

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-056582- -00000-0000

Fecha: 2009-06-02 12:22:10 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

FORMULARIO ÚNICO DE S PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I

☒

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: SCHLUMBERGER TECHNOLOGY
B.V.

Dirección: Parkstraat 83-89

Nacionalidad o domicilio: La Haya, Holanda

Lugar de Constitución: Holanda

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número Cual

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 74 60 Fax: 285 92 67

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐
Cual

Número 17.017.671 de TP 2.978 del C.S.J.
Bogotá

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Michael J. Fuller

Dirección 5510 S. Rice Avenue # 437

Nacionalidad o Domicilio: Houston, Texas, E.U.A.

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/IB2007/054596

Fecha: Noviembre 12, 2007

Publicación Internacional No. WO 2008/068657 A3

Fecha: Junio 12, 2008

6

Título (54) MÉTODO PARA TRATAR UN LECHO SEDIMENTARIO SUBTERRÁNEO

7

Clasificación Internacional (51) C09K 8/52; C09K 8/74; C09K 8/72

8

Prioridad

Si

☒

No

☐

(33) País de origen

E.U.A.

(32) Fecha

Diciembre 6, 2006

(31) Número de Solicitud

11/567,604

9

Comprobante de pago N°:

40088

Fecha:

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

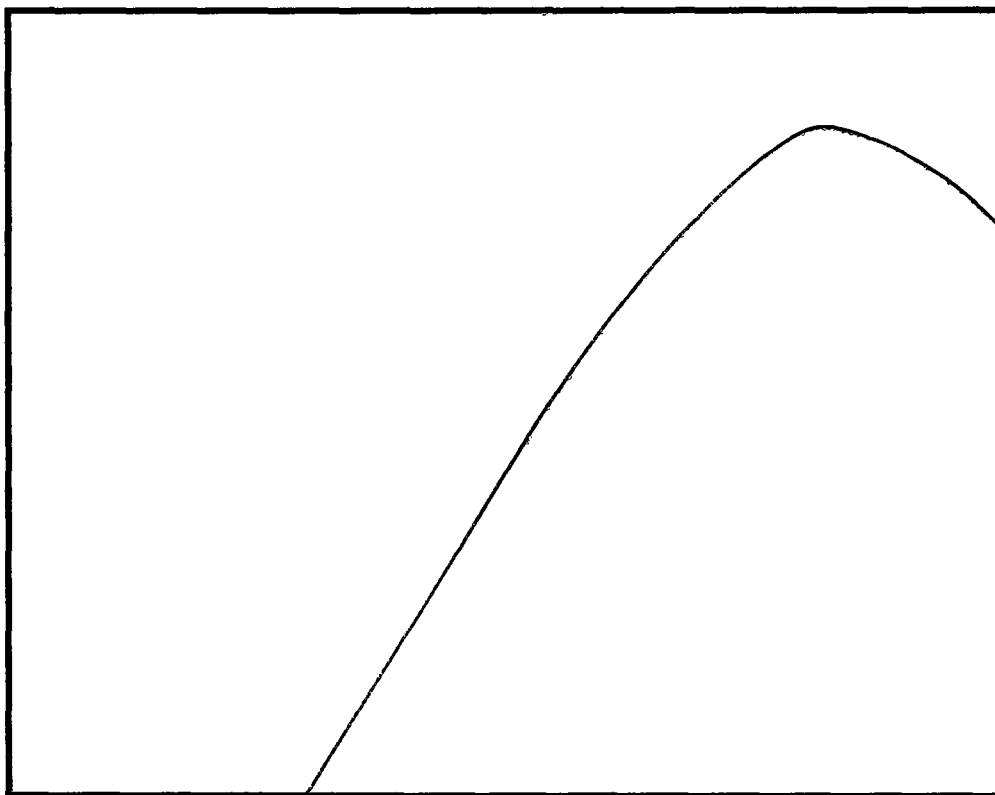
10

ANEXOS

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

11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: GERMAN CASTILLO GRAU

FIRMA:

C.C. 17.047.671
de BogotáT.P. 2.978
del C.S.J.

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 40,088
FECHA : JUNIO 2 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-056582- -00000-0000

Fecha: 2009-06-02 12:22:10 Dep 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	76845	02/06/2009	13,182,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
	TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

**EXTRACTO PARA LA PUBLICACION
SOLICITUD DE PATENTE PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

.(21) No. SOLICITUD	.(51) INT.CL: C09K 8/52; C09K 8/74; C09K 8/72
.(22) FECHA DE PRESENTACION	.(71) SOLICITANTE:
.(30) PRIORIDAD	SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.
.(31) No. DE SOLICITUD 11/567,604	.(72) INVENTOR(ES):
.(32) FECHA DE PRESENTACION Diciembre 6, 2006	Michael J. Fuller
.(33) PAIS E.U.A.	.(74) APODERADO:
	GERMAN CASTILLO GRAU

.(54) TITULO: MÉTODO PARA TRATAR UN LECHO SEDIMENTARIO SUBTERRÁNEO

.(57) RESUMEN

La presente invención se relaciona con el mejoramiento de la producción de fluidos de pozos que penetran en lechos sedimentarios subterráneos y, en particular, en métodos de acidificación para lechos sedimentarios subterráneos compuestos predominantemente de material silíceo. En un aspecto, algunas modalidades de la invención son métodos de tratamiento destinados a aumentar la permeabilidad, en donde los métodos incluyen inyectar una mezcla ácida acuosa formada combinando un líquido acuoso, una fuente de flúor y una cantidad efectiva de un ácido alcanosulfónico para ajustar el pH del fluido hasta cerca de 3 o menos, en donde el grupo alcano del ácido alcanosulfónico puede ser un residuo alquílico no ramificado, ramificado o cíclico. En algunas modalidades, el pH es menor o igual a cerca de 2,7. Además, en algunos casos puede que no se añada ácido fluorhídrico al fluido como fuente de flúor, como en el caso de un fluido libre de HF; y, en algunos casos, no se añade ácido clorhídrico al fluido para ajustar el pH.



CONSULADO DE COLOMBIA

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

CERTIFICA:

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

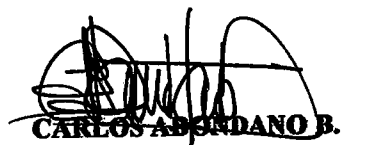
Que la Compañía **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.** es una Sociedad constituida de acuerdo con las leyes de los Países Bajos, cumple su objeto conforme a las mismas y se halla registrada en la Cámara de Comercio y Fábricas de La Haya, Haaglanden, bajo el número **27101455**;

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

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

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

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


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



FOR PATENTS AND TRADE MARKS IN

COLOMBIA

PODER GENERAL

GENERAL POWER OF ATTORNEY

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

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

1 Applicant's name

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

domiciled in (2) **PARKSTRAAT 83-89**

2 Applicant's Address

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

2514 V.G. THE HAGUE

THE NETHERLANDS

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

Leave blank

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

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

Date

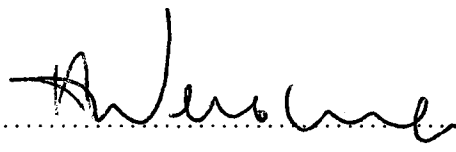
5 Applicant's signature

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

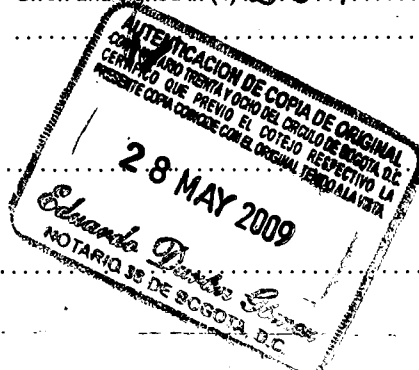
La firma del solicitante debe ser atestada por un Notario Público por medio de la DECLARACION NOTARIAL: en la "(Individual)", cuando el firmante es una persona natural; y en la de "(Sociedades)", cuando es una persona jurídica. La firma del notario deberá ser legalizada por el Consulado Colombiano.

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

Given and signed in (4) **2 OCTOBER 2000**

(5) 

Corporate Seal to be affixed



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



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

Handwritten signature 9 OKT. 2000



Gezien voor legalisatie van de handtekening
van dhr/mw *fna de Raad*

's-Gravenhage,

10 OKT 2000

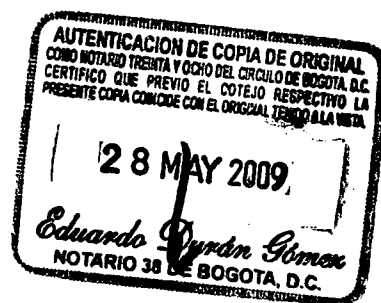
Gezien voor legalisatie van de handtekening
van mr. A.H. van Delden
President van de Arrondissementsrechtbank te Den Haag
's-Gravenhage
De Minister van Justitie,
namens de minister,
hoofd van de directie Bedrijfsvoering en Ondersteuning
Bestuursdepartement,
voor deze,

10 OKT. 2000



De Minister van
Buitenlandse Zaken
voor deze,

Handwritten signature
mw I.S. Userinkhuijsen



Handwritten marks: a large 'f' and a smaller '8'.

CORNELIO NIEMAN TRADUCTOR OFICIAL RESOLUCION 5455, NOV5,82

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

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

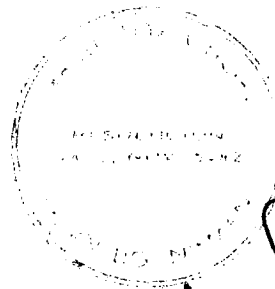
Visto para legalización de mr. A.H. van Delden
Presidente de la Corte del Distrito La Haya
El Ministro de Justicia, en nombre del Ministro,
Jefe de la dirección Manejo y Apoyo
Departamento Administrativo
para el, firma y sello 10 oct 2000

Visto para legalización de la firma de PNA de Raad
La Haya 10 oct 2000
El Ministro de Relaciones Exteriores para el,
firma Sra I.S. IJserinkhuijsen
fl 20,=
Lleva Certificación Consul de Colombia en La Haya Holanda
de fecha 27 Octubre 2000 firmado por Carlos ABONDANO B
con no. 263 sello seco
Lleva sello Ministerio de Relaciones Exteriores, Jefe
Legalizaciones, Bogotá de fecha 2000 NOV 9 con no. 468464
firmado

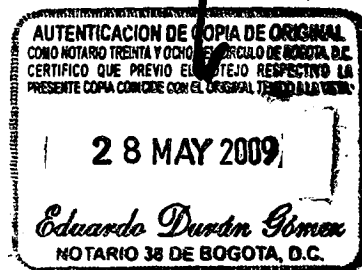
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2001 MAY -8 A 11:19
JEF DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

132579
Cornelio Nieman
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS



Handwritten signature: Ophelia



A
9

MÉTODO PARA TRATAR UN LECHO SEDIMENTARIO SUBTERRÁNEO

Campo técnico de la invención

[001] La presente invención se relaciona con el mejoramiento de la producción de fluidos de pozos que penetran lechos sedimentarios subterráneos. Más particularmente, la invención se relaciona con métodos de acidificación como los que se aplican en lechos sedimentarios subterráneos compuestos por material silíceo.

Antecedentes de la invención

[002] Las declaraciones que aparecen en esta sección ofrecen simplemente información de antecedentes en relación con la presente revelación y puede que no constituyan parte del estado de la técnica.

[003] El flujo de fluidos a través de medios porosos como, por ejemplo, la producción de fluidos a partir de lechos sedimentarios subterráneos, puede estar regido por tres factores principales, a saber: la dimensión del trayecto del flujo, la permeabilidad del trayecto del flujo y la fuerza impulsora. A menudo es necesario estimular la producción de fluidos de un lecho sedimentario subterráneo cuando un pozo no está produciendo de forma satisfactoria. La falla de la producción suele deberse a que los trayectos para que los fluidos fluyan desde el lecho sedimentario hasta el pozo abierto son inadecuados o se encuentran dañados. Esto puede deberse a que el lecho sedimentario en sí mismo tiene una porosidad y/o una permeabilidad insuficientes o porque la porosidad y/o la permeabilidad se han visto disminuidas (dañadas) cerca del pozo abierto durante la perforación y/o terminación y/o producción.

[004] En yacimientos de arenisca la producción suele verse limitada bien sea por daños naturales o inducidos que taponan de forma parcial el espacio de los poros la matriz del lecho sedimentario en las proximidades del pozo abierto y por ende reducen la permeabilidad efectiva (capacidad de flujo) del lecho sedimentario. En esos casos se lleva a cabo un tratamiento de estimulación bien sea inyectando ácidos/sustancias químicas con el fin de eliminar la parte dañada del lecho sedimentario, a presiones que no superan el gradiente de fractura del lecho sedimentario (estimulación de la matriz), o bordeando el daño mediante un tratamiento de fractura con afianzamiento. Un tratamiento que se usa con frecuencia es la acidificación de la matriz.

[005] En la acidificación de la matriz, los fluidos de tratamiento típicos que se usan para disolver arcillas y otros minerales aluminosilicatos son formulaciones de "lodos ácidos", que en esencia son soluciones ácidas fuertes que contienen ácido fluorhídrico (HF). En la estimulación de la matriz de piedra arenisca, la maximización de la disolución de

aluminosilicatos al tiempo con la minimización de las reacciones de precipitación durante la etapa principal de tratamiento de fluido constituye un objetivo típico. La minimización de la precipitación limitará los daños potenciales de la integridad general del lecho sedimentario.

[006] No obstante, a altas temperaturas las reacciones de disolución en una matriz de piedra arenisca pueden ser tan rápidas que las reacciones de precipitación resultantes a menudo son incontrolables. Para solucionar este problema se comenzaron a usar mezclas de ácido orgánico/HF en la acidificación de la matriz para retardar la disolución de los aluminosilicatos. La menor velocidad de reacción de los ácidos orgánicos permite un mayor control de la cinética de la disolución (y la precipitación) a temperaturas más altas.

[007] El HF se puede generar en soluciones para acidificación de piedra arenisca bien sea mezclando soluciones concentradas de HF o añadiendo una fuente alternativa de HF como el fluoruro de amonio o el bifluoruro de amonio (ABF). Infortunadamente, la mayoría de los ácidos orgánicos que se emplean en los fluidos de acidificación de la matriz tienen valores de pH más altos cuando se mezclan solas con bifluoruro de amonio debido a los valores más altos del pKa de los ácidos orgánicos (comparados con los ácidos minerales fuertes). Esto plantea dos problemas potenciales con los ácidos orgánicos en las aplicaciones en la matriz. Primero, el fluoruro de aluminio y otros varios subproductos de la reacción se precipitan más rápidamente cuando el pH del fluido es más alto. Además, si el fluido tiene un pH más alto desde su preparación, el bifluoruro de amonio añadido a la solución puede no protonarse completamente a HF. Con el objeto de aminorar estos dos riesgos, se suele añadir un ácido mineral a estas mezclas. En la actualidad se añade ácido clorhídrico (HCl) a estas mezclas para mantener un pH bajo. Sin embargo, en algunos lugares puede haber limitaciones para la consecución o disponibilidad del HCl

[008] Con base en lo anterior, existe la necesidad de tratamientos de acidificación de piedra arenisca y composiciones hechas con base en ácidos diferentes de los ácidos minerales. Esta necesidad se ve satisfecha, por lo menos en parte, por la siguiente invención.

Resumen de la invención

[009] La presente invención se relaciona con el mejoramiento de la producción de fluidos de pozos que penetran en lechos sedimentarios subterráneos y, en particular, en métodos de acidificación para lechos sedimentarios subterráneos compuestos predominantemente de material silíceo. En un aspecto, algunas modalidades de la invención son métodos de tratamiento destinados a aumentar la permeabilidad, en donde

11

los métodos incluyen inyectar una mezcla ácida acuosa formada combinando un líquido acuoso, una fuente de flúor y una cantidad efectiva de un ácido alcanosulfónico para ajustar el pH del fluido hasta cerca de 3 o menos, en donde el grupo alcano del ácido alcanosulfónico puede ser un residuo alquílico no ramificado, ramificado o cíclico. En algunas modalidades, el pH es menor o igual a cerca de 2,7. Además, en algunos casos puede que no se añada ácido fluorhídrico al fluido como fuente de flúor, como en el caso de un fluido libre de HF; y, en algunos casos, no se añade ácido clorhídrico al fluido para ajustar el pH.

[0010] Otra modalidad de la invención incluye tratar un lecho sedimentario subterráneo penetrado por una perforación para aumentar la permeabilidad del lecho sedimentario, en donde el método involucra inyectar en el lecho sedimentario una cantidad de una mezcla ácida acuosa formada por la combinación de un líquido acuoso, bifluoruro de amonio y un ácido alcanosulfónico. En otra modalidad, el método se basa en inyectar en el lecho sedimentario una mezcla ácida acuosa formada por la combinación de un líquido acuoso, una fuente de flúor y ácido metanosulfónico.

