

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Título de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

MÉTODO MEJORADO DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO EMPLEANDO UNA COMPOSICIÓN QUE FORMA UNA ESPUMA TOLERANTE A LA SALMUERA BIODEGRADABLE

2 Datos del Solicitante / Titular

Nombre:	DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.	Dirección Electrónica:	clientes@cavelier.com
Dirección:	2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos de América.	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - MICHIGAN - MIDLAND
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE Número: 927263-			

3 Solicitantes

	Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1.	DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.	EE	927263

4 Datos del Inventor

Nombre:	Nermeen, W. ABOELELLA	Dirección Electrónica:	clientes@cavelier.com
Dirección:	10113 Chestnut Creek Way Pearland, Texas 77584, Estados Unidos de América	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - TEXAS - PEARLAND
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT ☒ No Aplica Número: -			
5	Inventor(es)		
Apellidos - Nombres		Domicilio	
1. ABOELELLA Nermeen, W.		ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
2. ABBAS Sayeed		ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
3. POINDEXTER Michael K.		ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
4. SANDERS Aaron W.		ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
6	Datos Inventor(es)		
País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1. ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	PEARLAND	10113 Chestnut Creek Way Pearland, Texas 77584, Estados Unidos de América

2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	PEARLAND	No. 511, 2414 County Road 90 Pearland, Texas 77584, Estados Unidos de América
3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	SUGAR LAND	2323 Long Reach #12203 Sugar Land, Texas 77478, Estados Unidos de América
4.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	MISSOURI CITY	3503 Corbett Court Missouri City, Texas 77459, Estados Unidos de América
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			
Nombre:		LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ	Dirección Electrónica:	cavelier@cavelier.com
Dirección:		CARRERA. 4 No. 72-35	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE Número: 35456344-		☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT		
Presentación de Poder				
Año de Radicación				
Número de Radicación				
8	Datos Solicitud: PCT / WO			
Número Solicitud:		PCT/US2014/039142	Fecha Solicitud:	22/05/2014
Número Publicacion:		WO 2014/193730 A1	Fecha Publicacion:	04/12/2014
9	Declaraciones de prioridad		☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	Codigo del país US	(31) No. Solicitud 61/829,532	(32) Fecha 31/05/2012

10	Reivindicaciones		
Número reivindicaciones:		8	Pago Reivindicaciones: No
11	Reducción de tasas.		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
12	Documentos Anexos		
☒ Reivindicaciones ☒ Descripción ☒ Dibujos y/o Figuras ☒ Resumen ☐ Certificado Depósito Material Biológico ☐ Uso de Conocimiento tradicional ☐ Listado de secuencias ☐ Artes finales 12 x 12 cm ☒ Poderes, si fuere el caso ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad ☒ Otros Anexos			

MÉTODO MEJORADO DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO EMPLEANDO UNA
COMPOSICIÓN QUE FORMA UNA ESPUMA TOLERANTE A LA SALMUERA
BIODEGRADABLE

5

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a una composición que forma espuma y método de uso de la misma para mejorar la recuperación de petróleo. Específicamente, la composición que forma espuma comprende un tensoactivo de sulfonato aniónico en donde el tensoactivo de sulfonato aniónico es biodegradable y tiene baja toxicidad acuática. Tal composición que forma espuma puede comprender opcionalmente un sulfonato de alfa-olefina.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición y método para mejorar la recuperación de petróleo de una formación petrolífera.

En la recuperación de petróleo a partir de reservorios, el uso de técnicas de producción primaria (es decir, el uso de únicamente la energía de formación inicial para recuperar el petróleo crudo) seguido por la técnica secundaria de inundación, recupera solamente una porción del petróleo original presente en la formación.

25

Sin embargo, también se conoce en la técnica el uso

de ciertas técnicas mejoradas de recuperación de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés). Estas técnicas pueden en general ser clasificadas como ya sea técnica de recuperación basada térmicamente, por ejemplo, utilizando vapor, o un
5 método de conducción de gas que puede ser operado bajo condiciones miscibles o no miscibles.

Los gases los cuales son comúnmente empleados en métodos de conducción de gas incluyen por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, metano, mezclas de metano con etano,
10 propano, butano y homólogos de hidrocarburo superior. Esta clase de gases incluyen, tanto gas natural como gas producido.

Un procedimiento típico involucra inyectar un lodo de CO₂ seguido por la inyección de un fluido de viscosidad superior tal como agua para “empujar” el CO₂; véase, por
15 ejemplo, la discusión en el documento USP 2,623,596. Sin embargo, el documento USP 3,065,790 indica que este proceso puede ser más empleado redituablemente si el lodo de CO₂ es relativamente insignificante. De hecho, como se ilustra por
20 el documento USP 5,529,668, este tipo de procedimiento de recuperación es típicamente realizado en ciclos “gas alternado con agua (WAG, por sus siglas en inglés)”.

Debido a las diferencias de viscosidad y densidad entre el CO₂ y el petróleo (es decir, la viscosidad del CO₂ es
25 solamente de 5 a 10 por ciento de la viscosidad del petróleo

ligero), el CO_2 tiende a desviarse mucho del petróleo cuando fluye a través de los poros de la roca reservorio.

Una solución propuesta para este problema asociado con la derivación del CO_2 incluye la inyección de agua la
5 cual contiene un tensoactivo, con el CO_2 . En particular, se han propuesto tensoactivos como medios para generar una espuma o una emulsión en la formación. Véase, por ejemplo, documentos USP 4,380,266; 4,860,828 y USP 5,502,538.

El propósito de esta espuma es desviar el flujo del
10 CO_2 en esta porción de la formación que contiene alta saturación de petróleo.

Una composición de tensoactivo incluye tensoactivo de sulfonato de alfa-olefina (AOS, por sus siglas en inglés) y en particular AOS C_{12} , es decir, un AOS que tiene una
15 longitud de cadena carbono de 12.

