en el cemento, reduciendo en esa forma la permeabilidad del cemento y mejorando las resistencias y demás propiedades deseables del cemento, una

70 32
51

vez concluida la cementación. En la estructura final del cemento, las nanopartículas del aditivo se distribuyen a través de las partículas nanoestructuradas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ para ayudar a producir las características deseadas en la estructura del cemento.

[0016] El aditivo de la presente invención comprende partículas de un sistema ternario de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. De estos materiales, el SiO_2 se abreviará frecuentemente por S, como se emplea en esta solicitud, el CaO se abreviará frecuentemente por C, como se emplea en esta solicitud y el Al_2O_3 se abreviará frecuentemente por A, como se emplea en esta solicitud. En consecuencia, C_2S se refiere a silicato dicálcico, o $2\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$ y, análogamente. C_3S se refiere a silicato tricálcico o $3\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$. Mezcladas con este sistema ternario se encuentran partículas nano-dimensionadas, seleccionadas del grupo conformado por nano- SiO_2 , nano- C_2S , nano- C_3S , nano- Al_2O_3 y nano-fósforo/calcio. Idealmente, el aditivo de la presente invención incluye cada uno de estos componentes mezclado con el sistema ternario. Además, las partículas mismas del sistema ternario pueden ser también preferiblemente partículas nano-dimensionadas y pueden ser nanoestructuradas o no nanoestructuradas.

[0017] Tal como se emplea en esta solicitud, se considera que una partícula nano-dimensionada es cualquier partícula de 999 nm de tamaño o más pequeña. Además, tamaños específicos preferidos de estas partículas son los siguientes. El tamaño de partícula del aditivo, es decir, partículas de SiO_2 , $2\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , y P-Ca, es preferiblemente menor de 100 nm. Las partículas del sistema ternario de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ son preferiblemente más pequeñas que 900 nm. Preferiblemente, el tamaño de partícula del aditivo es menor que el tamaño de partícula del sistema ternario.

71374

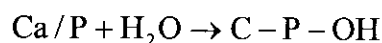
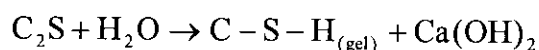
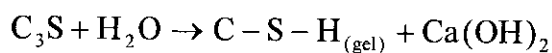
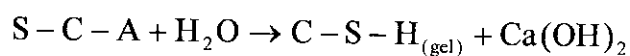
[0018] Figura 1 muestra un sistema de aditivo de acuerdo con la presente invención, con las partículas del sistema ternario, mostradas en Figura 1 como S-C-A, y partículas nano-dimensionadas de nano-SiO₂, nano-C₂S, nano-C₃S, nano-Al₂O₃ y nano-fósforo/calcio. Un aditivo tal como se ilustra en Figura 1 exhibe excelente energía superficial y, por lo tanto, desarrolla conglomerados que contienen las nano-partículas en forma de núcleos. Este tipo de conglomeración ayuda a que el aditivo exhiba características beneficiosas en la matriz cementante resultante. Además, durante las operaciones de cementación, el aditivo ayuda al cemento a desarrollar un estado de gel C-S-H deseable durante la hidratación. La hidratación del material S-C-A nano-dimensionado produce el gel C-S-H, así como una cierta cantidad de hidróxido de calcio, Ca(OH)₂, que actuará directamente con el nano-SiO₂ para producir un gel C-S-H adicional. La hidratación del nano-C₂S y el nano-C₃S produce un gel C-S-H adicional. El nano-Al₂O₃ puede reaccionar además con el hidróxido de calcio, Ca(OH)₂, para producir un gel C-A-H y también un gel C-A-S-H, cuando la reacción se realiza conjuntamente con partículas de nano-SiO₂. Adicionalmente, el nano-fósforo/calcio y sus reacciones químicas impartirán una elevada resistencia química en el sistema cementante de la matriz. La interacción de la química simultánea entre todos los nano-componentes produce un aumento directo en las propiedades mecánicas, térmicas y químicas del cuerpo sólido final.

[0019] Como se expone anteriormente, este aumento en las propiedades mecánicas, térmicas y químicas es particularmente útil en resolver problemas con sistemas cementantes de pozos de gas y petróleo con bajas propiedades mecánicas, sistemas de migración de fluidos y gases, sistemas que están sometidos a ataque de gases agrios, y similares.