[0011] Otras modalidades de la invención son composiciones que incluyen un líquido acuoso, una fuente de flúor y una cantidad efectiva de un ácido alcanosulfónico para ajustar el pH del fluido a cerca de 5 o menos. De preferencia el pH menor o igual a cerca de 4, más de preferencia menor o igual a 3 y todavía más de preferencia menor o igual a 2,7. En estas composiciones, el ácido fluorhídrico puede o no añadirse a la composición como fuente de flúor y el ácido clorhídrico puede o no añadirse al fluido para ajustar el pH. Se puede usar cualquier fuente adecuada de flúor, incluidos, pero sin limitaciones, HF, ácido fluobórico, bifluoruro de amonio, fluoruro de amonio y similares. Las composiciones también pueden incluir ácido bórico, o por lo menos un ácido orgánico, o cualquier combinación de los mismos. El ácido alcanosulfónico preferible es el ácido metanosulfónico.

[0012] En otro aspecto de la invención, una pre-enjuague de ácido que no contiene flúor se inyecta antes de la inyección en el lecho sedimentario de la mezcla ácida acuosa. La pre-enjuague se inyecta para remover sustancialmente los carbonatos presentes dentro de la mineralogía de la zona del lecho sedimentario que se va a tratar.

[0013] En otro aspecto de la invención, se inyecta un fluido viscosificado a base de ácido para crear una fractura dentro del lecho sedimentario, después de la inyección de la mezcla ácida acuosa; y en otra etapa opcional, se inyecta un fluido viscosificado después de la inyección del fluido viscosificado a base de ácido.

[0014] Como se discutió arriba, algunas fuentes preferidas de flúor que se añaden o forman en solución, incluyen, pero sin limitaciones, ácido fluobórico, bifluoruro de amonio se añade al fluido como la fuente de flúor, fluoruro de amonio y similares. En algunas modalidades el fluido además contiene ácido bórico, uno o más ácidos

orgánicos, o mezclas de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido glicólico, ácido sulfámico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido metilsulfámico, ácido cloroacético. También, agentes quelantes como ácido maleico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido nitrilotriacético, ácido hidroxietiliminodiacético, ácido hidroxietilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido ciclohexilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, sales de amonio de los mismos, sales de litio de los mismos, sales de sodio de los mismos y mezclas de los mismos se pueden incluir opcionalmente en el fluido empleado en modalidades de la invención. Además, las modalidades también pueden emplear uno o más de otros componentes / aditivos químicos bien conocidos de la persona medianamente versada en la técnica, incluíros, pero no necesariamente limitados a solventes mutuos, surfactantes, polímeros, amortiguadores, intensificadores de viscosidad, agentes de recuperación de cizallamiento, polímeros láctidos, polímeros láctidos no sustituidos, polímeros glicéridos, polímeros de ácido poliláctico, polímeros de ácido poliglicólico, copolímeros de ácido poliláctico y ácido poliglicólico, copolímeros de ácido glicólico con otros radicales que contienen hidroxilo, ácido carboxílico o ácido hidroxicarboxílico, copolímeros de ácido láctico con otros radicales que contienen hidroxilo, ácido carboxílico o ácido hidroxicarboxílico, o agentes de sostén y similares.

[0015] Los métodos y/o composiciones de la invención se pueden usar en cualquier aplicación apropiada, como estimulación de la matriz (disolución de la matriz, acidificación de la matriz), acidificación, en limpiadores industriales y domésticos, en disolución de incrustaciones en pozos de perforación, en limpieza de residuos de filtro, en remoción de residuos de lodos, remoción de incrustaciones, limpieza de pozos, limpieza de empaquetaduras de gravilla, limpieza de tubos enrollables, limpieza de revestimientos y similares, así como en cualquier otro uso de fluidos ácidos en campos petroleros y otras localizaciones.

Descripción detallada

[0016] Para comenzar, es de anotar que en el desarrollo de cualquiera de dichas modalidades reales, se deben tomar numerosas decisiones de puesta en marcha y específicas para alcanzar las metas específicas del desarrollador, como cumplimiento con constreñimientos relacionados con el sistema y el negocio, que variarán de una realización a otra. Además, se apreciará que dicho esfuerzo de desarrollo puede resultar complejo y dispendioso pero de todas maneras será un emprendimiento habitual para las

13

personas medianamente versadas en el estado de la técnica que reciban el beneficio de esta revelación.

[0017] La descripción y los ejemplos se presentan solamente para efectos de ilustrar las modalidades preferidas de la invención y no deberán ser interpretados como una limitación del alcance y aplicabilidad de la invención. Aunque las composiciones de la presente invención se describen aquí como si estuviesen hechas de ciertos materiales, debe entenderse que la composición puede opcionalmente comprender dos o más materiales químicamente diferentes. Además, la composición también puede comprender algunos componentes diferentes de los ya citados. En el resumen de la invención y en esta descripción detallada, cada valor numérico deberá ser leído una vez como si fuese modificado por el término “cerca de” (a menos que ya haya sido modificado expresamente de esa forma) y luego leído de nuevo como no modificado de esa forma a menos que el contexto indique lo contrario. También, en el resumen de la invención y en esta descripción detallada, se entenderá que un intervalo de concentración enumerado o descrito como si fuese útil, idóneo, o similares, tiene la finalidad de que todas y cada una de las concentraciones dentro del intervalo, incluidos los puntos extremos, deben ser considerados como si hubiesen sido declarados. Por ejemplo, “un intervalo de 1 a 10” deberá ser leído como si indicase todos y cada uno de los números posibles a lo largo del espectro de entre cerca de 1 y cerca de 10. Así las cosas, aun si los datos de puntos específicos dentro del intervalo, o incluso ningún puntos de datos dentro del intervalo, se identifican explícitamente o se refieren sólo a unos pocos específicos, se entenderá que los inventores aprecian y entienden que todos y cada uno de los puntos de datos dentro del intervalo se deben considerar como si se hubiesen especificado y que los inventores poseen el intervalo completo y todos los puntos dentro del intervalo.

[0018] Los principios y los métodos que se describen a continuación se aplican a cualquier tipo de mineral de piedra arenisca y otros relacionados, aunque estos serán discutidos en términos de piedra arenisca. Los lechos sedimentarios que se consideran compuestos de piedra arenisca pueden contener algunos carbonatos. Cuando haya carbonatos sustancialmente presentes dentro de la mineralogía de la zona del lecho sedimentario que se va a tratar, se podrá inyectar una pre-enjuague de ácido que no contiene flúor, pero no es necesario, antes de los fluidos de tratamiento de acidificación primaria que incluyen flúor. Además, cuando estemos describiendo situaciones en las cuales el ácido reacciona con el primer material con el cual entra en contacto, describiremos la localización de esa reacción como “cerca del pozo abierto” aunque, por supuesto, puede haber situaciones en las cuales la localización en donde la mayoría del ácido entra primero en contacto con el lecho sedimentario se encuentra más lejos, por ejemplo cuando hay vetas, fracturas o cavidades naturales de conductividad muy alta. En

24

14

esta situación, "cerca del pozo abierto" deberá interpretarse como si indicase primariamente en el área localizada más fácilmente accesible al ácido.

[0019] La invención se relaciona con métodos y composiciones de acidificación, útiles para lechos sedimentarios subterráneos compuestos de material silíceo (que también se denominan aquí "piedra arenisca"). En especial, los métodos y composiciones de la invención se basan en fluidos de acidificación que incluyen ácidos alcanosulfónicos como agente primario reductor de pH, que sirven para bajar el pH del fluido en fluidos de acidificación a base de flúor y métodos. Algunos ejemplos de fluidos para los cuales el ácido alcanosulfónico (que también se denomina aquí "ASA"), como el ácido metanosulfónico (que también se denomina aquí "MSA") como ejemplo no limitante, se usa de conformidad con la invención, incluyen, pero sin limitaciones, fluidos de acidificación de la matriz, fluidos de acidificación, lodos ácidos orgánicos, arcillas ácidas orgánicas y similares. En algunas modalidades, a menudo se usan ácidos orgánicos en conjunto con HF, o fuente de HF y ASA para estimulación de yacimientos de piedra arenisca, ya que ellos son capaces de retardar la disolución de minerales dañinos en fluidos de acidificación de la matriz y en algunos casos, los ácidos orgánicos se combinan con ácido fluorhídrico, llevando a un mecanismo sinérgico de disolución en donde el HF ataca la superficie mineral y el ácido orgánico puede coordinar con cationes generados. En algunas otras modalidades, el HF se genera en solución mediante la acidificación de una fuente de HF, como, pero no necesariamente limitado a, bifluoruro de amonio y/o fluoruro de amonio, para dispensar soluciones concentradas de HF. También cae dentro del alcance de algunas modalidades de la invención que el ácido metanosulfónico ajuste el pH del fluido de forma comparable al HCl en una carga volumétrica similar, en donde los protonatos de MSA se fluorizan para formar HF. Además, las mezclas de ácido orgánico/bifluoruro de amonio/ácido metanosulfónico pueden tener una capacidad similar de disolver los minerales de aluminosilicatos (como la caolinita) en comparación con las mezclas de ácido orgánico/bifluoruro de amonio/HCl. Además, el ASA se podría usar en otras aplicaciones de fluido como sustituto del ácido clorhídrico en otros fluidos para campos petrolíferos que requieren un reductor de pH.

[0020] Los fluidos de la invención que se usan de acuerdo con ella son fluidos de tratamiento ácido que contienen un agente disolvente como, pero no necesariamente limitado a, fuente de flúor y ácido metanosulfónico para reducir el pH y protonar efectivamente el flúor. En algunas modalidades se puede incluir también un quelante y/o ácido orgánico. Aunque la invención no está limitada por ningún mecanismo o teoría de operación en particular, a continuación se presenta un concepto que puede describir la función de la invención. Como se describió arriba, el inventor ha descubierto que las soluciones de ácido orgánico/HF preparadas usando ácido alcanosulfónico añadido con

bifluoruro de amonio (que también se denomina aquí "ABF") producen una disolución de los aluminosilicatos comparable a la de soluciones similares preparadas usando ácido clorhídrico concentrado para ajustar el pH. Estas incluyen mezclas ácidas de ácido orgánico y ABF así como mezclas ácidas de ácido orgánico / ácido bórico con ABF. En cualquiera de estos fluidos, el ácido alcanosulfónico proporciona una concentración suficiente de cationes H^+ para protonar una cantidad adecuada de flúor (que también se denominan "aniones de flúor"), formando así HF para que reaccione con los aluminosilicatos. El ácido alcanosulfónico también baja el pH del fluido de tratamiento general con el objeto de minimizar la reprecipitación de los cationes después de la disolución inicial. De conformidad con la invención, el HF puede o bien mezclarse en lotes dentro de estos fluidos a partir de soluciones concentradas o se puede formar añadiendo fluoruro de amonio o bifluoruro de amonio, como ejemplo no limitante, con un ácido fuerte. En algunas modalidades, los fluidos son fluidos únicos de tratamiento ácido, en tanto que en otras puede haber una pluralidad de fluidos que se usan en los tratamientos con ácido.

[0021] Conforme a la invención se usan ciertos ácidos alcanosulfónicos hidrosolubles. Evidentemente, también se pueden usar mezclas de diferentes ácidos alcanosulfónicos. Los ácidos alcanosulfónicos tienen la fórmula general: R^1-SO_3H , en donde R^1 representa un residuo alquílico no ramificado, ramificado o cíclico. La persona medianamente versada en la técnica selecciona el residuo bajo la premisa de que el ácido alcanosulfónico tiene que mantener suficiente solubilidad en el medio fluido y esto puede depender de la aplicación respectiva para la cual se requiere la concentración. En general, R^1 representa un residuo alquílico no ramificado o ramificado C_1-C_6 , de preferencia para un residuo alquílico C_1-C_4 .

[0022] El uso del ácido metanosulfónico (abreviatura MSA, fórmula CH_3-SO_3H) es especialmente de preferencia. El ácido metanosulfónico es un ácido muy fuerte ($pK_a = -2$) como se demuestra en la siguiente Tabla 1, en comparación con muchos otros ácidos, pero por contraste con el HCl, su presión de vapor es baja. Por ello, resulta especialmente adecuado para el uso a temperaturas más altas. El ácido metanosulfónico se puede usar con provecho para el tratamiento de lechos sedimentarios rocosos con una temperatura de por lo menos $60^\circ C$, especialmente de 60 a $250^\circ C$. De preferencia la temperatura de lechos sedimentarios rocosos que se van a tratar oscila de 100 a $240^\circ C$ y especialmente de preferencia de 120 a $230^\circ C$, más especialmente de preferencia de 140 a $220^\circ C$ y por ejemplo de 160 a $220^\circ C$. Es evidente que también se puede usar a temperaturas más bajas como, por ejemplo a temperaturas que comienzan en $20^\circ C$.

Tabla 1

Nombre	Fórmula química	pKa
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	-10
Ácido bromhídrico	HBr	-9
Ácido clorhídrico	HCl	-7
Ácido metanosulfónico	(CH ₃)SO ₃ H	-2
Ácido nítrico	HNO ₃	-1,5
Ácido trifluoroacético	(CF ₃)COOH	0,5
Ácido cítrico	C(OH)(CH ₂ CO ₂ H) ₂ CO ₂ H	3,13 (pKi)
Ácido fórmico	HCOOH	3,75
Ácido fluorhídrico	HF	4
Ácido acético	(CH ₃)COOH	4,75
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	7

[0023] Se puede usar MSA puro al 100%. Sin embargo, se prefiere una solución ácida acuosa de MSA. El solvente en el cual se disuelve el MSA de preferencia es agua, pero también puede contener cantidades pequeñas de solventes orgánicos que se pueden mezclar con agua. Dichos solventes pueden ser alcoholes como, por ejemplo metanol, etanol o propanol, como ejemplo no limitante. En general, la cantidad de agua es de por lo menos 80 por ciento en peso, de preferencia 90 por ciento en peso y especialmente de preferencia 95 por ciento en peso, respectivamente en relación con la cantidad total de todo el solvente utilizado.

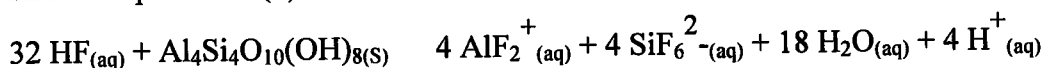
[0024] La concentración de ASA en la solución o respectivamente en la formulación es seleccionada por la persona medianamente versada en la técnica conforme a la aplicación pretendida. Una concentración de por lo menos cerca de 0,1 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, de preferencia por lo menos cerca de 1 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, especialmente de preferencia por lo menos cerca de 2 por ciento en peso con base en el peso total del fluido y más especialmente de preferencia por lo menos cerca de 4 por ciento en peso con base en el peso total del fluido. Además, cuando el ASA es MSA, la concentración de MSA puede oscilar desde cerca de 0,1 por ciento en peso con base en el peso total del fluido a cerca de 10 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, con un límite inferior de MSA no menor de cerca de 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ó 9 por ciento en peso con base en el peso total del fluido y el límite superior de menos de cerca de 10 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, no mayor de cerca de 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0,8, 0,6, 0,4 ó 0,2 por ciento en peso con base en el peso total del fluido.

[0025] Los fluidos de la invención que se usan conforme a ella pueden opcionalmente contener un agente quelante. Algunos ejemplos no limitantes de agentes quelantes

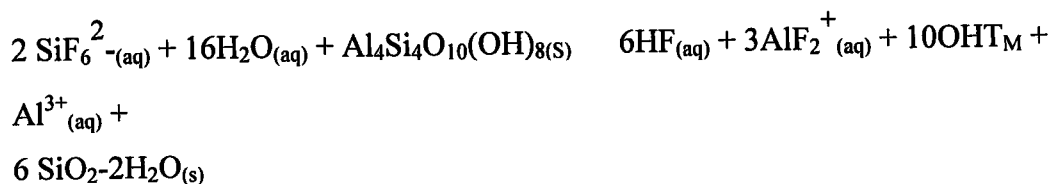
idóneos incluyen ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ciertos agentes quelantes de aminopolicarboxilato y poliaminopolicarboxilato (como, a manera de ejemplo no limitante, NTA (ácido nitrilotriacético), HEIDA (ácido hidroxietiliminodiacético), HEDTA (ácido hidroxietilendiaminotetraacético, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), CyDTA (ácido ciclohexilendiaminotetraacético), DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético)) y ciertos agentes quelantes de ácido aminopolimetilénfosfórico y algunas de sus sales. Los criterios para la selección del agente quelante ("quelante") pueden ser que el logaritmo de la constante de estabilidad $([A1(III)L]/[A1(III)][L])$, en donde L es el agente quelante, debe ser mayor de cerca de 5 y el ácido libre del quelante debe ser soluble bajo las condiciones de uso. Los criterios para la selección del catión de la sal pueden basarse en el pH y en cuáles otros materiales estén presentes. El amonio es el preferido catión y se puede usar en aquellas condiciones en las cuales se usarían las modalidades de fluido de la invención en campos petroleros. El sodio y el litio se pueden usar en condiciones en las cuales sus fluoruros son solubles. De preferencia no se deberá usar potasio porque existen compuestos de potasio-aluminio y potasio-silicio que se pueden precipitar. El ácido quelante o su sal de preferencia está presente en una cantidad de entre cerca de 10 y cerca de 40 por ciento en peso, más de preferencia entre cerca de 15 y cerca de 30 y todavía más de preferencia entre cerca de 20 y cerca de 25. El proceso se puede llevar a cabo a temperatura de cerca de 150°F (66°C) a cerca de 400°F (198°C).