Además, a pesar que los tensoactivos AOS son en gran parte conocidos como "buenos espumantes", la creación de una espuma efectiva requiere que el tensoactivo sea completamente soluble en el agua de inyección. La solubilidad
20 se limita cuando se emplean AOS que tienen longitudes de cadenas más grandes, es decir, mayores de aproximadamente C_{10} , por la cantidad de sal en el agua de inyección o formación de salmuera. Esto es un problema particular cuando la concentración de sal está por arriba de aproximadamente 15
25 por ciento en peso.

En este ambiente, los AOS pueden separarse y llegar a ser adsorbidos en la formación de roca. Así, cualquier espuma la cual se forma no es efectivamente propagada a través del reservorio.

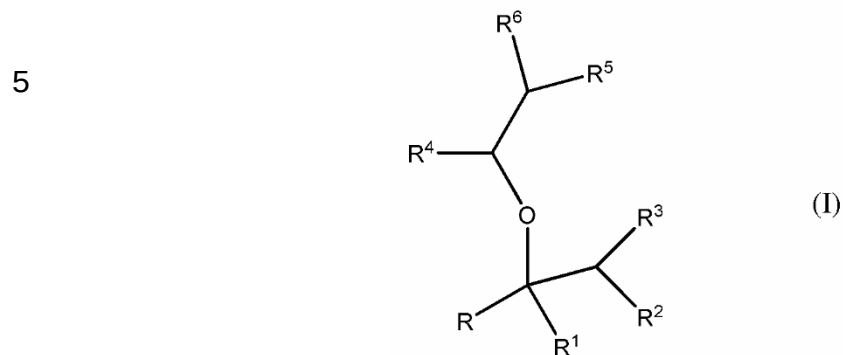
5 Existe una necesidad de una composición que forma espuma adecuada que comprende agentes espumantes con tolerancia mejorada a la salmuera la cual se puede usar sola o junto con los tensoactivos existentes, tales como tensoactivos AOS. Sin embargo, existe una necesidad de
10 composiciones formadoras de espuma tolerantes a salmuera que son ambientalmente amigables que permitirán la recuperación mejorada de petróleo en una manera segura y eficiente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15 La presente invención es tal composición que forma espuma y método de uso para la recuperación mejorada de petróleo en donde la composición que forma espuma presenta tolerancia mejorada a la salmuera, es biodegradable, y tiene baja toxicidad acuática.

20 En un aspecto, la presente invención es una composición que forma espuma y método para usar tal composición que forma espuma para recuperar hidrocarburos de un reservorio durante la inyección de gas en dicho reservorio que comprende las etapas de: (a) al menos inyectar gas y una
25 composición que forma espuma periódicamente en un reservorio

en donde la composición que forma espuma comprende una cantidad efectiva que forma espuma de un tensoactivo aniónico de la fórmula I:

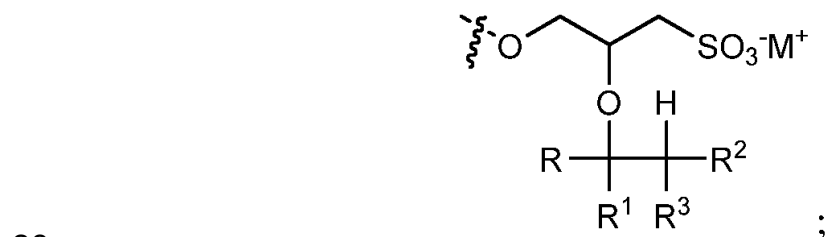


10 en donde R es alquilo C_2-C_{22} lineal o ramificado, preferiblemente alquilo C_4-C_{15} lineal;

R^1 , R^2 y R^3 son independientemente H o alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, preferiblemente H;

R^4 es H, $CH_2SO_3^-M^+$, o CH_2OH ;

15 R^5 es OH, $SO_3^-M^+$, o un grupo de la fórmula:



R^6 es H, $CH_2SO_3^-M^+$, o CH_2OH , preferiblemente H; y

M^+ es H^+ , o catión monovalente o divalente,

en donde uno de R^4 y R^6 es H y en donde uno o dos de R^4 , R^5 , y R^6 contienen $SO_3^-M^+$

25 y

(b) poner en contacto hidrocarburos en el reservorio con la espuma y el gas de manera que ayuda en la recuperación de hidrocarburos del reservorio.

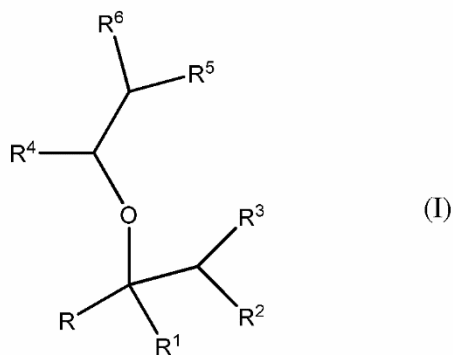
En una modalidad preferida, el tensoactivo aniónico es: 2-hexan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-hexan-2-iloxi-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio; 2-octan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-octan-2-iloxi-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio; 2-decan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-decan-2-iloxi-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio; 2-dodecan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-dodecan-2-iloxi-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio; 2-tetradecan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-tetradecan-2-iloxi-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio; 2-hexadecan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-hexadecan-2-iloxi-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio; 2-octadecan-2-iloxipropan-1,3-sulfonato de sodio; 2-octadecan-2-iloxi-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio; o mezclas de dos o más de los mismos.

El método descrito en la presente anteriormente en donde la composición que forma espuma además comprende uno o más sulfonatos de alfa olefina, uno o más de tal sulfonato de alfa olefina preferiblemente tiene de 10 a 18 carbonos, más preferiblemente 12 carbonos, preferiblemente uno o más del sulfonato de alfa olefina comprende tanto hidroxisulfonatos como alquensulfonatos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método y composición para mejorar la recuperación de petróleo a partir de formaciones petrolíferas, o reservorios, y en particular, composiciones que incluyen salmuera con un contenido de sólidos disueltos totales (TDS, por sus siglas en inglés) de aproximadamente 10 a 15 por ciento en peso tan alto como aproximadamente 20 a 25 por ciento en peso. Además, se puede emplear en reservorios que tienen temperaturas tan altas como 121°C (250°F) con temperaturas típicas de reservorios en los cuales se emplea estando por arriba de 37°C (100°F).