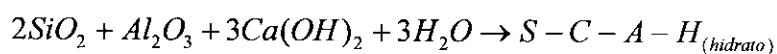
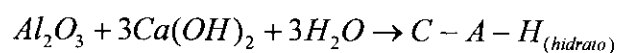
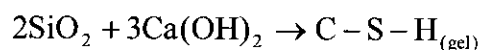
[0020] Cuando se usan para formar un sistema cementante, el aditivo de cemento se mezcla con el cemento, y ocurren las siguientes reacciones

9234

Reacciones del nanomaterial cementoso:



Reacciones de nanomaterial pucelánico:



[0021] Además de las anteriores, pueden ocurrir también posibles reacciones químicas entre el nano-fósforo/calcio y el nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ y/o Ca(OH)₂, y esto puede aumentar igualmente las propiedades mecánicas y químicas de la estructura resultante. Por consiguiente, el nano-aditivo de la presente invención produce cinética de reacción simultánea controlada, reacciones interfaciales, transformaciones de fase *in-situ* y desarrollo de micro-estructuras, que son claves para lograr los objetivos de la presente invención.

[0022] Las nano-partículas del aditivo pueden ser esféricas, elipsoides, o de forma de lámina, o pueden ser de forma irregular, y pueden también incluir nano-partículas cerámicas dispersas en él. Tal como se expone anteriormente, estas nano-partículas tienen preferiblemente un tamaño de partícula de entre alrededor de 1 y 100 nm.

73-38
79

[0023] De acuerdo con la invención, el nano-aditivo puede prepararse usando un procedimiento de sol-gel. Éste puede usarse para generar las diferentes nano-partículas deseadas, preferiblemente de manera separada. El método de preparación puede iniciarse por el mezclado controlado de los precursores, por ejemplo, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y tetraetilortosilicato (TEOS). Este mezclado se lleva a cabo bajo parámetros controlados, tales como temperatura y pH. Preferiblemente, la temperatura y el pH se limitan a una temperatura de 80°C y un pH de 1-7. La relación de los diferentes componentes puede seleccionarse de tal modo que se produzcan los componentes deseados, por ejemplo, C_2S , C_3S y similares.

[0024] Las nano-partículas se obtienen usando un sistema surfactante de nano-confinamiento definido, que se consigue cuando los sistemas alcanzan su concentración micelar crítica (CMC) para cada surfactante específico, y el sistema se trata entonces térmicamente a una temperatura deseada para producir las fases cristalinas deseadas. Las fases cristalinas pueden mezclarse entonces íntimamente con cualquier cemento deseable, y proporcionarán los beneficios ya mencionados durante la hidratación y curado definitivo de la estructura cementosa. Específicamente, las nano-partículas llenarán los espacios intersticiales y otras áreas de porosidad elevada en el cemento, y producirán una estructura mucho menos permeable.

[0025] Tal como ya se mencionó, se prefiere que cada componente del nano-aditivo se sintetice separadamente. Una vez sintetizado cada componente, puede acoplarse en un disolvente común, por ejemplo, un sistema acuoso, el cual será preferiblemente compatible con el sistema cementoso. La relación estequiométrica entre cada componente del nano-aditivo puede calcularse ventajosamente basándose en las necesidades del sistema final. Siguiendo este proceso, los componentes del aditivo pueden producirse separadamente, combinarse en un disolvente común, y mezclarse con cemento del sistema cementoso final, según se desee. Luego de este

24/06/2018

adición, pueden agregarse asimismo los componentes de cualquier otro tipo del sistema cementante.

[0026] La cantidad de nano-aditivo a utilizarse depende de las condiciones de curado (temperatura, presión, etc.) y de la interacción con otros componentes en el sistema cementoso, que puedan estar presentes para otras condiciones por controlar. Por ejemplo, si el sistema cementante es más de 50% de cemento, puede ser deseable utilizar el nano-aditivo de acuerdo con la presente invención en una cantidad entre alrededor de 0.1 y alrededor de 5% en peso del cemento. Por otro lado, si el sistema cementante final tiene que ser un sistema cementante similar a una formulación de hormigón, la cantidad de nano-aditivo a usarse puede estar preferiblemente entre alrededor de 1 y alrededor de 20% en peso del sistema cementante.