[0026] A continuación se muestran algunas de las reacciones importantes que tienen lugar en la estimulación de la matriz de piedra arenisca cuando la piedra arenisca contiene arcilla y cuando hay presencia de amonio y quelante y el HF se genera a partir del bifluoruro de amonio:

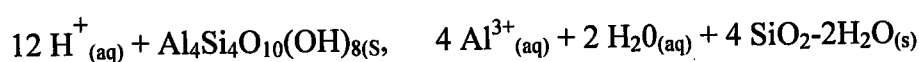
Reacción primaria: (1)



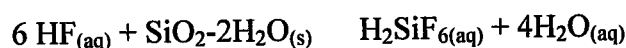
Reacción secundaria: (2)



Reacción de percolación de aluminio: (3)



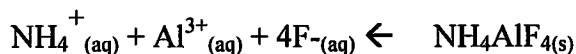
Reacción de sílice amorfo HF: (4)



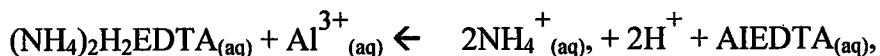
Generación de HF: (5)



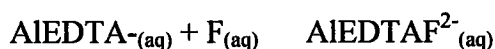
Precipitación de Al: (6)



Reacción primaria de quelante: (7)



Reacción secundaria de quelante: (8)



[0027] Un problema clave es que el silicio inicialmente disuelto, en la forma de SiF_6^{2-} reacciona con arcillas para formar sílice amorfo sólido y fluoruros de aluminio que entonces se pueden precipitar. El problema es especialmente serio a temperaturas más altas, por encima de, por ejemplo, cerca de 150°F (66°C). Por supuesto, hay muchas otras especies presentes en la solución y como sólidos y muchas otras reacciones tienen lugar, algunas hasta la terminación y algunas en equilibrio. Las composiciones y cantidades reales de las especies presentes dependen de muchos factores, en particular los fluidos y sólidos inicialmente presentes, la temperatura y el tiempo. La exactitud con la cual se pueden determinar las especies reales presentes en solución y como sólidos (o predecir) depende de la complejidad del sistema y el número de reacciones que se tienen en consideración. Los experimentos sencillos de laboratorio se pueden caracterizar con exactitud mediante cálculo y/o medición; las situaciones reales de campo se pueden aproximar hasta un grado dependiente de qué tan bien se conocen las condiciones iniciales y qué tan complejo es el modelo que se usa. Los modelos por computador son invaluable cuando se consideran las situaciones reales de campo.

[0028] No para ser limitado por la teoría, pero se cree que si los agentes quelantes tienen una constante de estabilidad mayor de cerca de 5, entonces los iones de aluminio en solución (resultantes de la reacción primaria de disolución de minerales y compuestos que contienen aluminio) están presentes en principio en la forma quelada. En ausencia de un agente quelante apropiado, estos iones de aluminio estarían presentes en solución principalmente como sales de fluoruro de aluminio o se precipitarían, por ejemplo como NH_4AlF_4 si hubiese suficiente amonio presente. También, en ausencia del agente quelante, la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) se podría precipitar. Dado que una forma común de sal soluble de fluoruro de aluminio es AlF_2^+ y una forma común de fluoruro de silicio soluble es H_2SiF_6 , entonces la cantidad de flúor requerida para mantener el silicio en solución podría ser tres veces la cantidad de flúor requerida para mantener el aluminio en solución (o una y media veces la cantidad de flúor que se pierde del sistema si el aluminio se precipita como NH_4AlF_4). Por supuesto que hay muchas posibles especies solubles que contienen aluminio, que tienen hasta seis flúores por aluminio; también hay muchos posibles sólidos que contienen aluminio, que contienen hasta cerca de cuatro flúores por aluminio. Nótese que la precipitación de aluminio suele consumir más flúor

que el aluminio que se mantiene en solución. En general, por tanto, mantener la mayor cantidad posible de silicio en solución se lograría usualmente manteniendo tanto aluminio como sea posible en solución, aunque ese puede no ser siempre el caso. En ausencia del agente quelante, el aluminio es mantenido en solución principalmente por el flúor, o se precipita como un fluoruro y entonces el silicio se precipita porque el flúor para mantenerlo en solución es insuficiente. En presencia del agente quelante, el aluminio es mantenido en solución por el agente quelante y el silicio es mantenido en solución por el flúor. La precipitación de una sal de fluoruro de aluminio elimina un aluminio y cuatro flúores de la solución. La estabilización de un silicio en solución requiere seis fluoruros. En presencia de un agente quelante adecuado, como el EDTA, aluminio forma complejos tanto por EDTA y un flúor, permitiendo que quede más flúor disponible para estabilizar el silicio. Hemos encontrado que mediante un control cuidadoso del pH en presencia de los agentes quelantes apropiados y asegurando al mismo tiempo que las cantidades óptimas de amonio y flúor estén disponibles, se optimiza la efectividad de la estimulación de la matriz de piedra arenisca. Sólo un estrecho intervalo de concentraciones de amonio y flúor puede ser efectivo.

[0029] La re-precipitación del silicio inicialmente disuelto como sílice amorfo puede ser responsable de gran parte del daño que se observa en la estimulación de la matriz de piedra arenisca. Además, la re-precipitación de sólidos sobre minerales que de lo contrario se disolverían puede retardar sustancialmente o detener la disolución de la matriz. Por tanto, algunas modalidades del método de las invenciones son aquellas en las cuales el aluminio inicialmente disuelto no remueve una buena cantidad de flúor de la solución, de manera que el flúor permanece disponible para mantener el silicio en solución. Esto se puede determinar controlando la naturaleza de las especies en solución. Esto, a su vez, se puede alcanzar mediante el control adecuado de las cantidades de amonio, hidrogeniones proporcionados por ASA (pH), flúor y quelante opcional, dada la selección del quelante y la naturaleza y las cantidades de los sólidos (por ejemplo sílice del lecho sedimentario, aluminosilicatos del lecho sedimentario, otros minerales naturales, precipitados resultantes de operaciones en campos petrolíferos, componentes del fluido de perforación, incrustaciones u otros materiales). De particular importancia en algunas de estas modalidades es la capacidad de acidificación del sistema (es decir, la cantidad de ácido consumido por las reacciones), por ejemplo, la cantidad de carbonato presente en lechos sedimentarios hechos predominantemente de piedra arenisca. En situaciones en las cuales hay presencia sustancial de carbonato, se puede llevar a cabo una pre-enjuague de ácido para remover significativamente los carbonatos antes del tratamiento principal de acidificación.

[0030] La velocidad de la disolución es importante en la estimulación de la matriz de piedra arenisca porque tiene un efecto (al igual que la cantidad de disolución) sobre la

20
20

localización y naturaleza de la disolución. Más importante es si la disolución se localiza cerca del pozo abierto o se extiende en la profundidad del lecho sedimentario.

Cualquiera podría preferirse, dependiendo del motivo para el tratamiento. Las velocidades (y cantidades) de disolución, por supuesto, están afectadas por las concentraciones de agentes de disolución. Sin embargo, es posible reducir la velocidad de la reacción de disolución sin reducir la cantidad última de disolución retardando la velocidad de generación del HF. Aunque hay maneras físicas de hacer esto como, por ejemplo, usando el fluido de disolución en la forma de una emulsión, un abordaje útil es el uso de ácido bórico (H_3BO_3) el cual reacciona con el HF cuando es inicialmente generado a partir del bifluoruro de amonio para formar ácido fluobórico (HF_4) el cual entonces libera HF a el sistema más lentamente. Una ventaja del uso de ácido bórico para reducir la velocidad de la reacción es que el ácido bórico también puede ser útil como un aditivo de control de arcilla para minimizar el movimiento de finos.

[0031] En algunas modalidades de la invención, la fuente preferida de flúor es el bifluoruro de amonio, aunque se pueden usar otras fuentes de flúor, como fluoruro de amonio, ácido fluobórico y HF. Cuando la fuente de flúor es bifluoruro de amonio, se encuentra presente en una cantidad de entre cerca de 0,5 y cerca de 6 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, de preferencia entre cerca de 1 y cerca de 5 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, más de preferencia entre cerca de 1 y cerca de 2 por ciento en peso con base en el peso total del fluido. Cuando la fuente de flúor es fluoruro de amonio, se encuentra presente en una cantidad de entre cerca de 1 y cerca de 8 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, de preferencia entre cerca de 3 y cerca de 7 por ciento en peso con base en el peso total del fluido y más de preferencia entre cerca de 5 y cerca de 7 por ciento en peso con base en el peso total del fluido.

[0032] Las modalidades de fluido de estimulación de la matriz de piedra arenisca se pueden formular con ventaja con solventes mutuos como componentes. Un solvente mutuo preferido es el metiléter de dipropilenglicol (DPM). Los solventes mutuos se usan para humedecer el lecho sedimentario y ayudar a disolver pequeñas cantidades de compuestos orgánicos; los solventes mutuos de preferencia se incluyen en una concentración de entre cerca de 2 a cerca de 10 en por ciento en peso. Otros solventes mutuos idóneos incluyen, a manera de ejemplo no limitante, éter etilenglicolmonobutílico, propilenglicol y dipropilenglicol sustituido sobre uno o ambos hidroxilos con metilo, acetato, acrilato, etilo, propilo o butilo.

[0033] Las modalidades de fluido de estimulación de la matriz de piedra arenisca también se puede formular con ventaja con ciertos surfactantes para efectos de humedecer el lecho sedimentario, bajar la tensión superficial y dispersar los finos. Un surfactante idóneo típico es la cocamidopropilbetaína. Otros surfactantes idóneos son

71

amonio etoxisulfato de C₆-C₁₀ alcohol o alcoholes, compuestos etoxilados cuaternarios C₆-C₁₀ y muchos tipos diferentes de compuestos de amonio cuaternario.

[0034] Los fluidos de estimulación de la matriz de piedra arenisca típicamente deben contener inhibidores de la corrosión si sus pH están por debajo de cerca de 10. Los inhibidores de la corrosión convencionales se pueden usar ya que son idóneos y compatibles para usarlos con ácidos orgánicos o agentes quelantes. Los compuestos que contienen radicales de amonio cuaternario y compuestos de azufre son idóneos (véase por ejemplo la patente estadounidense No. 6.521.028). Las modalidades de fluido de estimulación de la matriz de piedra arenisca de la invención también pueden contener muchos otros aditivos de uso común en fluidos para tratamiento de campos petrolíferos, como aditivos de control arcilla, viscosificantes, humedecedores, emulsificantes, agentes para prevenir la formación de emulsiones y agentes espumantes. Se entenderá que siempre que se incluyan aditivos, se deberán realizar pruebas de laboratorio para asegurar que los aditivos no afecten el desempeño del fluido.

[0035] Opcionalmente se puede incorporar un componente gaseoso en algunas modalidades de la invención. El componente gaseoso se puede producir a partir de cualquier gas idóneo que forma un fluido o espuma energizada cuando se introduce dentro del medio acuoso. Véase, por ejemplo, la patente estadounidense No. 3.937.283 (Blauer et al.). De preferencia, el componente gaseoso comprende un gas seleccionado de entre el grupo compuesto por nitrógeno, aire, argón, bióxido de carbono y mezclas de los mismos. Más de preferencia el componente gaseoso comprende bióxido de carbono, de cualquier calidad fácilmente disponible. El componente gaseoso puede ayudar a la operación de fractura y acidificación, así como al proceso de limpieza del pozo. El fluido puede contener de cerca de 10% a cerca de 90% en volumen de componente gaseoso con base en el porcentaje total de volumen del fluido, de preferencia de cerca de 30% a cerca de 80% volumen del componente gaseoso con base en el porcentaje total de volumen del fluido y más de preferencia de cerca de 40% a cerca de 70% volumen del componente gaseoso con base en el porcentaje total de volumen del fluido.

[0036] Aunque hemos usado y seguiremos haciéndolo el término "acidificación" puesto que está muy arraigado en la industria, en vez del término "ácido", a menudo el uso de otros términos como "fluido de disolución del lecho sedimentario", "fluido de disolución viscoso" o "agente de disolución" tienen el mismo significado, porque los ácidos no son los únicos fluidos reactivos que disuelven los minerales del lecho sedimentario. Además de los ácidos gelificados, que usan ácidos orgánicos o inorgánicos, o mezclas de estos ácidos convencionales, o incluso fluidos reactivos no convencionales que usan principalmente sistemas quelantes, que se han desarrollado y han demostrado acidificar los lechos sedimentarios de piedra arenisca cuando se optimiza el proceso general de estimulación. Algunos ejemplos de fluidos no convencionales disolventes de lechos

sedimentarios incluyen ácidos aminopolicarboxílicos y sus sales, las cuales en ocasiones reciben el nombre de "soluciones reactivas no ácidas" o NARS cuando son básicas.

Además, hay sistemas ácidos novedosos, que son sistemas de surfactante viscoelástico que pueden cambiar la viscosidad dramáticamente como una función del pH, también disponibles para esta aplicación que podrían intensificar más la generación de agujeros de gusano en la superficie de fractura.

[0037] La reactividad del fluido disolvente del lecho sedimentario se puede seleccionar (por ejemplo con el uso de programas de simulación de fractura y/o acidificación por computador) con base en la velocidad del flujo y los parámetros del lecho sedimentario y el fluido. La reactividad del fluido disolvente del lecho sedimentario se puede controlar mediante la variación de la velocidad de reacción, la velocidad de transferencia de masa, o ambas. Por ejemplo, la velocidad de reacción se puede reducir cambiando el tipo de fluido disolvente del lecho sedimentario, cambiando la forma del fluido de una solución a una emulsión, añadiendo sales adecuadas (que cambian la constante de equilibrio para la reacción de superficie), o aumentando el pH del fluido disolvente del lecho sedimentario. La velocidad de reacción también se puede reducir cambiando las condiciones físicas del procesamiento (p.ej., reduciendo la velocidad de flujo de la bomba y/o la presión de bombeo, o enfriando el fluido disolvente del lecho sedimentario usando medios externos de enfriamiento o medios internos de enfriamiento (p.ej., bombeando una etapa de almohadilla grande, o añadiendo nitrógeno u otro gas inerte en el proceso).

[0038] El pH de los fluidos empleados en la invención se puede variar ampliamente. Según esto, el pH puede ser de hasta cerca de 7. En algunas modalidades, el pH es de cerca de 5 o menos, de preferencia 4 o menos, más de preferencia cerca de 3 o menos, o aún más de preferencia cerca de 2,7 o menos. El fluido puede o no contener un amortiguador para mantener el pH del fluido en un valor deseado. Los amortiguadores útiles son conocidos de la persona medianamente versada en la técnica. Para los efectos de este documento, los valores de pH se determinan en condiciones típicas de prueba de laboratorio o superficie, es decir, presión y temperatura ambientales de cerca de 25°C.

[0039] Para solucionar el problema de productos de reacción (de la reacción del flúor con los minerales de la matriz del lecho sedimentario) que se precipitan en los poros, lo cual puede redundar en una disminución de la permeabilidad del lecho sedimentario después de la acidificación, se pueden incorporar además dentro del fluido ácidos orgánicos como, a manera de ejemplo no limitante, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido glicólico, ácido sulfámico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido metilsulfámico, ácido cloroacético, cuyas reactividades podrían ajustarse aún más incluyendo cantidades variables de acetato de sodio o formato de sodio respectivamente; agentes quelantes como ácidos aminopolicarboxílicos (como

23

ácido etilendiaminotetraacético o ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), cuyas reactividades se podrían ajustar aún más convirtiéndolos parcial o completamente en sales de sodio, potasio o amonio o ajustando el pH con, por ejemplo ASA); o ácidos minerales retardados (como ASA o HCl gelificados o emulsificados, cuya reactividad se podría ajustar aún más manipulando la selección y la concentración del surfactante y del cociente petróleo/agua). Los ácidos orgánicos también pueden ser capaces de quelar los cationes metálicos generados en la solución, minimizando sus tendencias a precipitarse. En algunas formulaciones, la inclusión de ácido bórico con la mezcla de ácido orgánico/HF permite un retardo adicional de la cinética de la disolución y también ofrece un mecanismo para el control de la migración de finos (a través de la formación de enlaces de borosilicato que entran los finos móviles y no los dejan mover).