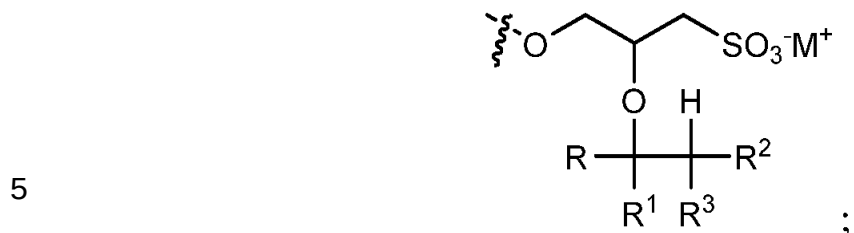
Este método utiliza una composición que forma espuma la cual puede ser selectivamente empleada con gas. En particular, esta composición que forma espuma incluye uno o más tensoactivos aniónicos de la fórmula I:



en donde R es alquilo C₂-C₂₂ lineal o ramificado;
R¹, R², y R³, son independientemente H o alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado;

R⁴ es H, CH₂SO₃⁻M⁺, o CH₂OH;

R^5 es OH, $SO_3^-M^+$, o un grupo de la fórmula:



R^6 es H, $CH_2SO_3^-M^+$, o CH_2OH ; y

M^+ es H^+ o un catión monovalente o divalente, tal como sodio, potasio, amonio, calcio, magnesio, o amonio alquilado,

10

en donde uno de R^4 y R^6 es H y en donde uno o dos de R^4 , R^5 , o R^6 contienen $SO_3^-M^+$.

Los procesos descritos posteriormente para la preparación de tensoactivos de la invención, pueden resultar en la formación de mezclas de los compuestos de fórmula I. A

15

pesar que los compuestos individuales de fórmula I se pueden aislar de la mezcla, esta etapa no es necesaria, y en efecto algunas veces se prefiere que el tensoactivo se pueda usar en la forma de la mezcla. Así, se contemplan los tensoactivos

20

que son mezclas de compuestos de fórmula I y están dentro del alcance de la invención.

Tensoactivos preferidos de fórmula I incluyen compuestos de fórmula I-1 (o mezclas de los mismos), los cuales son compuestos de fórmula I en donde R es alquilo

25

C_2 - C_{22} lineal. Además preferiblemente, R es alquilo C_4 - C_{16}

lineal o ramificado, más preferiblemente lineal.

Compuestos preferidos de las fórmulas I y I-1 incluyen compuestos de fórmula I-2 los cuales son compuestos de fórmula I o I-1 en donde R^1 es H.

5 Compuestos preferidos de fórmulas I, I-1, y I-2 incluyen compuestos de fórmula I-3, los cuales son compuestos de fórmula I, I-1 o I-2 en donde R^2 es H.

Compuestos preferidos de fórmulas I, I-1, I-2, y I-3 incluyen compuestos de fórmula I-4, los cuales son
10 compuestos de fórmula I, I-1, I-2 o I-3 en donde R^3 es H.

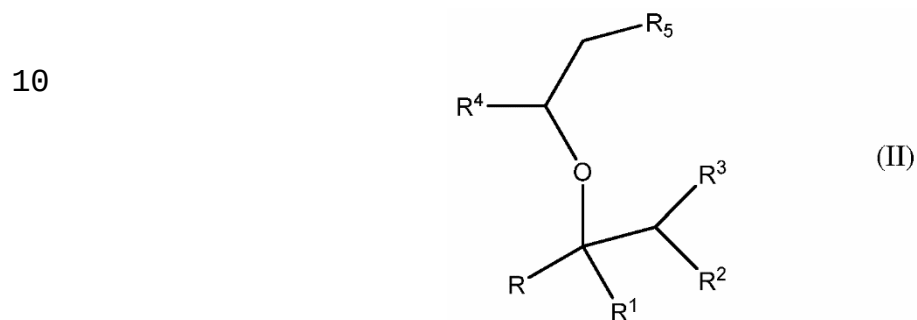
Compuestos preferidos de fórmulas I, I-1, I-2, I-3, y I-4 incluyen compuestos de fórmula I-5, los cuales son compuestos de fórmula I, I-1, I-2, I-3, o I-4 en donde R^4 es
15 $\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$ o CH_2OH . En una modalidad, R^4 es preferiblemente $\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$. En otra modalidad, R^4 es preferiblemente CH_2OH .

Compuestos preferidos de fórmulas I, I-1, I-2, I-3, I-4, y I-5 incluyen compuestos de fórmula I-6, los cuales son compuestos de fórmula I, I-1, I-2, I-3, I-4, o I-5 en donde
20 R^5 es OH o SO_3^-M^+ . En una modalidad, R^5 es preferiblemente SO_3^-M^+ . En otra modalidad, R^5 es preferiblemente OH.

Compuestos preferidos de fórmulas I, I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, y I-6 incluyen compuestos de fórmula I-7, los cuales son compuestos de fórmula I, I-1, I-2, I-3, I-4, I-5,
25 o I-6 en donde R^6 es H.

Compuestos preferidos de fórmulas I, I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, y I-7 incluyen compuestos de fórmula I-8, los cuales son compuestos de fórmula I, I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, o I-7 en donde M^+ es H^+ o un catión monovalente. Además
 5 preferiblemente, M^+ es H^+ , Na^+ , K^+ , amonio o amonio alquilado. Particularmente preferido es Na^+ .