[0027] Los siguientes ejemplos demuestran la síntesis de los diferentes componentes del aditivo de la presente invención. Ejemplo 1 – Preparación de fases nano- C_3S y nano- C_2S altamente reactivas.

[0028] Se prepararon muestras empleando un procedimiento sol-gel modificado por surfactante. Siguiendo este procedimiento, se realizó un mezclado suficiente y controlado de precursores puros. Estos precursores fueron, en este ejemplo, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, y tetraetilortosilicato (TEOS). Estos componentes se mezclaron bajo temperatura ambiente controlada y pH entre 3-6. La relación molar $CaO:SiO_2$ en la mezcla de partida se fijó en 2:1 para una muestra y en 3:1 para otra muestra, con el fin de obtener C_2S y C_3S respectivamente. Se obtuvieron nano-partículas usando un sistema surfactante combinado, y las fases cristalinas finales de nano- C_3S y nano- C_2S se consiguieron siguiendo un tratamiento térmico a $900^\circ C$ y $1400^\circ C$ respectivamente.

75 39/76

[0029] El producto muestra una distribución esférica fina y pura de nano- C_2S , como se ilustra en Figuras 2a, b y c, y nano- C_3S , como se ilustra en Figuras 2d, e y f. Estas partículas tienen un tamaño de partícula entre 10-200 nm, y éstas pueden compararse con nano- SiO_2 sintetizado por un procedimiento similar e ilustrado en Figuras 2g, h. Estas partículas tienen un tamaño de partícula de menos de 100 nm.

[0030] Las partículas, sintetizadas como se describe anteriormente, se expusieron a radiación de rayos X (XRD) usando un $K\alpha$ de cobre (λ equivale a 15,418 Å) con un filtro monocromático de grafito para identificar las micro-estructuras. Se realizó una Microscopía Electrónica de Campo de Emisión mediante Barrido (FESEM) usando equipo JEOL JSM-7401F, aparte de una caracterización para cada nanosistema mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM) empleando un JEOL 2010. El comportamiento de hidratación de las muestras de silicato bi- y tricálcico, con agua atmosférica a temperatura ambiente, se observó mediante el procedimiento FESEM y los resultados se muestran en Figuras 2i y j. La preparación de estas muestras para el análisis FESEM incluyó una rápida extracción de las nano-partículas del vaso de pico y el recubrimiento con películas finas de oro-paladio, usando un sistema convencional de pulverización catódica, con una rápida introducción posterior en una cámara de vacío.

[0031] Lo anterior demuestra que las nano-partículas de la presente invención pueden producirse siguiendo los procesos discutidos, y que las estructuras resultantes son particularmente útiles en mejorar las propiedades de una estructura cementosa.

[0032] Esta descripción detallada presenta ejemplos específicos de materiales de acuerdo con la presente invención, y tiene como finalidad ser ilustrativa de las características de la presente invención, sin ser restrictiva

por naturaleza. En consecuencia, se considera que el ámbito de la presente invención incluye todas las incorporaciones en el lenguaje expuesto de las reivindicaciones anexas, y los equivalentes de las mismas.

77-39
28

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un aditivo de cemento, que comprende partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y por lo menos un aditivo seleccionado del grupo conformado por partículas nano-dimensionadas de SiO_2 , $2\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , P-Ca y combinaciones de los mismos.
2. El aditivo de cemento de la reivindicación 1, en donde el aditivo comprende partículas nano-dimensionadas de cada uno de los citados SiO_2 , $2\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, Al_2O_3 y P-Ca.
3. El aditivo de cemento de la reivindicación 1, en donde las partículas nano-dimensionadas tienen una forma seleccionada del grupo conformado por una forma esférica, elipsoide, laminar, una forma irregular y combinaciones de las mismas.
4. El aditivo de cemento de la reivindicación 1, en donde las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ son partículas de material nanoestructurado.
5. El aditivo de cemento de la reivindicación 1, en donde las partículas y el aditivo están presentes en una mezcla sustancialmente homogénea.
6. Un producto de cemento, que comprende partículas de cemento y el aditivo de cemento de la reivindicación 1.
7. El producto de cemento de la reivindicación 6, en donde las partículas de cemento forman una matriz cementante que tiene espacios intersticiales y porosidad, y en donde el aditivo de cemento ocupa los espacios intersticiales y la porosidad.