[0040] Los agentes quelantes útiles de la presente son una clase conocida de materiales que tiene muchos integrantes. La clase de agentes quelantes incluye, por ejemplo, pero sin limitaciones, ácidos aminopolicarboxílicos y ácidos fosfónicos y sales de sodio, potasio y amonio de los mismos. Los ácidos HEDTA y HEIDA (ácido hidroxietiliminodiacético) son útiles en el presente proceso; los ácidos libres y sus sales de Na, K, NH_4^+ (y sales de Ca) son solubles en ácido fuerte así como a pH alto, por lo que se pueden usar más fácilmente a cualquier pH y en combinación con otros fluidos reactivos cualesquiera (p.ej., HCl). Otros integrantes del ácido aminopolicarboxílico, incluidos EDTA, NTA (ácido nitrilotriacético), DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético) y CDTA (ácido ciclohexilendiaminotetraacético) también son idóneos. A pH bajos estos últimos ácidos y sus sales pueden ser menos solubles. Algunos ejemplos de ácidos fosfónicos idóneos y sus sales incluyen ATMP: ácido aminotri(metilenfosfónico); HEDP: ácido 1-hidroxietiliden-1,1-fosfónico; HDTMPA: ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico); DTPMPA: ácido dietilendiaminopentametilenfosfónico; y ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico. Todos estos ácidos fosfónicos están disponibles en Solutia, Inc., St. Louis, MO, USA, como fosfonatos DEQUEST (marcas registradas de Solutia). Esos materiales son conocidos en los campos petroleros. Los disolventes a base de quelantes especialmente preferidos son los que contienen ácidos hidroxietilaminocarboxílicos como ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido hidroxietiliminodiacético (HEIDA), o mezclas de los mismos, como se describe en la patente estadounidense No. 6.436.880.

[0041] Cuando están presentes, los agentes quelantes, ácidos minerales retardados, o ácidos orgánicos lo están en una cantidad de entre cerca de 1% y cerca de 40% por peso con base en el peso total del fluido de tratamiento, de preferencia entre cerca de 5% y cerca de 30% por peso con base en el peso total del fluido de tratamiento, más de

24

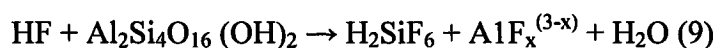
preferencia entre cerca de 10% y cerca de 20% por peso con base en el peso total del fluido de tratamiento.

[0042] Como se describió arriba, el fluido puede contener ácido fluorhídrico, el cual puede ser ácido fluorhídrico realmente añadido al fluido, o HF proveniente de una fuente. Algunos ejemplos de fuentes de HF incluyen fluoruro de amonio y/o bifluoruro de amonio o mezclas de los dos. Cuando hay ácido fuerte presente la fuente de HF también puede ser uno o más de entre polivinilfluoruro de amonio, fluoruro de polivinilpiridinio, fluoruro de piridinio, fluoruro de imidazolio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de amonio, sales de hexafluoroantimonio, polímeros y mezclas de TEFLON™ resinoso sintético que contienen flúor. En general, la fuente de ácido fluorhídrico está presente en una cantidad de entre cerca de 0,1% y cerca de 10% por peso con base en el peso total del fluido de tratamiento, de preferencia entre cerca de 0,5% y cerca de 8% por peso con base en el peso total del fluido de tratamiento, más de preferencia entre cerca de 1% y cerca de 7% por peso con base en el peso total del fluido de tratamiento y más de preferencia entre cerca de 3% y cerca de 7% por peso con base en el peso total del fluido de tratamiento. Otras fuentes específicas de flúor pueden tener intervalos diferentes, como los que se describieron arriba para el fluoruro de amonio y el bifluoruro de amonio.

[0043] La secuencia de mezcla de los componentes de la mezcla ácida acuosa de la invención no es crítica, es decir, los componentes o soluciones acuosas de los mismos se pueden mezclar en cualquier orden o secuencia que se desee. De preferencia, sin embargo, en las modalidades de la invención en las cuales una fuente de boro se va a mezclar en el líquido acuoso y en donde la fuente de boro tiene una solubilidad limitada, el ácido, etc., quelante para aluminio y especies de fluoruro de aluminio y la fuente de iones de flúor, o HF, se mezclan primero con el líquido acuoso, seguido de la incorporación o adición de la fuente de boro. Por ejemplo, las cantidades deseadas de ácido cítrico o del ácido N-(2-hidroxietil)etilendiaminotriacético (HEDTA) y el bifluoruro de amonio se pueden mezclar con agua dulce en un recipiente de mezcla hasta la disolución. Luego, se puede añadir una fuente de boro, como el ácido bórico, al recipiente. El ácido bórico de preferencia se añade de último porque no se disuelve fácilmente en agua dulce, pero será captado fácilmente por la solución contiene ácido. Aunque las composiciones se pueden mezclar fuera de la sede, normalmente lo serán en la superficie próxima al pozo, o sobre la marcha y bombearlas pozo abajo hasta el lugar seleccionado para el tratamiento, el cual puede ser aislado usando medios adecuados conocidos del estado de la técnica. Como alternativa, se pueden mezclar como concentrados y luego diluirlos en boca de pozo, bien sea sobre la superficie, o sobre la marcha. Las composiciones o soluciones que se usan conforme a la invención pueden ser (sic).

[0044] En la modalidad en la cual se usan HF y una fuente de boro para formar ácido fluobórico en el líquido acuoso, las concentraciones relativas o los cocientes de la fuente de boro, p.ej., ácido bórico y ácido fluorhídrico empleados para preparar la mezcla se pueden ajustar para asociar todo el ácido fluorhídrico libre (p.ej. como producto de la reacción del ácido fluobórico) o para dejar algún exceso de ácido fluorhídrico (p.ej. no reaccionado con la fuente de boro). El ajuste de las cantidades relativas de ácido fluorhídrico a la fuente de boro en la mezcla, se puede alcanzar la sintonización de la cantidad de ácido fluorhídrico libre en la composición de la invención. Cuando hay exceso de HF presente, la cantidad de exceso de HF de preferencia será de menos de cerca de 1 por ciento.

[0045] En general, los componentes que se usan para formular las composiciones de la invención son conocidos y pueden ser obtenidos de fuentes comerciales de productos químicos, o se pueden preparar mediante procedimientos bien conocidos. Por ejemplo, ácido fluobórico, HF, ácido metanosulfónico, varias fuentes de iones de flúor, como bifluoruro de amonio, varios ácidos o sales de amonio o potasio que quelan el aluminio o especies de fluoruro de aluminio, como ácido cítrico y ácido N-(2-hidroxietil)etilendiaminotriacético y diversas fuentes de boro, como ácido bórico, se pueden obtener fácilmente. Se pueden utilizar componentes de grado comercial, de potencias estándar disponibles, siempre y cuando no haya especies extrañas presentes en ellos que interfieran significativamente con la formulación o la función de las composiciones de la invención. Tal como se usa en este contexto, la expresión "especies de fluoruro de aluminio" se refiere a aniones que contienen aluminio y flúor formados por reacciones de uno o más componentes del líquido acuoso con componentes del lecho sedimentario subterráneo. Suponiendo que la reacción principal, como se entiende convencionalmente, se hace con HF del ácido fluobórico en el fluido acuoso, la ecuación de la reacción es la siguiente:



(ácido fluorhídrico) (arcilla) (ácido fluosilícico) (fluoruro de aluminio) (agua)

en donde x es un número de 1 a 6.

En realidad, se cree que ésta es la única etapa inicial de una compleja secuencia de reacción. Dependiendo de la concentración de flúor libre, se cree que los fluoruros de aluminio están presentes como Al^{3+} , AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} y AlF_6^{3-} . Los fluoruros de silicio pueden existir como SiF_4 , SiF_5^{1-} y SiF_6^{2-} . Se cree que los fluoruros de silicio y las especies de aluminio más ricas en flúor reaccionan con una arcilla adicional, extrayendo aluminio y tal vez precipitando sílice hidratado. Por ejemplo, el ácido fluosilícico puede reaccionar con arcilla adicional para dar un sílice hidratado, es decir, gel de sílice, una especie soluble de fluoruro de aluminio y otros subproductos.

26
26

[0046] Es importante anotar que varias modalidades de la composición de la invención además incluyen una cantidad efectiva de un ácido, o mezcla de ácidos, que quela iones de aluminio y especies de fluoruro de aluminio, o una sal de amonio o potasio o sales de dichos ácidos, o mezclas de los mismos. Como también se indicó, en los casos en que se usa HF se puede emplear una mayor variedad de compuestos secuestrantes. Aunque no se desea quedar limitado por ninguna teoría de la invención, se cree que el secuestro del aluminio y/o las especies de fluoruro de aluminio por el o los ácidos, o la o las sales de amonio o potasio de los mismos, o el secuestro de compuesto o compuestos, libera iones de flúor para que se asocien en la solución con iones de silicio y mantengan la solubilidad de los mismos.

[0047] Cuando el agente de disolución del lecho sedimentario es un ácido fuerte, el fluido de preferencia contiene un inhibidor de corrosión. El fluido como opción puede contener agentes quelantes para cationes polivalentes, por ejemplo especialmente aluminio, calcio y hierro (en cuyo caso los agentes se suelen llamar agentes secuestradores de hierro) para prevenir su precipitación. Algunos de los agentes de disolución del lecho sedimentario que se acaban de describir también son agentes quelantes.

[0048] Los fluidos útiles de la invención también pueden incluir un viscosificador que puede ser un polímero que o bien tiene enlaces cruzados o es lineal, un surfactante viscoelástico, o cualquier combinación de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de polímeros idóneos incluyen gomas guar, polisacáridos de alto peso molecular compuestos de manosa y galactosa, o derivados del guar como guar hidropropílico (HPG), guar carboximetílico (CMG) y guar carboximetilhidroxipropílico (CMHPG). También se pueden usar derivados de la celulosa como hidroxietilcelulosa (HEC) o hidroxipropilcelulosa (HPC) y carboximetilhidroxietilcelulosa (CMHEC). Cualquier polímero útil se puede usar bien sea en forma de enlaces cruzados, o sin enlaces cruzados en forma lineal. Se ha demostrado que el xantano, el diutano y el escleroglucano, tres biopolímeros, son útiles como agentes viscosificadores. Los polímeros sintéticos como, pero sin limitaciones, poliacrilamida y polímeros y copolímeros de poliacrilato se usan típicamente para aplicaciones a alta temperatura. Algunos ejemplos no limitantes de surfactantes viscoelásticos idóneos útiles para viscosificar algunos fluidos incluyen surfactantes catiónicos, surfactantes aniónicos, surfactantes zwitteriónicos, surfactantes anfotéricos, surfactantes no iónicos y combinaciones de los mismos. Además, se pueden usar polímeros de asociación cuyas propiedades de viscosidad son intensificadas por surfactantes idóneos y polímeros hidrofóbicamente modificados, como en los casos en los cuales un polímero cargado en presencia de un surfactante que tiene una carga opuesta a la del polímero cargado, el surfactante es capaz de formar una asociación de ion-par con el polímero dando lugar a

27

un polímero hidrofóbicamente modificado que tiene una pluralidad de grupos hidrófobos, como se describe en la solicitud de patente estadounidense publicada. No. US 2004209780, Harris et. al.

[0049] En algunas modalidades del método, el viscosificador es un polímero hidroxialquilo galactomannan dispersable en agua, lineal, no iónico, o un polímero hidroxialquilo galactomannan sustituido. Algunos ejemplos de polímeros hidroxialquilo galactomannan útiles incluyen, pero sin limitaciones, galactomannanes hidroxi-C₁-C₄-alquilo, como guares hidroxi-C₁-C₄-alquilo. Algunos ejemplos preferidos de dichos guares hidroxialquilo incluyen guar hidroxietilo (HE guar), guar hidroxipropilo (HP guar) y guar hidroxibutilo (HB guar) y guares hidroxialquilo C₂-C₄, C₂/C₃, C₃/C₄, o C₂/C₄ mezclados. También puede haber grupos hidroximetilo en cualquiera de ellos.

[0050] Tal como se usa en este contexto, los polímeros hidroxialquilo galactomannanes sustituidos se puede obtener como derivados sustituidos de los hidroxi-C₁-C₄-alquilo galactomannanes, que incluyen: 1) hidroxialquilo galactomannanes hidrofóbicamente modificados, p.ej., hidroxialquilo galactomannanes C₁-C₁₈-alquilo sustituidos, p.ej., en donde la cantidad de grupos alquilo sustituyentes de preferencia es de cerca de 2% por peso o menos del hidroxialquilo galactomannan; y 2) galactomannanes poli(oxialquilen)-injetados (véase, p.ej., A. Bahamdan & W.H. Daly, en Proc. 8PthP Polymers for Adv. Technol. Int'l Symp. (Budapest, Hungría, Sep. 2005) (se ilustra el injerto de PEG y/o PPG, aunque allí se aplica a carboximetil guar, en lugar de directamente a un galactomannan)). Los injertos poli(oxialquilen) de los mismos pueden comprender dos o más de dos residuos de oxialquilen; y los residuos de oxialquilen pueden ser C₁-C₄ oxialquilenos. Los polímeros de sustitución mixta que comprenden grupos alquilo sustituyentes y grupos poli(oxialquilen) sustituyentes sobre el hidroxialquilo galactomannan también son útiles en este contexto. En diversas modalidades de hidroxialquilo galactomannanes sustituidos, el cociente de grupos alquilo y/o poli(oxialquilen) sustituyentes a los residuos de la columna vertebral de manosilo puede ser de cerca de 1:25 o menos, es decir, con por lo menos un sustituyente por cada molécula de hidroxialquilo galactomannan; el cociente puede ser: Por lo menos o cerca de 1:2000, 1:500, 1:100, o 1:50; o hasta o cerca de 1:50, 1:40, 1:35, o 1:30. También se pueden usar combinaciones de polímeros de galactomannan conforme a la presente revelación.

[0051] Como se usan en este contexto, los galactomannanes comprenden una columna vertebral de polimannosa enlazada a ramificaciones de galactosa que están presente en un cociente promedio de 1:1 a 1:5 de ramificaciones de galactosa a residuos de mannos. Los galactomannanes preferidos comprenden una columna vertebral de β-D-mannopiranososa 1→4-enlazada que está 1→6-enlazada a ramificaciones de α-D-galactopiranososa. Las ramificaciones de galactosa pueden comprender de 1 a cerca de 5

residuos de galactosilo; en diversas modalidades, la longitud promedio de la ramificación puede ser de 1 a 2, o de 1 a cerca de 1.5 residuos. Las ramificaciones preferidas son ramificaciones de monogalactosilo. En diversas modalidades, el cociente de ramificaciones de galactosa a residuos de la columna vertebral de mannososa puede ser, aproximadamente, de 1:1 a 1:3, de 1:1.5 a 1:2.5, o de 1:1.5 a 1:2, en promedio. En diversas modalidades, el galactomannan puede tener una columna vertebral de polimannosa lineal. El galactomannan puede ser natural o sintético. Los galactomannanes naturales útiles en este contexto incluyen galactomannanes de plantas y microbios (p.ej., hongos), entre los cuales se prefieren los galactomannanes de las plantas. En diversas modalidades se pueden usar galactomannanes de las semillas de leguminosas, algunos ejemplos de las cuales incluyen, pero sin limitaciones: goma tara (p.ej., de las semillas de la *Cesalpinia spinosa*) y goma guar (p.ej., de las semillas de la *Cyamopsis tetragonoloba*). Además, aunque las modalidades de la presente invención se pueden describir o ejemplificar haciendo referencia al guar, como por ejemplo a los hidroxí-C₁-C₄-alquilo guares, dichas descripciones también se aplican por igual a otros galactomannanes.

[0052] Cuando se incorporan, los viscosificadores a base de polímeros pueden estar presentes en cualquier concentración adecuada. En diversas modalidades de este contexto, el agente gelificador puede estar presente en una cantidad desde cerca de 10 a menos de cerca de 60 libras por mil galones de fase líquida, o de cerca de 15 a menos de cerca de 40 libras por mil galones, de cerca de 15 a cerca de 35 libras por mil galones, 15 a cerca de 25 libras por mil galones, o incluso de cerca de 17 a cerca de 22 libras por mil galones. En general, el agente gelificador puede estar presente en una cantidad desde cerca de 10 a menos de cerca de 50 libras por mil galones de fase líquida, con un límite inferior de polímero no menor de cerca de 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, o 19 libras por mil galones de la fase líquida y el límite superior de menos de cerca de 50 libras por mil galones, no mayor de 59, 54, 49, 44, 39, 34, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21, o 20 libras por mil galones de la fase líquida. En algunas modalidades, los polímeros pueden estar presentes en una cantidad de cerca de 20 libras por mil galones.