Compuestos preferidos de fórmula I además incluyen compuestos de fórmula II:



15 en donde R es alquilo C_2-C_{22} lineal o ramificado;
 R^1 , R^2 y R^3 son independientemente H o alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado;

R^4 es $CH_2SO_3^-M^+$ o CH_2OH ;

R^5 es OH o $SO_3^-M^+$; y

20 M^+ es H^+ , o un catión monovalente o divalente, en donde uno o ambos de R^4 y R^5 contienen $SO_3^-M^+$.

Compuestos preferidos de fórmula II incluyen compuestos de fórmula II-1, los cuales son compuestos de fórmula II en donde R es alquilo C_2-C_{22} lineal. Además
 25 preferiblemente, R es alquilo C_4-C_{16} lineal o ramificado, más

preferiblemente lineal.

Compuestos preferidos de fórmulas II y II-1 incluyen compuestos de fórmula II-2, los cuales son compuestos de fórmula II o II-1 en donde R^1 , R^2 y R^3 son cada uno H.

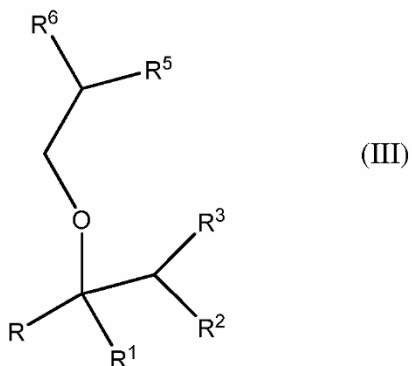
Compuestos preferidos de fórmulas II, II- 1, y II-2 incluyen compuestos de fórmula II-3, los cuales son compuestos de fórmula II, II- 1, o II-2 en donde R^4 es CH_2SO_3^- M^+ y R^5 es OH.

Compuestos preferidos de fórmulas II, II-1, y II-2 incluyen compuestos de fórmula II-4, los cuales son compuestos de fórmula II, II-1, o II-2 en donde R^4 es $\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{M}^+$ y R^5 es $\text{SO}_3^- \text{M}^+$.

Compuestos preferidos de fórmulas II, II-1, II-2, II-3, y II-4 incluyen compuestos de fórmula II-5, los cuales son compuestos de fórmula I, II, II-1, II-2, II-3, o II-4 en donde M^+ es H^+ o un catión monovalente. Además preferiblemente, M^+ es H^+ , Na^+ , K^+ , amonio o amonio alquilado. Particularmente preferido es Na^+ .

En algunas modalidades de la invención, los compuestos de fórmula I son de la fórmula III:

5



en donde R es alquilo C₂-C₂₂ lineal o ramificado;

R¹, R² y R³ son independientemente H o alquilo C₁-C₁₈

10 lineal o ramificado; R⁵ es OH o SO₃⁻M⁺;

R⁶ es CH₂SO₃⁻M⁺ o CH₂OH; y

M⁺ es H⁺, o un catión monovalente o divalente, en donde uno o ambos de R⁵ y R⁶ contienen SO₃⁻M⁺.

Compuestos preferidos de fórmula III incluyen
 15 compuestos de fórmula III-1, los cuales son compuestos de fórmula III en donde R es alquilo C₂-C₂₂ lineal. Además preferiblemente, R es alquilo C₄-C₁₆ lineal o ramificado, más preferiblemente lineal.

Compuestos preferidos de fórmulas III y III-1
 20 incluyen compuestos de fórmula III-2, los cuales son compuestos de fórmula III o III-1 en donde R¹, R² y R³ son cada uno H.

Compuestos preferidos de fórmulas III, III-1, y III-2 incluyen compuestos de fórmula III-3, los cuales son
 25 compuestos de fórmula III, III-1, o III-2 en donde R⁵ es OH y

R^6 es $CH_2SO_3^-M^+$.

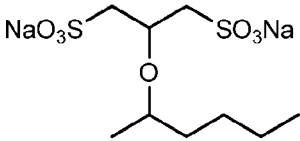
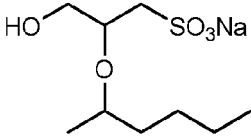
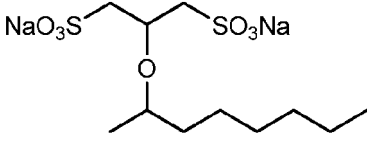
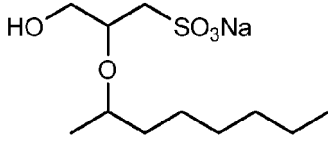
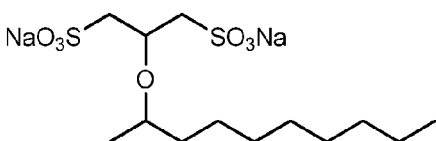
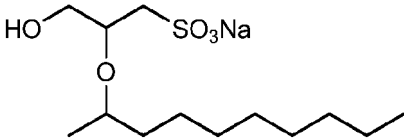
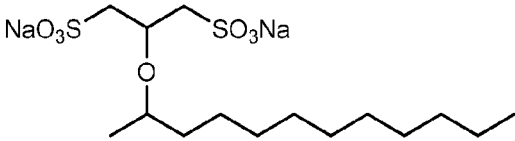
Compuestos preferidos de fórmulas III, III-1, y III-2 incluyen compuestos de fórmula III-4, los cuales son compuestos de fórmula III, III-1, o III-2 en donde R^5 es $SO_3^-M^+$ y R^6 es CH_2OH .