78 40
79

8. Un método para elaborar el aditivo de cemento de la reivindicación 1, que comprende los pasos de:

sintetizar separadamente cada una de las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas; o

los precursores de las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas

tratar térmicamente los precursores para obtener las partículas y las partículas nano-dimensionadas.

combinar las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas en un disolvente común para proveer una mezcla sustancialmente homogénea de las partículas y las partículas nano-dimensionadas.

mezclar las partículas de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y las partículas nano-dimensionadas bajo temperatura controlada y pH para formar un sistema surfactante continuo, que contiene las partículas y las partículas nano-dimensionadas; y

31 4/2

EXTRACTO

Un aditivo de cemento, que comprende partículas nanoestructuradas, o no, de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ y por lo menos un aditivo seleccionado del grupo conformado por partículas nano-dimensionadas de SiO_2 , $2\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\bullet\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , P-Ca y/o combinaciones de los mismos.

108951 43
80-1

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: *United States of America*

This public document

2. has been signed by *T. Lawrence*

3. acting in the capacity of *Certifying Officer*

4. bears the seal/stamp of *U. S. Patent and Trademark Office*

Certified

5. at Washington, D.C.

6. the *fourteenth of January, 2009*

7. by *Assistant Authentication Officer, United States Department of State*

8. No. *09010741-1*

9. Seal/Stamp.

10. Signature:

Fernesia T. Crawford

Fernesia T. Crawford

49
81

A 1734550



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

December 31, 2008

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED IS A TRUE COPY FROM THE
RECORDS OF THIS OFFICE OF A DOCUMENT RECORDED ON
NOVEMBER 6, 2008.

By Authority of the
Under Secretary of Commerce for Intellectual Property
and Director of the United States Patent and Trademark Office

T. LAWRENCE
Certifying Officer



824822

PATENT ASSIGNMENT

Electronic Version v1.1

Stylesheet Version v1.1

SUBMISSION TYPE:

NEW ASSIGNMENT

NATURE OF CONVEYANCE:

ASSIGNMENT

CONVEYING PARTY DATA

Name	Execution Date
Yibrán Argenis Perera Mercado	09/25/2008
Johanna Carolina Cano Ramirez	09/26/2008
Adriana Carolina Hurtado Acevedo	09/26/2008
Susana Isabel Martinez Mendez	09/26/2008

RECEIVING PARTY DATA

Name:	Intevep, S.A.
Street Address:	Apartado 76343
City:	Caracas
State/Country:	VENEZUELA
Postal Code:	1070A

PROPERTY NUMBERS Total: 1

Property Type	Number
Application Number:	12234920

CORRESPONDENCE DATA

Fax Number: (203)865-0297

Correspondence will be sent via US Mail when the fax attempt is unsuccessful.

Email: alicia@bachlap.com

Correspondent Name: George A. Coury

Address Line 1: 900 Chapel Street

Address Line 2: Suite 1201

Address Line 4: New Haven, CONNECTICUT 06510-2802

ATTORNEY DOCKET NUMBER:

08-316

NAME OF SUBMITTER:

George A. Coury

Total Attachments: 2

source=08-316_Assignment#page1.tif

500696720

PATENT
REEL: 021793 FRAME: 0604

CH \$40.00 12234920

83 4/6
94

source=08-316_Assignment#page2.tif

PATENT
REEL: 021793 FRAME: 0605

84 49 85

ASSIGNMENT

WHEREAS, WE, Yibran Argenis Perera Mercado of Urb. Las Minas, Av. Los Andes, Resd. Doral, Piso 4, Apto. 41. San Antonio de los Altos, Edo. Miranda, Venezuela, Johanna Carolina Cano Ramirez of Urb. Quenda, Edf. Belloral, Piso 7, Apto. 7-C. Los Teques, Edo. Miranda, Venezuela, Adriana Carolina Hurtado Acevedo of Urb. Los Chaguaramos, Av. las Ciencias con calle Codazzi, Qta. Monte Azul, Piso 2, Apto. 14. Caracas, Venezuela and Susana Isabel Martínez Méndez of Sector el Tambor, la Ponderosa, Res. Las Flores, Torre Gardenia, Piso 2, Apto. 23. Los Teques, Edo. Miranda, Venezuela, have invented certain improvements in a NANO-ADDITIVE FOR HYDROCARBON WELL CEMENTING OPERATIONS, identified as Attorney Docket No. 08-316, and described in a patent application executed by the undersigned on the dates set after the signatures hereto, being owners of all right, title and interest in and to said application and in and to any invention described therein, free from all prior assignments, agreements, licenses, mortgages, or other encumbrances whatsoever, and having full right to convey the entire interest both legal and equitable herein assigned; and

WHEREAS, Intevep, S.A., of Apartado 76343, Caracas 1070A, VENEZUELA, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said invention or inventions and any and all patents to be obtained therefor;

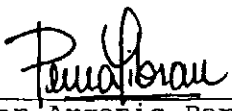
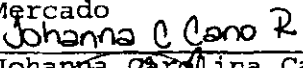
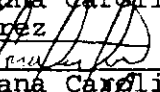
NOW, THEREFORE, in consideration of One Dollar (\$1.00) each and other good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged by the undersigned, the undersigned do hereby sell, assign, transfer and set over unto said assignee, its successors and assigns, the entire right, title and interest in and to said invention or inventions, as described in the aforesaid application, in any form or embodiment thereof, and in and to the aforesaid application; and in and to any application filed in any foreign country based thereon, including the right to file said foreign applications under the provisions of the International Convention; also the entire right, title and interest in and to any and all patents or reissues or extensions thereof to be obtained in this or any foreign country upon said

85 48
JL

invention or inventions and any divisional, continuation, continuation-in-part or substitute applications which may be filed upon said invention or inventions in this or any foreign country; and the undersigned hereby authorizes and requests the issuing authority to issue any and all patents on said application or applications to said assignee or its successors and assigns.

The undersigned further agree, without any further payment or compensation by said assignee or its successors and assigns, to communicate to said assignee, its representatives or agents or its successors and assigns, any facts relating to said invention or inventions including evidence for interference purposes or for other legal proceedings whenever requested; testify in any interference or other legal proceedings, whenever requested; execute and deliver, on request, all lawful papers required to make any of the foregoing provisions effective; and generally do everything possible to aid said assignee, its successors or assigns and nominees to obtain and enforce proper patent protection for said invention or inventions in this or any foreign country.

IN TESTIMONY WHEREOF, the undersigned have-hereunto set their hand and seal on the date after their signature.

(L.S.)	<u></u>	<u>09/25/2008</u>
	Yibrán Argenís Perera Mercado	Date
(L.S.)	<u></u>	<u>09/26/2008</u>
	Johanna Carolina Cano Ramírez	Date
(L.S.)	<u></u>	<u>09/26/2008</u>
	Adriana Carolina Hurtado Acevedo	Date
(L.S.)	<u></u>	<u>09/26/2008</u>
	Susana Isabel Martínez Méndez	Date

86 582

TRADUCCION AL ESPAÑOL del Documento de Cesión a **INTEVEP, S.A.**
firmado por los cedentes y el cesionario.

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por T. Lawrence
3. actuando en capacidad de Funcionario que Certifica
4. lleva el sello/timbre de la Oficina de Marcas y Patentes de E.U.

Certificado

5. en Washington D.C.
6. el catorce de enero de 2009
7. por el Funcionario de autenticación, Departamento de Estado de Estados Unidos
8. No. 09010741-1
9. Sello/timbre

10. Firma

(Firma)

Fernesia T. Crawford

[sello]

87 59 28

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
A TODO AQUEL QUE PUEDA LLEGARLE LA PRESENTE:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE ESTADOS UNIDOS
Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos

Diciembre 31 de 2008

ESTE ES PARA CERTIFICAR QUE EL ANEXO ES UNA COPIA VERDADERA
DE LOS ARCHIVOS DE ESTA OFICINA DE UN DOCUMENTO ARCHIVADO
EL 6 DE NOVIEMBRE DE 2008.