Hidroxipropil guar, carboximetilhidroxipropil guar, carboximetil guar, guar funcional catiónico, guar o mezclas de los mismos, son polímeros preferidos para usar en este contexto como agente gelificante. Los fluidos que incorporan viscosificantes a base de polímeros pueden tener cualquier viscosidad apropiada, de preferencia una valor de viscosidad de cerca de 50 mPa-s o mayor a una tasa de cizallamiento de cerca de 100 s⁻¹ a la temperatura del tratamiento, más de preferencia cerca de 75 mPa-s o mayor a una tasa de cizallamiento de cerca de 100 s⁻¹ y todavía más de preferencia cerca de 100 mPa-s o mayor.

29
29

[0053] Algunos sistemas de fluido empleados en algunas modalidades de la invención son los fabricados a partir de soluciones de ciertos surfactantes viscoelásticos viscosificadores, en particular ciertas betaínas, opcionalmente en conjunto con co-surfactantes o alcoholes inferiores. Algunos ejemplos se describen en la patente estadounidense No. 6.399.546, la solicitud de patente estadounidense No. 10/054.161 y la solicitud de patente estadounidense No. 10/065.144. Algunos sistemas de fluido de surfactante viscoelástico se pueden usar a concentraciones iniciales de surfactante provistas de una viscosidad mucho más alta de lo que antes se habría pensado que era posible para los fluidos de acidificación de piedra arenisca, especialmente fluidos de acidificación únicos. En los tratamientos de la matriz, por ejemplo, este sistema inicial de fluido forma agujeros de gusano y entonces se gelifica en o cerca de la punta del agujero de gusano, causando diversión. En la fractura por ácido, por ejemplo, este fluido inicial se gelifica donde el escape es alto y por ello este sistema de fluido puede ayudar a controlar el escape.

[0054] Muchos surfactantes viscoelásticos catiónicos se pueden usar para viscosificar fluidos que se usan conforme a la invención, pero ciertos surfactantes catiónicos se prefieren. Algunos ejemplos de surfactantes viscoelásticos catiónicos incluyen las sales amina y sales de amina cuaternaria reveladas en las patentes estadounidense Nos. 5.979.557 y 6.435.277.

[0055] Algunos ejemplos de surfactantes viscoelásticos catiónicos apropiados incluyen surfactantes catiónicos que tienen la estructura:



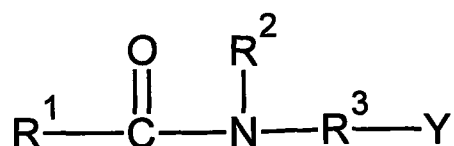
en la cual R_1 tiene de cerca de 14 a cerca de 26 átomos de carbono y puede ser de cadena ramificada o recta, aromático, saturado o insaturado y puede contener un carbonilo, una amida, una retroamida, una imida, una urea, o una amina; cada uno de R_2 , R_3 y R_4 son independientemente hidrógeno o un grupo alifático de C1 a cerca de C6 que pueden ser iguales o diferentes, tener cadena ramificada o recta, ser saturados o insaturados y uno o más de uno de los cuales puede estar sustituido con un grupo que hace que los grupos R_2 , R_3 y R_4 sean más hidrofílicos; los grupos R_2 , R_3 y R_4 se pueden incorporar en una estructura de anillo heterocíclico de 5 o 6 elementos que incluye el átomo de nitrógeno; los grupos R_2 , R_3 y R_4 pueden ser iguales o diferentes; y X' es un anión. Las mezclas de esos compuestos también son apropiadas. En otro ejemplo, R_1 tiene de cerca de 18 a cerca de 22 átomos de carbono y puede contener un carbonilo, una amida o una amina y R_2 , R_3 y R_4 iguales entre sí y contienen de 1 a cerca de 3 átomos de carbono.

[0056] Los surfactantes catiónicos que tienen la estructura $R_1N^+(R_2)(R_3)(R_4) X'$ pueden opcionalmente contener aminas que tienen la estructura $R_1N(R_2)(R_3)$. Es bien conocido que surfactantes catiónicos de amina cuaternaria comercialmente disponibles suelen

contener las aminas correspondientes (en las cuales R₁, R₂ y R₃ en el surfactante catiónico y en la amina tienen la misma estructura). Las formulaciones comercialmente disponibles de surfactante viscoelástico (VES) en concentrado como, por ejemplo, las formulaciones de surfactante catiónico viscoelástico, también pueden opcionalmente contener uno o más miembros del grupo compuesto por solventes, solventes mutuos, ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos, sales inorgánicas y oligómeros, polímeros, co-polímeros y mezclas de estos miembros. También pueden contener intensificadores del desempeño, como intensificadores de viscosidad, por ejemplo polisulfonatos o ácidos polisulfónicos.

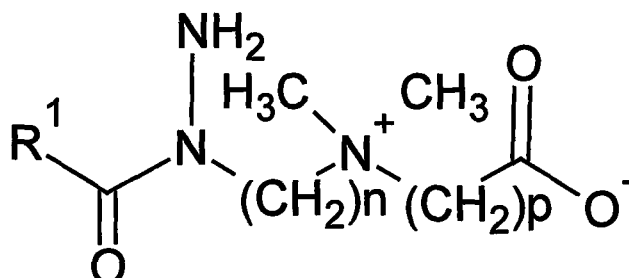
[0057] Otro surfactante catiónico viscoelástico adecuado es el cloruro de erucil bis(2-hidroxietyl)metilamonio, ("EMHAC"), también conocido como cloruro de (Z)-13 docosenil-N-N-bis (2- hidroxietyl)metilamonio. Se obtiene comúnmente de los fabricantes como una mezcla que contienen cerca de 60 por ciento en peso de surfactante en una mezcla de isopropanol, etilenglicol y agua. En esta patente, cuando nos referimos a "EMHAC" indicamos esa solución. Otras sales de amina y sales de amina cuaternaria apropiadas incluyen (bien sea solas o en combinación de conformidad con la invención), cloruro de eruciltrimetilamonio; cloruro de N-metil-N,N-bis (2 -hidroxietyl) semilla de colza amonio; cloruro de oleílmethyl bis(hidroxietyl)amonio; cloruro de erucilamidopropiltrimetilamina, bromuro de octadecilmethylbis(hidroxietyl)amonio; bromuro de octadecil tris (hidroxi etil) amonio; bromuro de octadecil dimetil hidroxietyl amonio; bromuro de cetil dimetil hidroxietyl amonio; salicilato de cetil methyl bis(hidroxietyl) amonio; 3,4,-diclorobenzoato cetil methyl bis(hidroxietyl) amonio; yoduro de cetil tris (hidroxietyl) amonio; bromuro de cosil dimetil hidroxietyl amonio; cloruro de cosil methyl bis(hidroxietyl) amonio; bromuro de cosil tris(hidroxietyl) amonio; bromuro de dicosil dimetil hidroxietyl amonio; cloruro de dicosil methyl bis(hidroxietyl) amonio; bromuro de dicosil tris (hidroxietyl) amonio; cloruro de hexadecil etil bis(hidroxietyl) amonio; yoduro de hexadecil isopropilo bis(hidroxietyl) amonio; y cloruro de cetilamino, N-octadecil piridinio.

[0058] Los surfactantes viscoelásticos zwitteriónicos también son apropiados. Algunos ejemplos de surfactantes viscoelásticos zwitteriónicos incluyen los descritos en la patente estadounidense No. 6.703.352. Los surfactantes zwitteriónicos ejemplares tienen la estructura:



[0059] En donde R₁ es un grupo hidrocarbilo que puede tener una cadena ramificada o recta, ser aromático, alifático o olefinico y contener de cerca de 14 a cerca de 26 átomos de carbono y puede incluir una amina; R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1

a cerca de 4 átomos de carbono; R3 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a cerca de 5 átomos de carbono; y Y es un grupo sustractor de electrones. Más especialmente, el surfactante zwitteriónico puede tener la estructura de la betaína:



en donde R es un grupo hidrocarbilo que puede tener una cadena ramificada o recta, ser aromático, alifático o olefinico y tener de cerca de 14 a cerca de 26 átomos de carbono y contener una amina; n = cerca de 2 a cerca de 4; y p = 1 a cerca de 5. También se pueden usar mezclas de estos compuestos.

[0060] Dos ejemplos de betaínas adecuadas son, respectivamente, BET-O-30 y BET-E-40. El surfactante viscoelástico presente en BET-O-30 es la oleilamidopropilbetaína. Recibe el nombre BET-O-30 aquí, porque como se obtiene del proveedor (Rhodia, Inc. Cranbury, New Jersey, U. S. A.) se llama Mirataine BET-O-30; contiene un grupo amida del ácido oleílico (incluye un grupo de cola de alqueno C17H33) y se suministra como surfactante activo en cerca de 30%; el resto es sustancialmente agua, cloruro de sodio, glicerol y propano-1,2-diol. Un material apropiado análogo, el BET-E-40, se usó en los experimentos descritos más adelante; un nombre químico es erucilamidopropilbetaína. El BET-E-40 también está disponible en Rhodia; contiene un grupo amida del ácido erúico (incluye un grupo de cola C21H41 alqueno) y se suministra como cerca de 40% de ingrediente activo, el resto es sustancialmente agua, cloruro de sodio e isopropanol. Los surfactantes BET y otros adecuados se describen en la patente estadounidense No. 6.703.352.

[0061] Los surfactantes viscoelásticos anfotéricos también son adecuados. Algunos ejemplos de sistemas anfotéricos de surfactantes viscoelásticos incluyen los descritos en la patente estadounidense No. 6.703,352 como, por ejemplo, óxidos de amina. Otros sistemas ejemplares de surfactantes viscoelásticos incluyen los descritos en las solicitudes de patente estadounidense Nos. 2002/0147114, 2005/0067165 y 2005/0137095, por ejemplo óxidos de amidoamina. Las mezclas de surfactantes zwitteriónicos y surfactantes anfotéricos son adecuadas. Un ejemplo es una mezcla de cerca de 13% de isopropanol, cerca de 5% de 1- butanol, cerca de 15% de éter monobutílico de etilenglicol, cerca de 4% de cloruro de sodio, cerca de 30% de agua, cerca de 30% de cocamidopropilbetaína y cerca de 2% de óxido de cocamidopropilamina.

[0062] Ciertos co-surfactantes pueden ser útiles para ampliar la tolerancia a la salmuera, para aumentar la fuerza del gel, para reducir el tiempo de curación del cizallamiento, y/o para reducir la sensibilidad al cizallamiento del sistemas de fluido basados en surfactante zwitteriónico viscoelástico, como fluidos de surfactante viscoelástico a base de betaína. Un ejemplo que se da en la patente estadounidense No. 6.703.352 es dodecilbenzenosulfonato de sodio (SDBS). Otro ejemplo es sulfonato de polinaftaleno. Los surfactantes zwitteriónicos viscoelásticos se pueden usar con o sin este tipo de co-surfactante, por ejemplo los que tienen una estructura similar al SDBS que tienen una cadena de C₆ a C₁₆ saturada o insaturada, ramificado o recta; otros ejemplos de este tipo de co-surfactante son los que tienen una cadena de C₈ a C₁₆ saturada o insaturada, ramificado o recta. Otros ejemplos adecuados de este tipo de co-surfactante, especialmente para BET-O-30, son ciertos agentes quelantes como triacetato trisódico de hidroxietilendiamina. Se sabe que muchos aditivos apropiados mejoran el desempeño de sistemas de surfactante viscoelástico gelificado; cualquiera se puede usar en la presente invención; deben someterse a prueba para determinar la compatibilidad con las composiciones y métodos de la invención antes de usarlos; algunos experimentos de laboratorio sencillos para hacer esas pruebas son bien conocidos.

[0063] Cuando se incorpora un SVE en los fluidos empleados en modalidades de la invención, el SVE puede oscilar de cerca de 0,2% a cerca de 15% por peso del peso total del fluido, de preferencia de cerca de 0,5% a cerca de 15% por peso del peso total del fluido, más de preferencia de cerca de 2% a cerca de 10% por peso del peso total del fluido. El límite inferior del SVE no debe ser menor de cerca de 0,2, 0,5, 0,7, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, o 14 por ciento del peso total del fluido y el límite superior no es mayor de cerca de 15 por ciento del peso total del fluido, específicamente no mayor de cerca de 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 1, 0,9, 0,7, 0,5 o 0,3 por ciento del peso total del fluido. Los fluidos que incorporan viscosificantes a base de SVE pueden tener cualquier viscosidad apropiada, de preferencia un valor de viscosidad de menos de cerca de 100 mPa-s a una tasa de cizallamiento de cerca de 100 s⁻¹ a la temperatura del tratamiento, más de preferencia menos de cerca de 75 mPa-s a una tasa de cizallamiento de cerca de 100 s⁻¹ e incluso más de preferencia menos de cerca de 50 mPa-s.

[0064] Cuando se incorpora, el medio acuoso de los fluidos útiles de la invención puede ser agua o salmuera. Cuando el medio acuoso es una salmuera, la salmuera es agua que comprende opcionalmente sal(es) inorgánica(s), sal(es) orgánica(s), o mezcla(s) de las mismas. Las sales inorgánicas preferidas incluyen halidos de álcalis metálicos, más de preferencia cloruro de potasio. La fase de transporte de la salmuera también puede comprender una sal orgánica más de preferencia formato de sodio o potasio. Preferido sales inorgánicas divalentes incluyen halidos de calcio, más de preferencia cloruro de calcio o bromuro de calcio. También se pueden usar bromuro de sodio, bromuro de

potasio o bromuro de cesio. La sal se elige por razones de compatibilidad, es decir, en donde el fluido de perforación del yacimiento emplea una fase particular de salmuera y se elige una fase de fluida de salmuera de terminación/ limpieza que tenga la misma fase de salmuera.

[0065] Otro tipo de componente polimérico se puede incluir en los fluidos útiles de la invención para alcanzar una variedad de propiedades incluidas, pero sin limitaciones, mejora de la suspensión, intensificación de la viscosidad, diversión, capacidades de transporte de partículas y estabilidad de la fase gaseosa. Estos polímeros pueden estar en forma de fibras o partículas o cualquier combinación de las mismas y pueden ser de naturaleza hidrofílica o hidrofóbica, pero se prefieren los polímeros hidrofílicos. Los polímeros también pueden ser sólidos, amorfos o cristalinos. Cuando los polímeros son fibras, pueden ser cualquier material fibroso como, pero no necesariamente limitado, fibras orgánicas naturales, materiales conminutos de plantas, fibras de polímeros sintéticos (como ejemplos no limitantes poliéster, poliaramida, poliamida, novoloide o un polímero de tipo novoloide), fibras orgánicas sintéticas fibriladas, fibras cerámicas, fibras inorgánicas, fibras metálicas, filamentos metálicos, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de polímeros naturales y mezclas de los mismos. Las fibras particularmente útiles son fibras de poliéster recubiertas para que sean altamente hidrofílicas, como, pero sin limitaciones, fibras de tereftalato de polietileno (PET) DACRON® disponibles de Invista Corp. Wichita, KS, USA, 67220. Otros ejemplos de fibras útiles incluyen, pero sin limitaciones, fibras de poliéster de ácido poliláctico, fibras de poliéster de ácido poliglicólico, fibras de alcohol polivinílico y similares. Cuando se usan en fluidos de la invención, estos componentes poliméricos pueden incluirse en cualquier concentración apropiada, de preferencia de cerca de 1 a cerca de 15 gramos por litro de fluido, más de preferencia la concentración de fibras son de cerca de 2 a cerca de 12 gramos por litro de fluido y todavía más de preferencia de cerca de 2 a cerca de 10 gramos por litro de fluido. También, cuando el polímero es un ácido condensado, como ácido poliláctico, ácido poliglicólico, copolímeros de ácido poliláctico y ácido poliglicólico, o mezcla de ácido poliláctico y ácido poliglicólico, en la forma de partículas, como perlas como ejemplo no limitante, el polímero se puede usar como componente generador de ácido en la acidificación o la fractura por ácido.