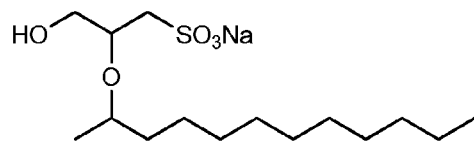
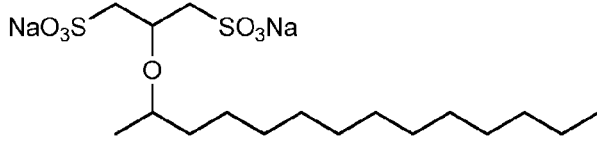
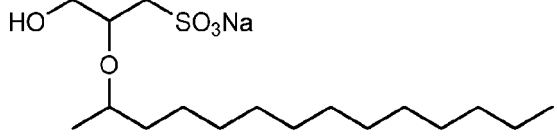
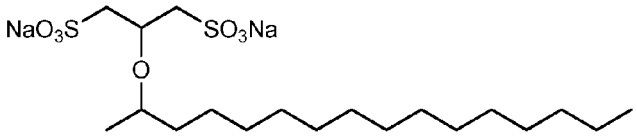
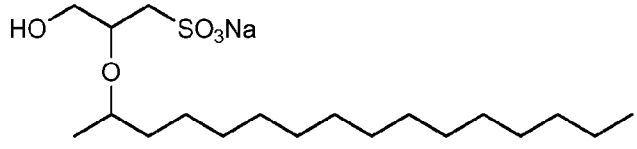
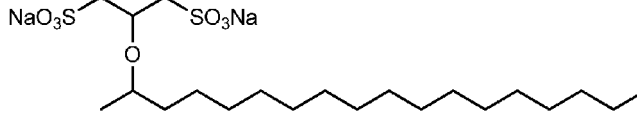
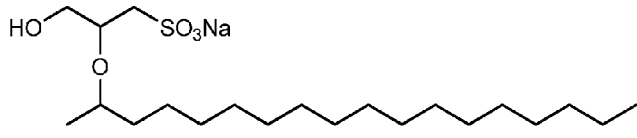
Compuestos preferidos de fórmulas III, III-1, y III-2 incluyen compuestos de fórmula III-5, los cuales son compuestos de fórmula III, III-1, o III-2 en donde R^5 es $SO_3^-M^+$ y R^6 es $CH_2SO_3^-M^+$.

Compuestos preferidos de fórmulas III, III-1, III-2, III-3, III-4, y III-5 incluyen compuestos de fórmula III-6, los cuales son compuestos de fórmula I, III, III-1, III-2, III-3, III-4, o III-5 en donde M^+ es H^+ o un catión monovalente. Además preferiblemente, M^+ es H^+ , Na^+ , K^+ , amonio o amonio alquilado. Particularmente preferido es Na^+ .

Tensoactivos aniónicos preferidos de la invención incluyen los compuestos mostrados en Tabla 1:

Tabla 1

Nombre	Estructura
2-hexan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio	
2-hexan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio	
2-octan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio	
2-octan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio	
2-decan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio	
2-decan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio	
2-dodecan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio	

	2-dodecan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio	
5	2-tetradecan-2-iloxiopropan-1,3-disulfonato de sodio	
10	2-tetradecan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio	
15	2-hexadecan-2-iloxiopropan-1,3-disulfonato de sodio	
20	2-hexadecan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio	
25	2-octadecan-2-iloxiopropan-1,3-disulfonato de sodio	
	2-octadecan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio	

Además a la sustitución de la cadena alquilo en la posición 2 como se describe en la Tabla 1, también se prefieren estructuras en donde la sustitución está en cualquiera de los otros carbonos secundarios de la cadena alquilo. Se prefieren adicionalmente mezclas isoméricas de estos compuestos.

Como se discute anteriormente, los procesos para preparar los tensoactivos de la invención pueden resultar en la formación de mezclas de compuestos de fórmula I, los cuales pueden opcionalmente ser usados directamente como tensoactivos sin la necesidad para la separación en los compuestos individuales.

Por medio de ejemplo, una mezcla preferida comprende: un compuesto de fórmula I que contiene un sulfonato y un grupo hidroxilo; y un compuesto de fórmula I que contiene dos grupos sulfonato. Un ejemplo adicional es una composición que comprende un compuesto de fórmula II-3, y un compuesto de fórmula II-4.

Otra composición preferida comprende una mezcla isomérica que comprende dos o más compuestos de fórmula I en donde el esqueleto alquilo (formado por R, R¹, R² y R³, y el carbono al cual están unidos) es sustituido por el éter al menos dos carbonos secundarios diferentes.

Los tensoactivos aniónicos de la presente invención son ambientalmente amigables y presentan rasgos deseables con

respecto a la estabilidad de suspensión (por ejemplo, tolerancia a salmuera), baja toxicidad acuática y son biodegradables.

Procedimientos de Toxicidad Acuática y métodos de prueba se basan en las recomendaciones de las siguientes directrices: Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OECD, por sus siglas en inglés): Guía OECD para la Prueba de Químicos, "Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test", Procedure 201, adoptada el 23 de Marzo 2006; Comunidad Económica Europea (EEC, por sus siglas en inglés): Directiva de comisión 92/69/EEC del 31 de Julio 1992, Métodos para la determinación de ecotoxicidad, C.3., "Algal Inhibition Test". Preferiblemente los tensoactivos de la presente invención tienen un perfil de toxicidad (EC_{50}) > 1 y ≤ 10 mg/l; más preferiblemente un $EC_{50} > 10$ y ≤ 10 y ≤ 100 mg/l; y muy preferiblemente un $EC_{50} > 100$ mg/l.

Se evalúa la biodegradabilidad usando la Directriz OECD 301F "Prueba de Respirometría Manométrica". Esta prueba evalúa la biodegradabilidad aeróbica de materiales orgánicos en un medio acuoso definido por un inóculo definido por 28 días. Preferiblemente, los tensoactivos de la presente invención tienen un nivel de degradación igual o mayor de 60% dentro de los 28 días de la prueba.

La composición que forma espuma de la presente invención puede además comprender uno o más sulfonatos de

alfa-olefina. Los sulfonatos de alfa-olefina (AOS) útiles en la práctica de esta invención son aquellos las cuales se derivan de alfa-olefinas que tienen de aproximadamente 10 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente aproximadamente 14 hasta 16 átomos de carbono, más preferiblemente 12 átomos de carbono. Las olefinas pueden ser lineales, ramificadas o alicíclicas con olefinas lineales siendo preferidas. Los métodos para producir AOS son bien conocidos, por ejemplo los AOS pueden ser sintetizados por la reacción de las alfa-olefinas con trióxido de azufre. Esta reacción puede ser conducida de conformidad con los métodos bien conocidos en las técnicas químicas típicamente por contacto de un flujo de vapor de trióxido de azufre diluido con una película delgada de olefina líquida a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 5°C hasta aproximadamente 50°C. La reacción entre el SO₃ y la olefina proporciona un intermediario, se cree que está en la naturaleza de una sultona la cual es subsecuentemente hidrolizada por la reacción con agua y es neutralizada por la reacción con una base. Las mezclas de AOS son útiles en la práctica de esta invención.