Por autoridad del
Subsecretario de Comercio para la Propiedad Intelectual
y Director de la Oficina de Marcas y Patente de Estados Unidos

T. LAWRENCE
Funcionario que Certifica

Hay un sello que dice:

Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos
Departamento de Comercio

88 82 89

CESIÓN DE PATENTE

Versión electrónica v1.1

Versión de la hoja v1.1

TIPO DE PRESENTACIÓN:	CESIÓN NUEVA										
NATURALEZA DEL ACUERDO:	CESIÓN										
DATOS DE LA PARTE CEDENTE:											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Nombre</th> <th style="width: 50%;">Fecha de ejecución</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Yibran Argenis Pereira Mercado</td> <td>25/09/2008</td> </tr> <tr> <td>Johanna Carolina Cano Ramírez</td> <td>26/09/2008</td> </tr> <tr> <td>Adriana Carolina Hurtado Acevedo</td> <td>26/09/2008</td> </tr> <tr> <td>Susana Isabel Martínez Méndez</td> <td>26/09/2008</td> </tr> </tbody> </table>		Nombre	Fecha de ejecución	Yibran Argenis Pereira Mercado	25/09/2008	Johanna Carolina Cano Ramírez	26/09/2008	Adriana Carolina Hurtado Acevedo	26/09/2008	Susana Isabel Martínez Méndez	26/09/2008
Nombre	Fecha de ejecución										
Yibran Argenis Pereira Mercado	25/09/2008										
Johanna Carolina Cano Ramírez	26/09/2008										
Adriana Carolina Hurtado Acevedo	26/09/2008										
Susana Isabel Martínez Méndez	26/09/2008										
DATOS DE LA PARTE QUE RECIBE											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">Nombre:</td> <td>Intevep S.A.</td> </tr> <tr> <td>Dirección:</td> <td>Apartado 76343</td> </tr> <tr> <td>Ciudad:</td> <td>Caracas</td> </tr> <tr> <td>Estado/País:</td> <td>VENEZUELA</td> </tr> <tr> <td>Código Postal:</td> <td>1070A</td> </tr> </table>		Nombre:	Intevep S.A.	Dirección:	Apartado 76343	Ciudad:	Caracas	Estado/País:	VENEZUELA	Código Postal:	1070A
Nombre:	Intevep S.A.										
Dirección:	Apartado 76343										
Ciudad:	Caracas										
Estado/País:	VENEZUELA										
Código Postal:	1070A										
NUMEROS DEL PROPIETARIO Total: 1											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 40%;">Tipo de Propiedad</th> <th style="width: 60%;">Número</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Número de solicitud</td> <td>12234920</td> </tr> </tbody> </table>		Tipo de Propiedad	Número	Número de solicitud	12234920						
Tipo de Propiedad	Número										
Número de solicitud	12234920										
DATOS DE CORRESPONDENCIA											
NUMERO DE FAX: (203) 865-0297 <i>La correspondencia se enviará por Correo de Estados Unidos cuando los intentos de hacerlo por fax no sean exitosos.</i> Email: alicia@bachlap.com Nombre de destinatario: George A. Coury Dirección línea 1: 900 Chapel Street Dirección Línea 2: Suite 1201 Dirección Línea 4: New Haven, CONNECTICUT 06510-2802											
NUMERO DE EXPEDIENTE DEL ABOGADO:	08-316										
NOMBRE DEL REMITENTE:	George A. Coury										
Anexos totales: 2 Fuente=08-316_Cesión#página1.tif Fuente=08-316_Cesión#página2.tif											