[0066] Algunas modalidades de la invención también pueden incluir poner partículas de un agente de sostén que son sustancialmente insolubles en los fluidos del lecho sedimentario. Las partículas de un agente de sostén transportadas por el fluido de tratamiento permanecen en la fractura creada, con lo cual mantienen la fractura abierta cuando la presión de fractura se libera y el pozo se pone en producción. Los agentes de sostén adecuados incluyen, pero sin limitaciones, arena, cáscaras de nuez de nogal, bauxita sinterizada, perlas de vidrio, materiales cerámicos, materiales naturales, o

similares. También se pueden usar mezclas de agentes de sostén. Si se usa arena, típicamente será de tamaño de cerca de 20 a cerca de 100 malla estándar estadounidense. Los materiales naturales pueden ser materiales naturales no derivados y/o no procesados, así como materiales basados en materiales naturales que han sido procesados y/o derivados. Algunos ejemplos adecuados de materiales naturales en partículas para usar como agentes de sostén incluyen, pero son necesariamente se limitan a: cáscaras molidas o trituradas de nueces como nuez de nogal, coco, nuez de pecana, almendra, nuez de tagua, nuez de Brasil, etc.; cáscaras de semillas molidas o trituradas (incluidos carozos de frutas) de semillas de frutas como ciruela, aceituna, melocotón, cereza, albaricoque, etc.; cáscaras de semillas molidas o trituradas de otras plantas como maíz (p.ej., mazorcas o tusas de maíz), etc.; materiales procesados de madera como los derivados de maderas como roble, nogal americano, nogal, álamo, caoba, etc., incluidas aquellas maderas que han sido procesadas mediante molienda, astillado, u otra forma de particulación, procesamiento, etc. Se puede encontrar más información sobre las nueces y su composición en la Enciclopedia of Chemical Technology, Editada por Raymond E. Kirk y Donald F. Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Volumen 16, páginas 248-273 (bajo el acápito "Nuts"), Copyright 1981.

[0067] La concentración de agente de sostén en el fluido puede ser cualquier concentración conocida del estado de la técnica y de preferencia estará en el intervalo de cerca de 0,05 a cerca de 3 kilogramos de agente de sostén por litro de fluido de tratamiento. También, cualquiera de las partículas de un agente de sostén se puede recubrir además con una resina para mejorar potencialmente la fuerza, la capacidad de aglomeración y las propiedades de flujo retrógrado del agente de sostén.

[0068] En algunas modalidades del método de la invención, además de la estimulación de la matriz de piedra arenisca, las composiciones de fluidos de la invención se pueden usar para acidificación de fractura de piedra arenisca, remoción de lodos de perforación o residuos de filtro, o para limpieza de empaquetaduras de agente de sostén o empaquetadura de gravilla, o cualquier tratamiento similar, siempre y cuando el sólido primario que se va a remover es una arcilla. En estos tratamientos se pueden usar como a pre-enjuague, como el fluido principal, o como a post-enjuague. En forma viscosificada, además de los usos que se acaban de enumerar, la modalidades de fluido de la invención se pueden usar para fracturado hidráulico, empaquetadura de gravilla, empaquetadura de fractura y formación de fracturas sostenidas con agujeros de gusano como se describe en la solicitud de patente estadounidense No. 10/248.540 (presentada el 28 de enero de 2003, cedida a Schlumberger Technology Corporation). Cuando se usa en colocación o limpieza de agentes de sostén y empaquetaduras de gravilla (de empaquetaduras de gravilla o agente de sostén que han sido taponados o parcialmente taponados por finos migratorios o por precipitación), las modalidades de fluido de la invención tienen una

ventaja sobre otros fluidos de limpieza previamente empleados más fuertemente ácidos porque las modalidades de fluido de la invención no causan la pérdida de la fuerza de trituración de los agentes de sostén o la gravilla. Cuando se usan en colocación de empaquetaduras, permiten hacer la colocación y la limpieza en una sola etapa. Los tratamientos de campos petroleros que se examinan aquí que se pueden mejorar por el uso de fluidos que son modalidades de la presente invención son conocidos de la persona medianamente versada en la técnica, cuando se llevan a cabo con fluidos previamente conocidos, exceptuados los métodos revelados en la solicitud de patente estadounidense No. 10/248.540. Antes de usar modalidades de fluido de la invención en las modalidades mejoradas de los métodos de la invención, la persona medianamente versada en la técnica realizaría pruebas de laboratorio o simulaciones de computador para asegurarse de que el fluido seleccionado será eficaz para la finalidad de uso; se considera que estas precauciones normales caen dentro del alcance de las modalidades de la invención.

[0069] Las composiciones de los fluidos para el tratamiento de pozos de las modalidades de la presente invención se pueden usar para remover lodos de perforación que contienen arcilla y residuos de filtro del pozo abierto. La remoción de lodo de perforación y residuos de filtro tiene lugar con especial facilidad si el lodo contiene carbonatos, especialmente carbonato de calcio, pero suele ser difícil si el depósito contiene arcillas. La remoción del lodo de perforación se puede lograr por cualquier técnica conocida del estado de la técnica e involucra las etapas de inyectar una composición de fluido de tratamiento de pozo de la presente invención dentro del pozo abierto.

[0070] Las composiciones de los fluidos para el tratamiento de pozos de las modalidades de la presente invención se puede usar en la estimulación de la matriz de lechos sedimentarios subterráneos que rodean a las perforaciones. Dichos métodos de estimulación de la matriz (acidificación) en general involucran el bombeo de composición de tratamiento de pozo que contiene ácido por el pozo abierto abajo y afuera a través de perforaciones practicadas dentro del lecho sedimentario objetivo. Se pueden usar empaquetadores en el pozo abierto para controlar las zonas del lecho sedimentario dentro de las cuales el fluido de tratamiento se inyecta desde el pozo abierto, si el pozo tiene perforaciones en más de una zona. Después de que la composición ha sido inyectada en el lecho sedimentario, opcionalmente el pozo puede ser cerrado durante un tiempo para permitir una reacción más completa entre el ácido y el material del lecho sedimentario. El resultado deseado del tratamiento es un aumento de la permeabilidad del lecho sedimentario, por ejemplo por la creación o agrandamiento de pasajes a través del lecho sedimentario y por ende un aumento de la velocidad de producción de fluidos del lecho sedimentario como petróleo y gas.

36

3b

[0071] Parámetros como tasa de bombeo, tiempo de bombeo, tiempo de cierre, contenido de ácido y empaquetadura de aditivo, se tienen que determinar para cada tratamiento particular dado que cada uno de estos parámetros depende de la extensión del daño, la geología del lecho sedimentario (p.ej., permeabilidad), la temperatura del lecho sedimentario, la profundidad de la zona de producción, etc. Un diseñador de tratamientos de pozo medianamente versado en la técnica está familiarizado con las características esenciales de los tratamientos de acidificación de la matriz.

[0072] La persona medianamente versada en la técnica reconocerá que las composiciones de tratamiento del pozo de las modalidades de la presente invención se pueden usar en la fractura por acidificación de un lecho sedimentario. Al aumentar la presión de bombeo (hasta superar el estrés mínimo de la roca *in situ*), un tratamiento de acidificación de la matriz se convierte en tratamiento de fractura por ácido. A diferencia de tratamientos de fractura sin ácido, en los cuales un agente de sostén es altamente deseado para mantener abierta la fractura después de liberar la presión de bombeo, en los tratamientos de fractura por ácido, las caras de las fracturas formadas por la alta presión de bombeo son corroídas por el ácido para cerrar un trayecto de flujo para los hidrocarburos hasta la perforación después de liberar la presión de bombeo.

[0073] Se puede usar cualquier secuencia adecuada de inyección, al alcance de la persona medianamente versada en la técnica, de conformidad con la invención. Una secuencia preferida de inyección de fluidos en estimulación de la matriz de piedra arenisca (acidificación) cuando hay flúor en el fluido principal del tratamiento es un pre-enjuague de salmuera, seguido de un pre-enjuague ácido opcional que no incluye flúor n donde hay una presencia sustancial de carbonato dentro del lecho sedimentario, entonces se inyecta el principal fluido de tratamiento de acidificación, seguido de un post-enjuague de desplazamiento. En un tratamiento típico en el cual se introduce flúor en de una perforación o lecho sedimentario, se puede usar un pre-enjuague como un solvente mutuo o tolueno, xileno o similares, si se desea, para limpiar el pozo abierto y el lecho sedimentario circundante de depósitos orgánicos como parafinas o asfaltenos.

Opcionalmente, el pre-enjuague para remover depósitos orgánicos puede ir seguido de un pre-enjuague de HCl o un ácido orgánico, especialmente ácido acético, para disolver los carbonatos del lecho sedimentario y así asegurar que no queda calcio (como carbonato de calcio) en la región. En la piedra arenisca, un pre-enjuague ácido suele ser una solución de ácido al 5 a 15% que contiene un inhibidor de la corrosión. Esto puede ayudar a prevenir la posterior precipitación de fluoruro de calcio cuando se introduce flúor y ahorra fluoruros o fuentes de flúor más costosos. El post-enjuague de desplazamiento (para pozos de petróleo un hidrocarburo como diesel, o un ácido al 15%; para pozos de gas, ácido o un gas como nitrógeno o gas natural) también aísla el flúor no gastado de la salmuera que se puede usar para enjuagar la tubería, y restablece la

condición humedecida con agua del lecho sedimentario y de cualquier precipitado que se haya formado. La secuencia de etapas se puede repetir. El pre-enjuague y/o post-enjuague también ayudan a minimizar las incompatibilidades entre los fluidos de tratamiento y el petróleo. Aunque las formulaciones de las modalidades de la invención son compatibles con bajas concentraciones de agentes no emulsionantes y no son altamente ácidas, para prevenir la formación de emulsiones y fango por el contacto de petróleo crudo con ácido, también es una buena práctica pre-enjuagar o post-enjuagar el pozo con un solvente mutuo, de preferencia ésteres, éteres y alcoholes de bajo peso molecular y más de preferencia éter monobutílico de etilenglicol o DPM. El solvente mutuo, como el éter monobutílico de etilenglicol al 10%, se usa como un post-enjuague para desprender cualquier surfactante humedecedor de petróleo de la superficie y dejarla humedecida con agua. También es frecuente sobre-enjuagar o post-enjuagar con una solución acuosa que contiene, por ejemplo, 5 por ciento por peso de cloruro de amonio o 10 por ciento de ácido acético glacial. En muchos casos, cuando se usan fluidos que son modalidades de la presente invención, se necesita poco o ningún pre-enjuague o post-enjuague. Si se desea hacer un post-enjuague, sólo tiene que hacerse con cloruro de amonio. Esto es porque los fluidos que son modalidades de la presente invención son más compatibles con sodio, potasio, calcio y petróleo crudo que la mayoría de los otros fluidos de tratamiento que contienen flúor.

[0074] La cantidad óptima de bifluoruro de amonio para un tratamiento dado en el cual se va a disolver arcilla está dictada en principio por la temperatura, la cantidad de material que se disuelve muy fácilmente, como CaCO_3 presente y por la presencia de cationes diferentes de los de silicio y aluminio, como los cationes de sodio, potasio y calcio, que pueden formar fluoruros insolubles en ciertas condiciones. A bajas temperaturas, como de cerca de 200°F (cerca de 93°C), se pueden mantener grandes cantidades de silicio en solución, pero las sales de amonio-aluminio-flúor se precipitan. La mayoría de las modalidades de fluido de la invención estimulan la piedra arenisca a bajas temperaturas. A temperaturas más altas, o en presencia de cantidades significativas de carbonatos que contienen calcio o magnesio, la cantidad de bifluoruro de amonio a emplear debe ser menor. Por ejemplo, a 250°F (121°C), los núcleos de piedra arenisca de Berea son estimulados por un fluido que contiene 20 por ciento en peso de DAE activo y 3 por ciento en peso de bifluoruro de amonio, pero son dañados por un fluido que contiene 20 por ciento en peso de DAE activo y 5 por ciento en peso de bifluoruro de amonio. A 300°F (149°C) se precipita más silicio y se debe usar menos bifluoruro de amonio. No para limitarse por la teoría, pero creemos que estos efectos se deben sustancialmente a cambios en el complejo equilibrio de las ecuaciones (6-8) de arriba, de manera que el aluminio se precipita como sales de amonio-aluminio-flúor a bajas temperaturas al tiempo que deja un exceso de flúor disponible para mantener una

cantidad sustancial de silicio en solución. A temperaturas más altas, el amonio se libera de la sal y el agente quelante puede percolar aluminio (de minerales como arcillas) el cual también forma complejos con el agente quelante y flúor. Por ejemplo, creemos que se puede usar cerca de 2 por ciento en peso de bifluoruro de amonio con DAE hasta cerca de 250°F (121°C), o con piedras areniscas que tienen hasta cerca de 2 por ciento en peso de carbonatos, pero el límite es de cerca de 1 por ciento en peso de bifluoruro de amonio a temperaturas más altas, o con piedras areniscas que tienen mayores contenidos de carbonato. con contenidos de carbonato por encima de cerca de 5 por ciento, el bifluoruro de amonio se debe limitar a cerca de 0,5 por ciento en peso. No es para limitarse por la teoría, pero creemos que el sílice producido por demasiado bifluoruro de amonio es más dañino que las sales de aluminio que se pueden precipitar a temperaturas más bajas. En la mayoría de los casos, 1 por ciento en peso de bifluoruro de amonio será la concentración de elección; en algunos casos se puede elegir hasta 2 por ciento en peso de bifluoruro de amonio; en unos pocos casos puede ser posible usar hasta cerca de 5 por ciento en peso de bifluoruro de amonio.

[0075] Los principales atributos de las modalidades de fluido de la invención en comparación con otros fluidos que se usan para disolver aluminosilicatos dentro del pozo, los fluidos son tolerantes al calcio, tolerantes al hierro, insensibles a los tipos de aluminosilicatos presentes, se puede usar dentro de una amplia gama de temperaturas y son compatibles con el petróleo crudo. Las modalidades de fluido de la invención se usan en modalidades del método de la invención de formas convencionales, excepto que pueden requerir poco o ningún aditivo de inhibición de la corrosión o aditivos de control de arcilla y pueden requerir poco o ningún tratamiento de pre-enjuague o post-enjuague. Los fluidos tampoco tienen que ser retardados (por ejemplo por viscosificación o por formación de emulsiones). Sin embargo, los inhibidores de la corrosión, los aditivos de control de arcilla, los pre-enjuagues, post-enjuagues y métodos retardantes se pueden usar dentro del alcance de las modalidades de la invención. Los fluidos de las modalidades de la invención pueden disolver tanta arcilla como 9:1 de lodos ácidos con la disolución simultánea de grandes cantidades de calcio y dan mínima disolución de zeolitas y son menos dañinos para las arcillas sensibles al ácido o los feldespatos que los fluidos que contienen HCl o altas concentraciones de HF. También son más seguros para el personal.

[0076] En algunas otras modalidades de la invención se realiza una operación de fractura después del tratamiento principal de acidificación, usando fluido de disolución viscosos que contienen un agente de disolución de silicatos, como un ácido, quelante o combinación de los dos (como los descritos en la solicitud de patente estadounidense Ser. No. 11/279.207), en donde el fluido viscoso crea una fractura en el lecho sedimentario. Esos métodos pueden crear conductos permeables que soslayan el daño

39
39

causado cerca de la perforación. Alternativamente, para la operación de fractura se puede usar un fluido viscosificado que no contiene un agente de disolución. Además, en otra modalidad, para la operación de fractura se puede usar tanto un fluido de disolución viscoso que contiene un agente de disolución de silicatos y un fluido viscosificado que no contiene un agente de disolución, en donde los dos fluidos se usan en una configuración en tándem en cualquier orden, secuencia o episodio de inyección apropiado. Puede o no añadirse un agente de sostén a los fluidos descritos en estas modalidades. También, en estas modalidades, después de la inyección del fluido(s) en el lecho sedimentario a una presión que sobrepasa la presión de iniciación de fractura del lecho sedimentario, el o los fluidos viscosos se escapan dentro de las caras de la fractura para estimular el lecho sedimentario. Entonces se alivia la presión de iniciación lo cual permite que la fractura hidráulica se cierre. Entonces se puede establecer el flujo retrógrado del lecho sedimentario para producir un volumen sustancial del fluido de tratamiento.

[0077] Algunas otras modalidades de la invención son composiciones que incluyen un líquido acuoso, una fuente de flúor y una cantidad efectiva de un ácido alcanosulfónico para ajustar el pH del fluido a cerca de 5 o menos. De preferencia, el pH es menor o igual a cerca de 4, más de preferencia menor o igual a 3 y todavía más de preferencia menor o igual a 2,7. En estas composiciones, puede o no añadirse ácido fluorhídrico a la composición como fuente de flúor y puede o no añadirse ácido clorhídrico al fluido para ajustar el pH. Se puede usar cualquier fuente adecuada de flúor, incluidos, pero sin limitaciones, HF, ácido fluobórico, bifluoruro de amonio, fluoruro de amonio y similares. Las composiciones también pueden incluir ácido bórico, o por lo menos un ácido orgánico, o cualquier combinación de los mismos. El ácido alcanosulfónico preferible es el ácido metanosulfónico.