La composición que forma espuma de la presente invención puede comprender, por ejemplo, una composición de AOS C₁₀₋₁₈. En la medida que la composición de AOS típicamente incluye una combinación de componentes de sulfonato, por "C₁₀₋₁₂" significa que un sulfonato de alfa-olefina incluye uno

o más de sulfonato de alfa-olefina C_{10} y sulfonato de alfa-olefina C_{12} . De manera similar, por " C_{10-18} " significa que la composición de sulfonato de alfa-olefina incluye uno o más sulfonatos de alfa-olefina que tienen una longitud de cadena
5 de 10 hasta 18 átomos de carbono.

Una composición que forma espuma preferida de la presente invención comprende una mezcla de un tensoactivo aniónico de la fórmula I y un AOS C_{12} que demuestra buena capacidad de espumado y solubilidad en salmueras que
10 contienen de hasta 20 hasta 25 por ciento en peso del total de sólidos disueltos (TDS).

La elección de la composición de AOS particular a ser empleada en la presente invención depende de la capacidad de espumado en equilibrio contra la tolerancia a la salmuera
15 en el ambiente deseado. La capacidad de espumado se incrementa con la longitud de la cadena de carbono mientras que, la tolerancia a la salmuera disminuye. Véase, por ejemplo, el documento USP 4,769,730 por Suzuki. Por lo tanto, la composición de AOS adicional particular se selecciona en
20 base a ciertos factores prácticos, es decir, costo y formación petrolífera en la cual será empleada.

Los AOS típicamente incluyen tanto hidroxisulfonato como alquen-sulfonatos. Los hidroxisulfonatos incluyen tanto 3-hidroxisulfonatos como 4-hidroxisulfonatos mientras
25 los alquen-sulfonatos incluyen alquen-1-sulfonatos (alquen-

1), alquen-2-sulfonatos (alquen-2), alquen-3-sulfonatos (alquen-3), alquen-4-sulfonatos (alquen-4), alquen-5-sulfonatos (alquen-5), alquen-6-sulfonatos (alquen-6), alquen-7-sulfonatos (alquen-7) y alquen-8-sulfonatos (alquen-8). Los alquen-di sulfonatos pueden también estar presentes en los AOS.

Preferiblemente, la composición que forma espuma de la presente invención es una solución acuosa que comprende desde 10 hasta 60 por ciento en peso de tensoactivos. La composición que forma espuma de la presente invención comprende uno o más tensoactivos aniónicos de la fórmula I y opcionalmente uno o más tensoactivos de AOS. Si un tensoactivo de AOS está presente, la relación en peso del tensoactivo aniónico de la fórmula I:tensoactivo de AOS puede ser 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, o 1:5.

La composición que forma espuma de la presente invención también puede contener cantidades menores de otros agentes activos de superficie. Por ejemplo, pueden estar presentes co-tensoactivos tales como tensoactivos anfotéricos, inhibidores de esquistos, dímeros de AOS, y/o agentes quelantes. La cantidad total de estos agentes activos de superficie adicionales es preferiblemente no mayor que aproximadamente 10 por ciento en peso del peso total del peso combinado del tensoactivo aniónico de la fórmula I y el tensoactivo de AOS, si está presente.

Usando la composición que forma espuma de la presente invención para la recuperación mejorada de petróleo, se agrega a la composición que forma espuma y se diluye con el diluyente acuoso del fondo de pozo. La espuma puede ser ya
5 sea preformada o formada "in situ" (por ejemplo a través la introducción de lodos de gas alternativos y la composición que forma espuma en la formación). En cualquier método, se puede emplear cualquiera de los procedimientos reconocidos en la técnica para inyectar una espuma en una formación. Sin
10 embargo, a pesar que la composición de la formación petrolífera no es crítica para la presente invención, se encuentra particular utilidad en reservorios de arenisca.

Se entenderá por aquellos de experiencia en la técnica que esta composición se puede usar ya sea en modo de
15 gas alternado con agua (WAG) o métodos de recuperación de conducción bajo ya sea condiciones miscibles o inmiscibles. Por ejemplo, la composición que forma espuma de la presente invención se puede usar en un método para recuperar petróleo de un reservorio durante la inyección de gas en dicho
20 reservorio que comprende las etapas de: al menos inyectar gas periódicamente y dicha composición que forma espuma en un reservorio y poner en contacto hidrocarburos en el reservorio con la espuma y el gas para ayudar en la recuperación de hidrocarburos del reservorio.

25 El gas, el cual se puede emplear incluye cualquiera

de aquellos conocidos en la técnica, por ejemplo, gas de combustión de dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4), y similares o mezclas de hidrocarburos tales como metano con cualquier gas de combustión de etano, propano o butano y similares.

La elección del diluyente acuoso, en general referido como agua, es típicamente el agua producida, por ejemplo, del reservorio, pero la fuente puede ser diferente, basada en los requerimientos del reservorio a ser tratado, economía y compatibilidad de la composición después de la dilución, por ejemplo agua fresca, agua de acuíferos o salmuera del reservorio producido del pozo.

Esta invención encontrará particular aplicabilidad con salmueras que tienen un contenido de TDS de aproximadamente 0 hasta 25 por ciento en peso, preferiblemente con 0 hasta 20 y más preferiblemente 10 hasta 20 por ciento en peso.