8958
90

CESIÓN

CONSIDERANDO QUE NOSOTROS, Yibrán Argenis Perera, de urb. Las Minas, Av. Los Andes, Resd. Doral, Piso 4, Apto. 41. San Antonio de Los Altos, Edo. Miranda, Venezuela, Johanna Carolina Cano Ramírez, de urb. Quenda, Edf. Belloral, Piso 7, Apto. 7-C, Los Terques, Edo. Miranda, Venezuela, Adriana Carolina Hurtado Acevedo, de Urb. Los Chaguaramos, Av. Las Ciencias con calle Codazzi, Qta. Monte Azul, Piso 2, Apto. 14, Caracas, Venezuela, y Susana Isabel Martínez Méndez, de Sector El Tambor, La Ponderosa, Res. Las Flores, Torre Gardenia, Piso 2, Apto. 23, Los Teques, Edo. Miranda, Venezuela, hemos inventado ciertas mejoras en un NANO-ADITIVO PARA OPERACIONES DE CEMENTACIÓN DE POZOS DE HIDROCARBUROS, indentificada como Expediente de Abogado No. 08-316, y descritas en una solicitud de patente ejecutada por los abajo firmantes en las fechas establecidas debajo de las firmas, siendo dueños del completo derecho, título e interés en y para dicha solicitud y en y para la invención allí descrita, libre de cualquier previa cesión, acuerdo, licencia, hipoteca, u otros procesos, y teniendo el completo derecho para transmitir el completo derecho tanto legal como equitativo aquí cedido; y

CONSIDERANDO QUE, INTEVEP, S.A., Apartado 76343, Caracas 1070A, del País de Venezuela (cesionario) está deseosa de adquirir el completo derecho, título e interés en y para dicha invención o invenciones y cualquiera y todas las patentes a ser obtenidas en adelante;

AHORA, POR LO TANTO, en consideración de Un Dólar (\$1.00) y otra buena y valiosa consideración, recibo del cual se reconoce en la presente por parte del abajo firmante, el abajo firmante por la presente vende, cede, transfiere y entrega a dicho cesionario, sus sucesores y cesionarios, el completo derecho, título e interés en y para dicha invención o invenciones, como se describe en la solicitud mencionada, en cualquier forma o modalidad de la misma, y en y para la solicitud mencionada; y en y para cualquier solicitud presentada en cualquier país extranjero basada en la misma, incluyendo el derecho a presentar dichas solicitudes extranjeras bajo las provisiones de la Convención Internacional; también el completo derecho, título e interés en y para cualquiera y todas las patentes o reexpediciones o extensiones de la misma a ser obtenidas en este o cualquier país extranjero sobre dicha invención o invenciones y cualquier solicitud divisional, de continuación, continuación parcial o sustituta que se pueda presentar sobre dicha invención o invenciones en este o cualquier país extranjero; y el abajo firmante por la presente autoriza y solicita a la autoridad designada a otorgar cualquiera y todas las patentes sobre dicha solicitud o solicitudes a dicho cesionario o sus sucesores y cesionarios.

El abajo firmante además acuerda, sin pago o compensación adicional alguna por parte de dicho cesionario o sus sucesores y cesionarios, a comunicarle a dicho cesionario, cualquier hecho relacionado con dicha invención o invenciones incluyendo evidencia para objeto de interferencias o para otros procesos cuando se le solicite; testificará en cualquier interferencia o procedimiento legal, cuando se le solicite; ejecutará y enviará, cuando se le solicite, todos los documentos legales que se requieren para llevar a cabo cualquiera de las provisiones anteriores; y en general hará todo lo posible para ayudar a dicho cesionario, sus sucesores o cesionarios y nominados a obtener y hacer cumplir una protección de patente apropiada para dicha invención o invenciones en este y cualquier país extranjero.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, el abajo firmante ha puesto su firma y sello en la fecha después de la firma.

(L.S.)	<u>(firma)</u>	<u>25/09/ 2008</u>
	Yibrán Argenis Perera	Fecha

(L.S.)	<u>(firma)</u>	<u>26/09/2008</u>
	Johanna Carolina Cano Ramírez	Fecha

((L.S.))	<u>(firma)</u>	<u>26/09/2008</u>
	Adriana Hurtado Hurtado Acevedo	Fecha

(L.S.)	<u>(firma)</u>	<u>26/09/2008</u>
	Susana Isabel Martínez Méndez	Fecha



91
90

Folio 81

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO
Apoderado(a) y/o Representante de
INTEVEP S.A

REFERENCIA	Radicación No. 08 118052
	Trámite 2
	Evento 1
	Actuación 416
	Oficio No. 9447
	Folios 1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Siendo manifestación expresa del interesado de efectuar la publicación "inmediato", está se realizará en la próxima gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, 09 DIC. 2009

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

adpa10