[0078] Los métodos y/o composiciones de la invención se pueden usar en cualquier aplicación apropiada, como, pero no necesariamente limitado a las siguientes, estimulación de la matriz (disolución de la matriz, acidificación de la matriz), acidificación, limpiadores industriales y domésticos, disolución de incrustaciones en perforaciones, limpieza de residuos de filtro, remoción de residuos de lodos, remoción de incrustaciones, limpieza de pozos, limpieza de empaquetaduras de gravilla, limpieza de tubos enrollables, limpieza de revestimientos y similares y en cualquier otro uso de fluidos ácidos en campos petroleros y en otros lugares.

[0079] Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar los métodos de uso del fluido viscosificado de la disolución del lecho sedimentarios para crear fracturas por ácido en la piedra arenisca y no se debe interpretar que limitan el alcance de la invención, a menos que se indique expresamente lo contrario en las reivindicaciones que se anexan.

Todos los porcentajes, concentraciones, cocientes, partes, etc., son por peso a menos que se anote o resulte aparente lo contrario en el contexto de su uso.

EJEMPLOS

[0080] Los siguientes ejemplos ilustran algunos métodos de la presente invención, como aparecen en la descripción detallada.

[0081] La siguiente técnica de prueba de la lechada se llevó a cabo para determinar disolución de silicato de aluminio en los ejemplos 1 hasta 18. Usando un reactor de lechada de Parr Instrument Company, Moline, Illinois, la celda de prueba utilizada es un reactor de presión modificado de Parr serie 4500, con una capacidad de 1 L de fluido. El fluido en el reactor se agitó a 100 rpm usando un impulsor de 4 hojas operado por un motor eléctrico acoplado a un impulsor magnético. La celda también se adaptó con un tubo de inmersión de 4" para permitir la adquisición de muestras con base en el tiempo. La celda también se adaptó con un regulador de presión retrógrada, que se fijó en 200 psi. La celda y las partes internas del reactor estaban hechas de Hastelloy B. Todas las líneas de conexión estaban hechas de 316 S y el frasco calentado de transferencia estaba hecha de 316 S cubierto de Teflón. Se pusieron cerca de 75 mL de agua destilada dentro de la taza del reactor. Se puso una taza de Teflón dentro de la taza del reactor desplazando el agua sobrante, y luego se sacó, se puso sobre una balanza y la balanza se taró a cero. Se pusieron aproximadamente 70 gramos de sólidos de caolinita dentro de la taza de Teflón y se devolvió a la taza del reactor. La taza del reactor entonces se puso sobre el elevador del reactor. Entonces se subió el elevador, se fijaron los collares la taza y los tornillos prensadores se apretaron en patrón de estrella. Una vez que los collares quedaron asegurados en su sitio, el elevador fue bajado y subido hasta que quedó asegurado en posición. Entonces se envolvió la parte superior la taza de Parr con envoltura aislante y se inició el controlador de temperatura y se fijó la rotación objetivo. Después de abrir las válvulas de purga en la parte superior y la válvula que lleva al fondo del acumulador, se bombearon aproximadamente 500 g de solución ácida dentro de la carcasa de la carcasa del acumulador usando una bomba Masterflej. Después de cerrar las válvulas de la parte superior e inferior del acumulador, se fijó el calentador en la temperatura deseada. El acumulador se purgó bajo presión con nitrógeno y esa presión se usó para transferir el fluido calentado a la taza del reactor de Parr, y se comenzó la medición del tiempo de reacción. Se adquirieron muestras de fluido a intervalos definidos para análisis ICP.

[0082] Para realizar cada prueba de lechada se pusieron aproximadamente 70 g de caolinita pesada en un forro de Teflón que entonces se puso en la celda, se cerró y se calentó hasta la temperatura de prueba (con una pequeña cantidad de presión de nitrógeno). El fluido de prueba (aproximadamente 500 g de líquido pesado) se bombeó dentro del matraz de transferencia, el cual también se calentó hasta la temperatura de

prueba. Cuando las dos cámaras se encontraban a la temperatura de prueba, el fluido de prueba se transfirió a la cámara que contenía la arcilla agitada (a 100 rpm) y se inició la medición del tiempo. A intervalos apropiados ($t = 0, 15, 30, 45, 60, 120, 180$ y 240 min.), se extrajeron pequeñas muestras de fluido de la cámara, se pasaron de inmediato por un filtro de $0,20$ mm, se pesaron y se diluyeron con ácido nítrico al 2%. Las concentraciones de aluminio y silicio en disolución se midieron en cada una de esas muestras usando un instrumento de espectrometría de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado Perkin-Elmer Optima 2000 DV (ICP-OES).

[0083] Para cada muestra de las descritas en los siguientes ejemplos las mediciones del pH se realizaron usando un medidor de pH Accumet Research AR50 en condiciones típicas de prueba de laboratorio (presión y temperatura ambientales de cerca de 25°C). El instrumento se calibró inicialmente usando soluciones comerciales de amortiguador cuyos valores de pH eran de $4,0, 7,0$ y $10,0$, respectivamente. Después de mezclar los fluidos, se midió el pH de los fluidos digitalmente usando el AR50 y el pH se registró después de sumergir la sonda de pH en la solución durante por lo menos un minuto.

Ejemplos 1 – 9

[0084] En los ejemplos 1 hasta 9, se prepararon muestras acuosas mezclando con agua, 9% por peso de ácido fórmico y 5% por peso de bifluoruro de amonio, todos con base en el peso total del fluido. Para los ejemplos 1, 4 y 7, se incorporó siete por ciento por peso, con base en el peso total del fluido, de una solución al 36% por peso de ácido clorhídrico en agua, en tanto que para los ejemplos 3, 6 y 9, se incorporó siete por ciento por peso, con base en el peso total del fluido, de una solución al 70% por peso de ácido metanosulfónico en agua. Para cada ejemplo, 500 mL de la muestra de prueba se mezclaron con 70 g de arcilla de caolinita. La temperatura de prueba para los ejemplos 1 hasta 3 fue de 80°C , para los ejemplos 4 hasta 6 fue de 100°C y para los ejemplos 7 hasta 9, de 125°C . Para cada ejemplo, el tiempo de disolución de prueba transcurrido fue de cerca de 4 horas y las muestras de pruebas se agitaron a 100 rpm. Los resultados aparecen en la tabla II:

Tabla II

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Concentración de aluminio disuelto	7580 ppm	393 ppm	5450 ppm
Concentración de silicio disuelto	318 ppm	3490ppm	271 ppm
Ácido fuerte	HCl	--	MSA
Temperatura de prueba	80°C	80°C	80°C
pH	1,5	3,1	1,6

Ej. 4

Ej. 5

Ej. 6

Concentración de aluminio disuelto	4170 ppm	230 ppm	5520 ppm
Concentración de silicio disuelto	377 ppm	1100 ppm	337 ppm
Ácido fuerte	HCl	--	MSA
Temperatura de prueba	100°C	100°C	100°C
pH	1,5	3,1	1,6

	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Concentración de aluminio disuelto	3070 ppm	1020 ppm	1810 ppm
Concentración de silicio disuelto	1150 ppm	163 ppm	253 ppm
Ácido fuerte	HCl	--	MSA
Temperatura de prueba	125°C	125°C	125°C
pH	1,5	3,1	1,6

[0085] Los resultados sugieren que el pH de los fluidos a base de MSA es bastante similar al de los fluidos que contienen HCl y como resultado concentración de aluminio de los fluidos a base de MSA es también similar a la de los fluidos a base de HCl Otra evidencia de la ventaja del MSA es que las soluciones hechas sin ácido tienen un pH más alto y una menor concentración de Al, probablemente debido a la precipitación indeseable de aluminato por los productos.

Ejemplos 10 - 18

[0086] Para mayor ilustración de algunas otras modalidades de la invención, en los ejemplos 10 hasta 18 se prepararon muestras acuosas mezclando con agua, 13% por peso de ácido cítrico, 5% por peso de bifluoruro de amonio y 2,5% por peso de ácido bórico, todos con base en el peso total del fluido. Para los ejemplos 10, 13 y 16, se incorporó cuatro por ciento por peso, con base en el peso total del fluido, de una solución al 36% por peso de ácido clorhídrico en agua, en tanto que para los ejemplos 12, 15 y 18, se incorporó cuatro por ciento por peso, con base en el peso total del fluido, de una solución al 70% por peso de ácido metanosulfónico en agua. Para cada ejemplo, 500 mL de la muestra de prueba se mezclaron con 70 g de arcilla de caolinita. La temperatura de prueba para los ejemplos 10 hasta 12 fue de 80°C, para los ejemplos 13 hasta 15, de 100°C y para los ejemplos 16 hasta 18, de 125°C. Para cada ejemplo el tiempo de disolución de prueba transcurrido fue de cerca de 4 horas y las muestras de prueba se agitaron a 100 rpm. Los resultados se dan en la Tabla III:

Tabla III

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Concentración de aluminio disuelto	6430 ppm	3180 ppm	13100 ppm
Concentración de silicio disuelto	1040 ppm	198 ppm	302 ppm
Ácido fuerte	HCl	--	MSA

13
173

Temperatura de prueba	80°C	80°C	80°C
pH	2,6	3,4	2,7
	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Concentración de aluminio disuelto	7840 ppm	1650 ppm	9260 ppm
Concentración de silicio disuelto	358 ppm	366 ppm	556 ppm
Ácido fuerte	HCl	--	MSA
Temperatura de prueba	100°C	100°C	100°C
pH	2,6	3,4	2,7
	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18
Concentración de aluminio disuelto	6260 ppm	5000 ppm	7840 ppm
Concentración de silicio disuelto	378 ppm	435 ppm	338 ppm
Ácido fuerte	HCl	--	MSA
Temperatura de prueba	125°C	125°C	125°C
pH	2,6	3,4	2,7

[0087] Aunque los métodos que se han descrito aquí son y típicamente se usan para la producción de hidrocarburos, también se pueden usar para la inyección de pozos y para la producción de otros fluidos, como agua o salmuera. Las modalidades particulares reveladas arriba sólo son ilustrativas, ya que la invención puede ser modificada y practicada de formas diferentes pero equivalentes aparentes para la persona medianamente versada en la técnica que tiene el beneficio de las enseñanzas que aquí aparecen. Además, no se pretende que haya limitaciones de los detalles aquí demostrados, diferentes de las descritas en las reivindicaciones que se anexan a continuación. Por tanto, resulta evidente que las modalidades particulares arriba reveladas se pueden alterar o modificar y que todas esas variaciones se consideran dentro del alcance y el espíritu de la invención. Según esto, la protección que aquí se busca es la estipulada en las siguientes reivindicaciones.

44
141**REIVINDICACIONES**

1. Un método para tratar un lecho sedimentario subterráneo silíceo penetrado por una perforación para aumentar la permeabilidad del lecho sedimentario, el cual método comprenden inyectar en el lecho sedimentario una mezcla ácida acuosa formada por la combinación de un líquido acuoso, una fuente de flúor y una cantidad efectiva de un ácido alcanosulfónico para ajustar el pH del fluido a cerca de 6 o menos, el cual ácido alcanosulfónico está representado por la fórmula:
$$R_1SO_3H$$

en donde R_1 representa un residuo alquílico no ramificado, ramificado o cíclico.
2. El método de la reivindicación 1 en donde el pH es menor o igual a cerca de 4, de preferencia menor o igual a cerca de 3, o más de preferencia menor o igual a cerca de 2,7.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, siempre y cuando el ácido fluorhídrico no se añada al fluido como fuente de flúor.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, siempre y cuando el ácido clorhídrico no se añada al fluido para ajustar el pH.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde ácido fluobórico se añade al fluido como fuente de flúor.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde se añade bifluoruro de amonio al fluido como fuente de flúor.
7. El método de la reivindicación 6 en donde el bifluoruro de amonio se encuentra presente en una cantidad entre cerca de 0,5 y cerca de 6 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, de preferencia entre cerca de 1 y cerca de 5 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, más de preferencia entre cerca de 3 y cerca de 5 por ciento en peso con base en el peso total del fluido.
8. El método de la reivindicación 1 en donde se fluoruro de amonio añade al fluido como fuente de flúor y en donde el fluoruro de amonio se encuentra presente en una cantidad de entre cerca de 1 y cerca de 8 por ciento en peso con base en el peso total del fluido, de preferencia entre cerca de 3 y cerca de 7 por ciento en peso con base en el peso total del fluido y más de preferencia entre cerca de 5 y cerca de 7 por ciento en peso con base en el peso total del fluido.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el fluido además comprende ácido bórico.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el fluido además comprende uno o más de entre ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico,

- ácido glicólico, ácido sulfámico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido metilsulfámico o ácido cloroacético.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que además comprende un ácido quelante seleccionado de entre el grupo compuesto por ácido maleico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido nitrilotriacético, ácido hidroxietiliminodiacético, ácido hidroxietilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido ciclohexilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, sales de amonio de los mismos, sales de litio de los mismos, sales de sodio de los mismos y mezclas de los mismos. 13
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el fluido además comprende un surfactante a base de óxido de amidoamina. 15
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el fluido además comprende un polímero seleccionado de entre el grupo compuesto por los polímeros láctidos sustituidos, polímeros láctidos no sustituidos, polímeros glicólicos, polímeros de ácido poliláctico, polímeros de ácido poliglicólico, copolímeros de ácido poliláctico y ácido poliglicólico, copolímeros de ácido glicólico con otros grupos funcionales que contienen hidroxil, ácido carboxílico o ácido hidroxicarboxílico, copolímeros de ácido láctico con otros radicales que contienen hidroxil-, ácido carboxílico o ácido hidroxicarboxílico, o mezclas de los mismos. 19
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde un pre-enjuague ácido libre de flúor se inyecta antes de la inyección en el lecho sedimentario de la mezcla ácida acuosa, en donde el pre-enjuague se inyecta para remover sustancialmente los carbonatos presentes en la mineralogía de la zona del lecho sedimentario que se va a tratar. 20
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que además comprende inyectar a un fluido viscosificado a base de ácido, en donde la inyección del fluido viscosificado a base de ácido crea una fractura dentro del lecho sedimentario. 21
16. El método de la reivindicación 15 que además comprende inyectar un fluido viscosificado después de la inyección del fluido viscosificado a base de ácido. 22
17. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido alcanosulfónico es ácido metanosulfónico. 35
18. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tratamiento es uno o más de entre disolución de la matriz, acidificación de la matriz, acidificación, disolución de incrustaciones, limpieza de residuos de filtro, remoción de residuos de lodos, remoción de incrustaciones, limpieza de pozos, limpieza de empaquetaduras de gravilla, limpieza de tubos enrollables o limpieza de revestimientos. 36

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

MITCHELL, Thomas
110 Schlumberger Drive MD1
Sugar Land TX 77478
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year)

23.02.2009

Applicant's or agent's file reference
56.0969PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/IB2007/054596

International filing date (day/month/year)
12.11.2007

Priority date (day/month/year)
06.12.2006

Applicant
Schlumberger Canada Limited

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

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

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

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

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

Name and mailing address of the international
preliminary examining authority:



European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Authorized Officer

Charles, Isabelle
Tel. +31 70 340-9846



117
27

PATENT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 56.0969PCT	FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/B2007/054596	International filing date (day/month/year) 12.11.2007	Priority date (day/month/year) 06.12.2006
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C09K8/52		
Applicant Schlumberger Canada Limited		
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ sent to the applicant and to the International Bureau a total of sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).		
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 2008-07-25	Date of completion of this report 23.02.2009	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Authorized officer Boulon, Annie Telephone No. +31 70 340-2340 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/IB2007/054596

418
28

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))

2. With regard to the elements* of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-36 as originally filed

Claims, Numbers

1-18 as originally filed

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

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

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

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

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

5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/IB2007/054596

49
#1

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1,2</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-18</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-18</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

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

International application No.

PCT/IB2007/054596

50
30

Re Item V.

1 Preliminary remark

Claims 1,3,4 and 11 do not fulfil the requirements of Article 6 PCT for the following reasons:

Claim 1 is drafted as a "process claim", although the only technical features disclosed are the composition and the result to be achieved. There is thus a doubt about the category of claim 1 and the matter for which protection is sought is not clearly defined.

Claims 3 and 4 which refer to the preceding claims (eg 1 and 2) and are only defined by a negative characteristic which was not mentioned in claims 1 and 2, also lack clarity.

Claim 11 reads : " the method of any of the preceding claims further comprising a chelating acid" . It seems that a part of the sentence has been omitted , which renders the matter for which protection is sought unclear.

2 Reference is made to the following documents:

D1 : US 4 669 545 A (SLAUGH LYNN H [US]) 2 June 1987 (1987-06-02)

D2 : WO 2006/085132 A (SCHLUMBERGER CA LTD [CA]; SCHLUMBERGER SERVICES PETROL [FR]; SCHLUMBER) 17 August 2006 (2006-08-17)

D3 : WO 2005/071038 A (SCHLUMBERGER CA LTD [CA]; SCHLUMBERGER SERVICES PETROL [FR]; SCHLUMBER) 4 August 2005 (2005-08-04)

3 INDEPENDENT CLAIM 1

2.1 The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claim 1 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Document D1 discloses (see the passages cited in the search report) a method for acidizing a well, wherein acidifiable materials are contacted with an acidic aqueous solution containing SO₂ and carbonyl compound (sulfonic acid precursor) in

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

International application No.