La composición que forma espuma de la presente invención comprende uno o más tensoactivos aniónicos de la fórmula I, opcionalmente uno o más tensoactivos de AOS, otros agentes activos de superficie opcionales y agua. La composición que forma espuma de la presente invención se agrega a/diluye con, el diluyente acuoso, por ejemplo en la boca del pozo, de manera tal que la cantidad efectiva total de tensoactivo(s) (es decir, tensoactivo aniónico de la

fórmula I y tensoactivo de AOS si está presente) en el diluyente acuoso del fondo de pozo es de 0.0001 hasta 2 por ciento en peso. Preferiblemente, la cantidad de tensoactivo en el diluyente acuoso del fondo de pozo es igual a o mayor de 0.0001 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o mayor de 0.001 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o mayor de 0.01 por ciento en peso, muy preferiblemente igual a o mayor de 0.05 por ciento en peso, y aún más preferiblemente igual a o mayor de 0.08 por ciento en peso.

10 Preferiblemente la cantidad total de tensoactivo(s) en el diluyente acuoso del fondo de pozo es igual a o menor de 2 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o menor de 1 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o menor de 0.5 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o menor de 0.3 por ciento en peso, y aún más preferiblemente igual a o menor de 0.1 por ciento en peso.

EJEMPLOS

Un proceso adecuado para la preparación del tensoactivo aniónico de la presente invención se proporciona en detalle en el documento USP 8,304,377 y Solicitud Estadounidense No.: 20120078008, ambos se incorporan por referencia en la presente en su totalidad. Dichos procesos para la preparación de los tensoactivos de la invención pueden resultar en la formación de mezclas de los compuestos

de la fórmula I. Así, los tensoactivos que son mezclas de compuestos de fórmula I se contemplan y están dentro del alcance de la invención. Como se describe en el documento USP 8,304,377, la composición de la mezcla puede ser controlada alterando las condiciones de reacción de sulfonilación. Además, los productos de reacción del tensoactivo formados se pueden usar con o sin purificación adicional. La preparación del sulfonato C12 a continuación por este método, ilustra el procedimiento general para la preparación de los tensoactivos aniónicos de la presente invención:

Ejemplo 1

Eterificación de 1-Dodeceno con 1,3-Dicloro-2-propanol

Un matraz de fondo redondo de 2 L con un agitador magnético se adaptó en un manto de calentamiento y conectó a un receptor de destilado. El destilado se condensó en el receptor de destilado de brazo lateral que contiene un agitador magnético y sonda de temperatura. Una línea con válvula entre el receptor de destilado y el matraz de 2 L proporciona un volumen nominal de aproximadamente 100 mL en el receptor de destilado. El líquido se bombeó del fondo del receptor de destilado a un tubo de acero inoxidable de 53.3 cm (21 pulgadas) de largo y 1.9 cm (3/4 de pulgada) de diámetro fijo en cada extremo con filtro de trama de 90 μ m para proporcionar un lecho catalizador. Un sistema enchaquetado que cubre el tubo que contiene el catalizador se

calentó usando un baño de aceite caliente que recircula. La salida del lecho catalizador regresa líquido al receptor de destilado. El sistema se conecta a una bomba de vacío de manera que la destilación recibida se puede llevar a cabo a una presión de 10 a 300 torr. El lecho catalizador del aparato de destilación reactivo de 2 L se cargó con 60 g de DOWEX DR-230. El recipiente de 2 L se cargó con 684.72 g (5.304 mol) de 1,3-dicloro-2-propanol y 843.05 g (5.009 mol) de 1-dodeceno. El vacío se ajustó a 22 torr, y el recipiente de 2 L se calentó para proporcionar destilación a una temperatura inicial de 79°C, con una temperatura de vapor de 70°C. El baño de aceite del lecho catalizador se fijó a 110°C para dar una temperatura en el producto de reacción sacando el lecho catalizador de 80-88°C. La temperatura del condensador fue aproximadamente -11°C a -5°C. La temperatura recibida del destilado fue 63 a 69°C. Con calentamiento adicional, las temperaturas del fondo alcanzaron 192°C y la temperatura de cabeza fue 80°C. La mezcla se enfrió y se desechó. La solución en el receptor de destilado y lecho catalizador (96.30 g, 6.3 por ciento de masa cargada) se desechó. La solución en el recipiente de 2 L (1302.33 g, 85.2 por ciento de masa cargada) se analizó por análisis GC (1.803 por ciento de área, 1.10 por ciento en peso de dodeceno, 0.708 por ciento de área, 0.48 por ciento en peso de dodecanol, 0.01 por ciento de área, 0.03 por ciento en peso

de 1,3-dicloro-2-propanol, 89.843 por ciento de área, 88.71 por ciento en peso de 1,3-dicloropropil éter C12). Se cargó una porción (1298.01) a un matraz de fondo redondo de 2 L y se purificó por destilación a 0.2 hasta 0.6 torr usando una
5 columna Vigreux enchaquetada a vacío de 35.56 cm (14'') detenido con un divisor de reflujo. La primera fracción (30.36 g) se recolectó usando una relación a reflujo de 15:1 a una temperatura de cabeza de 25 a 15°C con una temperatura de fondo de 146-189°C. La fracción del producto se recolectó
10 usando una relación a reflujo de 15:1 en una temperatura de cabeza de 104 a 118°C con una temperatura de fondo de 190-220°C para proporcionar 1217.88 g (4.09 mol) del 1,3-dicloropropil éter de dodecano (1,3-dicloropropan-2-iloxidodecano, 94.8 por ciento de área de DCP éter C12,
15 mezcla de isómeros posicionales, 93.8 por ciento de rendimiento de destilado). Un residuo de 42.10 g se mantuvo como fondos de destilación.