PCT/IB2007/054596

equilibrium with hydroxysulfonic acid. In addition, some or all of such fluid can include a salt of hydrofluoric acid (fluoride source) so that the solution in contact with the acid reactive materials contains hydrofluoric acid as well as the hydroxy sulfonic acid,(eg hydroxypropane sulfonic acid , see column 3, lines 9-14)

The pH of the water aqueous solution when it contacts the acidifiable materials should be less than about 1.

It is further mentioned in D1(see column 3, lines 42-43) that the same method can be used for also for well clean out.

The alkane sulfonic acid of D1 is hydroxy substituted but, although in his letter dated 25.07.2008 the applicant explains that the sulfonic acid of present invention is unsubstituted , the present formulation of claim 1 does not exclude this possibility.

Therefore the above mentioned lack of clarity notwithstanding, the subject-matter of claim 1, is not novel in view of D1.

3. DEPENDENT CLAIMS 2-18

Dependent claims 2-18 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of

novelty and/or inventive step, the reasons being as follows:

The features disclosed in dependent claims 2-19 are well-known in the state of the art (see D1-D3 and the corresponding passages in the search report) , and are either not novel or not inventive . Thus they would be patentable only if the subject-matter of claim 1 to which they refer, were patentable.

Re Item VIII

Claims 1,3,4 and 11 do not define clearly the matter for which protection is sought and thereby do not fulfil the requirements of Article 6 PCT (see point 1. above)

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES

De: LA AUTORIDAD EXAMINADORA INTERNACIONAL PRELIMINAR

Para:

MITCHELL, Thomas

110, Schlumberger Drive MD1

Sugar Land TX 77478

Estados Unidos de América

PCT

NOTIFICACIÓN DE TRANSMISIÓN DE UN INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD

(Norma 71.1 del PCT)

Fecha de puesta al correo (*día/mes/año*): 23.02.2009

Referencia del expediente del solicitante o agente: 56.0969PCT

NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Solicitud internacional No.: PCT/IB2007/054596

Fecha de presentación internacional (*día/mes/año*): 12.11.2007

Fecha de asignación de prioridad (*día/mes/año*): 06.12.2006

Solicitante: Schlumberger Canada Limited

1. Por medio de la presente se informa al solicitante que esta Autoridad internacional examinadora preliminar con este documento está transmitiendo el informe preliminar internacional sobre la patentabilidad y sus anexos, si los hay, establecidos en la solicitud internacional.
2. Una copia del informe y sus anexos, si los hay, está siendo transmitida al International Bureau para ser comunicada a las Oficinas elegidas.
3. Cuando sea exigido por las Oficinas elegidas, el International Bureau preparará una traducción inglesa del informe (pero no de sus anexos) y transmitirá dicha traducción a esas oficinas.

4. RECORDATORIO

El solicitante tiene que ingresar en la fase nacional ante cada Oficina elegida mediante la realización de ciertas acciones (presentación de traducciones y pago de derechos nacionales) dentro de los 30 meses siguientes a la fecha de prioridad (o más tarde en algunas Oficinas) (Artículo 39(1) (véase también el recordatorio enviado por el International Bureau con el Formulario PCT/IB/301).

Cuando sea preciso presentar una traducción de la solicitud internacional a una Oficina elegida, dicho documento debe contener la traducción de los anexos del informe preliminar internacional de patentabilidad. Recae sobre el solicitante la responsabilidad de preparar y presentar dicha traducción directamente a cada Oficina elegida pertinente.

33 17

Si desea conocer más detalles sobre las fechas límite aplicables y los requisitos de las Oficinas elegidas, consulte el Volumen II de la Guía del Solicitante del PCT.

El solicitante debe tener en cuenta que el Artículo 33(5), el cual establece los criterios de novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial descritos en el Artículo 33(2) a (4) simplemente sirve para los propósitos del examen preliminar internacional y que "cualquier Estado Contratante puede aplicar criterios diferentes o adicionales con miras a decidir si, en dicho Estado, la invención reivindicada es patentable o no" (véase también el Artículo 27(5)). Dichos criterios adicionales pueden guardar relación, por ejemplo, con exenciones de patentabilidad, requisitos para permitir la revelación, claridad y respaldo de las reivindicaciones.

Nombre y dirección de correo de la autoridad internacional examinadora preliminar:

Oficina Europea de Patentes – P.B. 5818 Patentlaan 2

NL-2280 HV Rijswijk – Países Bajos

Tel.: +31 70 340 – 2040 Tx: 31651 epo nl

Fax No.: +31 70 340 – 3016

Funcionario autorizado: Charles, Isabelle

Teléfono: +31 70 340 – 9846

511
14
7

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES
PCT
INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD
(Capítulo II del Tratado de Cooperación de Patentes)
(Artículo 36 y Norma 70 del PCT)

Referencia del expediente del solicitante o agente: 56.0969PCT
PARA ACCIONES ADICIONALES Véase el Formulario PCT/IPEA/416
Solicitud internacional No. PCT/IB2007/054596
Fecha de presentación internacional (día/mes/año): 12.11.2007
Fecha de prioridad (día/mes/año): 06.12.2006
Clasificación internacional de patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC
INV. C09K8/52
Solicitante:
Schlumberger Canada Limited

1. El presente es el informe de examen preliminar internacional realizado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional según lo establecido en el artículo 35 y se le transmite al solicitante conforme al Artículo 36.
2. El presente INFORME consta de un total de 5 folios, incluida esta carátula.
3. El informe también se acompaña de ANEXOS, que comprenden:
 - a. ☐ (*Enviado al solicitante y al International Bureau*) un total de folios, a saber:
 - ☐ folios de la descripción, reivindicaciones o ilustraciones que han sido modificados y que forman la base del presente informe, o folios que contienen rectificaciones autorizadas por la Autoridad (véanse la Norma 70.16 y la Sección 607 de las Instrucciones Administrativas).
 - ☐ folios que reemplazan a folios anteriores, pero los cuales esta Autoridad considera que contienen una modificación que va más allá de la revelación en la solicitud internacional tal como fue presentada, como queda indicado en el numeral 4 de la Casilla No. I y la Casilla Complementaria.
 - b. ☐ (*enviado únicamente al International Bureau*) un total de (indicar el tipo y el número de portadores electrónicos) , que contienen un listado de secuencias o tablas relacionadas con el mismo, en forma de sólo lectura para el computador, según está indicado en la Casilla Complementaria relacionada con listados de secuencias (véase la Sección 802 de las Instrucciones Administrativas)
4. El presente informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes artículos:
☒ Casilla No. I Base del concepto

- ☐ Casilla No. II Prioridad
- ☐ Casilla No. III No establecimiento de opinión con respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial
- ☐ Casilla No. IV Falta de unidad de invención
- ☒ Casilla No. V Declaración razonada conforme al Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que respaldan dicha declaración
- ☐ Casilla No. VI Ciertos documentos citados
- ☐ Casilla No. VII Ciertos defectos en la solicitud internacional
- ☒ Casilla No. VIII Ciertas observaciones a la solicitud internacional

Fecha de admisión de la demanda: 2008-07-25

Fecha de finalización de este informe: 23.02.2009

Nombre y dirección de correo de la autoridad internacional examinadora preliminar:

Oficina Europea de Patentes – P.B. 5818 Patentlaan 2

NL-2280 HV Rijswijk – Países Bajos

Tel.: +31 70 340 – 2040 Tx: 31651 epo nl

Fax No.: +31 70 340 – 3016

Funcionario autorizado: Boulon, Annie

Teléfono: +31 70 340 – 2340

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD

Solicitud internacional No.: PCT/IB2007/054596

Casilla No. I. Base del informe

1. Con respecto al **idioma**, el presente informe se basa en

- ☒ la solicitud internacional en el idioma en el cual fue presentada, a menos que este numeral indique lo contrario.
- ☐ El presente informe se basa en traducciones del idioma original al siguiente idioma _____, que es el idioma de una traducción presentada con el propósito de:
- ☐ Búsqueda internacional (conforme a las Normas 12.3(a) y 23.1 (b))
 - ☐ Publicación de la solicitud internacional (conforme a la Norma 12.4(a))
 - ☐ Examen preliminar internacional (conforme a las Normas 55.2(a) y 55.3(a))

2. En cuanto hace a los **elementos** de la solicitud internacional, el presente informe se basa en *(en este informe se hace referencia a los folios de reemplazo que han sido presentados a la Oficina receptora en respuesta a una invitación conforme al Artículo 14 como "tal como fueron presentados originalmente" y no se anexan al presente informe)*:

- ☒ La descripción:
páginas 1-36 tal como fueron presentadas originalmente
- ☒ Las reivindicaciones
Números 1-18 tal como fueron presentadas originalmente
- ☐ un listado de secuencias o tablas relacionadas –véase la Casilla Complementaria relacionada con los listados de secuencias.
3. ☐ Las modificaciones han dado lugar a la cancelación de:
- ☐ la descripción, páginas,
 - ☐ las reivindicaciones, Nos.
 - ☐ las ilustraciones, folios / figuras
 - ☐ el listado de secuencias (*especifique*):
 - ☐ alguna tabla relacionada con el listado de secuencias (*especifique*):
4. ☐ El presente informe ha sido establecido como si (algunas de) las modificaciones anexas a él y enumeradas a continuación no se hubiesen hecho, ya que se ha considerado que van más allá de la revelación tal como fue presentada, según queda indicado en la Casilla Complementaria (Norma 70.2(c)).
- ☐ la descripción, páginas:
 - ☐ las reivindicaciones, páginas:

- ☐ las ilustraciones, folios / figuras:
- ☐ el listado de secuencias (especifique):
- ☐ alguna tabla relacionada con el listado de secuencias (especifique):

5. ☐ Esta opinión ha sido establecida teniendo en cuenta la rectificación de un **error evidente** autorizada por esta Autoridad o notificada a ella conforme a la Regla 91 (Regla 70.2(e)).

52
57

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD
Solicitud internacional No.: PCT/IB2007/054596

Casilla No. V. Declaración razonada conforme al Artículo 35(2), en lo que respecta a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que respaldan dicha declaración.

1. Declaración

Novedad (N)	Sí:	Reivindicaciones
	No:	Reivindicaciones 1-2
Nivel inventivo (NI)	Sí:	Reivindicaciones
	No:	Reivindicaciones 1-18
Aplicabilidad industrial (AI)	Sí:	Reivindicaciones 1-18
	No:	Reivindicaciones

2. Citas y explicaciones (Norma 70.7)

Véase el folio separado

Casilla No. VIII. Ciertas observaciones a la solicitud internacional.

Se hacen las siguientes observaciones sobre la claridad de las reivindicaciones, la descripción y los dibujos o sobre la cuestión de si las reivindicaciones se encuentran totalmente respaldadas por la descripción:

Véase el folio separado

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD
Solicitud internacional No.: PCT/IB2007/054596
(FOLIO SEPARADO)

59

Ref. Punto V. Declaración razonada

1. Observación preliminar

Las reivindicaciones 1, 3, 4, y 11 no cumplen los requisitos del Artículo 6 del PCT por las siguientes razones:

La reivindicación 1 está redactada como una "reivindicación de proceso", aunque las únicas características técnicas reveladas son la composición y el resultado que se pretende alcanzar. Por tanto existen dudas sobre la categoría de la reivindicación 1 y el objeto para el cual se busca la protección no está definido con claridad.

Las reivindicaciones 3 y 4 que se refieren a las reivindicaciones precedentes (p.ej., 1 y 2) y que sólo se definen por una característica negativa que no se menciona en las reivindicaciones 1 y 2, también carece de claridad.

La reivindicación 11 dice: "el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que además comprende un ácido quelante". Parece como si se hubiese omitido una parte de la oración, lo cual hace que el objeto para el cual se busca la protección no esté claro.

2. Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1: US 4 669 545 A (SLAUGH LYNN H [US] 2 de junio de 1987 (1987-06-02)

D2: WO2006/085132 A (SCHLUMBERGER CA LTD [CA] ; SCHLUMBERGER SERVICES PETROL [FR]) ; SCHLUMBER 17 de agosto de 2006 (2006-08-17)

D3: WO 2005/071038 A (SCHLUMBERGER CA LTD [CA] ; SCHLUMBERGER SERVICES PETROL [FR]) ; SCHLUMBER 4 de agosto de 2005 (2005-08-04)

3. REIVINDICACIÓN INDEPENDIENTE 1

2.1 La presente solicitud no cumple los criterios del Artículo 33(1) del PCT porque el objeto de la reivindicación 1 no es novedoso en el sentido de lo previsto en el Artículo 33(2) del PCT.

El documento D1 revela (véanse los pasajes citados en el informe de búsqueda) un método para acidificar un pozo, en donde los materiales acidificables se ponen en contacto con una solución ácida acuosa que contiene SO₂ y un compuesto carbonilo (precursor del ácido sulfónico) en equilibrio con ácido hidroxisulfónico. Además, parte o todo ese fluido puede incluir una sal del ácido fluorhídrico (fuente de flúor) de manera que la solución en contacto con los materiales reactivos ácidos contiene ácido fluorhídrico así como el ácido

hidroxisulfónico (por ejemplo, ácido hidroxipropanosulfónico, véase la columna 3, líneas 9-14).

El pH de la solución acuosa cuando entra en contacto con los materiales acidificables debe ser menor de cerca de 1.

Además se menciona en D1 (véase la columna 3, líneas 42-43) que el mismo método se puede usar también para la limpieza de pozos.

El ácido alcanosulfónico de D1 es hidroxisustituido pero, aunque en su carta del 25 de julio de 2008 el solicitante explica que el ácido sulfónico de la presente invención es no sustituido, la presente formulación de la reivindicación 1 no descarta esta posibilidad.

En consecuencia, no obstante la falta de claridad arriba mencionada, el objeto de la reivindicación 1 no es novedoso a la luz de D1.

4. REIVINDICACIONES DEPENDIENTES 2-18

Las reivindicaciones dependientes 2-18 no contienen características que, en combinación con las características de cualquier reivindicación a la cual ellas hagan referencia, cumplan los requisitos del PCT con respecto a la novedad y/o el nivel inventivo, por las siguientes razones:

Las características reveladas en las reivindicaciones dependientes 2-19 son bien conocidas del estado de la técnica (véase D1-D3 y los pasajes correspondientes del informe de búsqueda), y o bien no son novedosas o bien no tienen nivel inventivo. Por ello, sólo serían patentables si el objeto de la reivindicación 1 a la cual hacen referencia fuese patentable.

Ref. Punto VIII

Las reivindicaciones 1, 3, 4 y 11 no definen con claridad el objeto para el cual se está buscando la protección y por tanto no cumplen los requisitos del Artículo 6 del PCT (véase el numeral 1 arriba).

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-056582- -00000-0000

Fecha: 2009-06-02 12:22:10 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 60

comercio
DENCIA

REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de 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 [✓]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de 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 []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5,7y10'
Conmutador: 3 82 0840
Fax: 3505220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D.C. - Colombia

62
62

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

REFERENCIA	Radicación No.	9 56582
	Solicitud internacional	PCT/IB2007/054596
	Fecha inicio fase nacional	06/07/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	

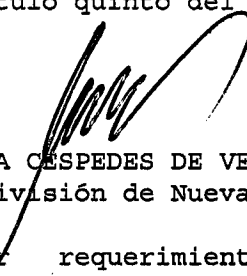
Nº 07605

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

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

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

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


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 10 JUL 2009
jfernand

62

63
63

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

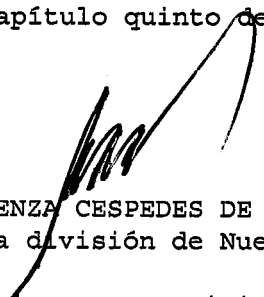
REFERENCIA	Radicación No.	9 56582
	Solicitud internacional	PCT/IB2007/054596
	Fecha inicio fase nacional	06/07/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	

Nº 07606

Teniendo en cuenta que el capítulo reivindicatorio presentado excede de quince reivindicaciones, es necesario que cancele la tasa establecida por cada reivindicación adicional presentada, de conformidad con lo dispuesto en la resolución de tasas vigente para la fecha de presentación de la solicitud, so pena de que no sean tenidas en cuenta dentro del presente trámite administrativo.

En consecuencia, con fundamento en lo previsto por el artículo 12 del Código Contencioso Administrativo, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio atienda el requerimiento aquí señalado. Lo anterior, con el alcance que para tal efecto establece el artículo 13 de la misma codificación, respecto de las reivindicaciones adicionales.

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


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 10 JUL. 2009
jfernand