Ejemplo 2

Preparación de Sulfonatos de C₁₂ con Sodio/meta-Bisulfito de
20 Sulfito

Un reactor Parr de 2 L se cargó con 135.5 g de 1,3-dicloro-2-propan-2-iloxidodecano, 98.66 g de sulfito de sodio, 34.18 g de meta-bisulfito de sodio, 30.66 g de carbonato de sodio, 590 g de agua, 200 °C. La mezcla de
25 reacción cruda se enfrió a temperatura ambiente y se desechó

para proporcionar 865.3 g del producto de reacción marrón ligero. El pH fue 7.75. El análisis HPLC de la solución acuosa encontró 9.14 por ciento en peso (0.183 mol, 40 por ciento de teoría) de 2-(dodecaniloxi)propan-1,3-disulfonato de sodio (disulfonato C_{12}) y 5.69 por ciento en peso (0.142 mol, 31 por ciento de teoría) de 2-(dodecaniloxi)-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio (monosulfonato C_{12}). Una porción de 10.4 g se removi6 y se extrajo con 4.00 g de acetato de etilo. El ensayo GC de 2.77 g de la fase orgánica encontró 0.2 por ciento en peso de dodeceno (0.46 g en 865.3 g de solución, 0.34 por ciento de 1,3-dicloro-2-propanol éter C_{12} cargado), 1.98 por ciento en peso de dodecanol (4.56 g en 865.3 g de solución, 0.0245 mol, 5.4 mol por ciento de 1,3-dicloro-2-propanol éter C_{12} cargado), y 1.35 por ciento en peso del 1,3-dicloro-2-propanol éter C_{12} (3.11 g en 865.3 g de solución, 2.3 por ciento de 1,3-dicloro-2-propanol éter C_{12} cargado). El contenido de sal es reducido y la concentración de tensoactivo se incrementa por extracción de la mezcla de reacción cruda con 1-butanol como se describe en la Solicitud Estadounidense No: 20120078008 para proporcionar una mezcla concentrada de sulfonatos.

Ejemplo 3

Aislamiento de Componentes de Tensoactivo Individual

Los componentes de tensoactivo individual se pueden aislar de las composiciones de sulfonato de la invención. Por

ejemplo, una porción de la composición de sulfonato C₁₂ del Ejemplo 2 se cargó a una columna que contiene una resina de cromatografía de fase inversa C₁₈ y se eluyó con una solución acuosa de acetonitrilo. Las fracciones que contienen los
5 componentes deseados se recolectaron y evaporaron para proporcionar muestras sólidas aisladas de 2-(dodecaniloxi)propan-1,3-disulfonato de sodio (Disulfonato C₁₂) y 2-(dodecaniloxi)-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio (Monosulfonato C₁₂).

10 Toxicidad Acuática

Los procedimientos de estudio y los métodos de prueba de toxicidad acuática se basan en las recomendaciones de la siguiente guía. Organización para la Cooperación y Desarrollo Económica (OECD): Guías OECD para la Prueba de
15 Químicos, "Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test", Procedimiento 201, adoptado el 23 Marzo 2006; Comunidad Económica Europea (EEC): Comisión directiva 92/69/EEC del 31 de Julio 1992, Methods for the determination de ecotoxicity, C.3., "Algal Inhibition Test".

20 Los datos de pruebas de toxicidad acuática del monosulfonato C₁₂ (2-(dodecaniloxi)-3-hidroxipropan-1-sulfonato de sodio) y disulfonato C₁₂ (2-(dodecaniloxi)propan-1,3-disulfonato de sodio) del Ejemplo 3 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 3	Prueba de inhibición de crecimiento de algas en agua fresca con <i>Desmodesmus subspicatus</i> ErC50/0-3	Toxicidad Aguda a 48 horas por <i>Daphna magna</i> (EC50)
5	Componente de monosulfato C ₁₂	> 100 mg/l	> 100 mg/l
	Componente de disulfonato C ₁₂	> 100 mg/l	> 100 mg/l

La toxicidad se reportó de conformidad con el sistema de categorización usado por la EPA US: Muy tóxico (EC₅₀ ≤ 0.1 mg/l); altamente tóxico (EC₅₀ > 0.1 y ≤ 1 mg/l); moderadamente tóxico (EC₅₀ > 1 y ≤ 10 mg/l); ligeramente tóxico (EC₅₀ > 10 y ≤ 100 mg/l); prácticamente no tóxico (EC₅₀ > 100 mg/l). Los datos muestran que los tensoactivos C12 de la invención tienen perfiles de toxicidad altamente favorables.

Biodegradabilidad

La biodegradabilidad disponible del Ejemplo 2 se evaluó usando la Guía de OECD 301F "Prueba de Respirometría Manométrica". Esta prueba evalúa la biodegradabilidad aeróbica de materiales orgánicos en un medio acuoso definido por un inóculo definido por 28 días. El grado de biodegradación en cualquier momento durante el experimento se basa en el consumo de O₂ y evolución de CO₂, y se reporta como % del consumo de oxígeno teórico calculado y % de CO₂ teórico calculado, respectivamente, después de la corrección de los

blancos de conformidad con las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ de Biodegradación}(O_2)_{t, \text{ muestra } x} = \frac{mg \text{ } O_2 \text{ consumido}_{t, \text{ muestra } x} - mg \text{ } O_2 \text{ consumido}_{t, \text{ blancos}}}{mg \text{ } O_2 \text{ consumo teórico}_{\text{ muestra } x}}$$

$$\% \text{ de Biodegradación}(CO_2)_{t, \text{ muestra } x} = \frac{mg \text{ } O_2 \text{ evolucionado}_{t, \text{ muestra } x} - mg \text{ } O_2 \text{ evolucionado}_{t, \text{ blancos}}}{mg \text{ } O_2 \text{ evolucionado teórico}_{\text{ muestra } x}}$$

5

Se usó un respirómetro MicroOxymax (Columbus Instruments) para determinar las concentraciones de cabeza de O_2 y CO_2 en cada recipiente de reacción, usando un sensor de O_2 electroquímico y un detector CO_2 infrarrojo no disperso. El
 10 inóculo usado es lodo activado recolectado de la planta de tratamiento de agua residual, la cual trata predominantemente residuos domésticos. Se agregó suficiente lodo activado al medio mineral (como se define por la Guía 301F OECD) para resultar en un medio mineral inoculado a concentración de
 15 sólidos suspendidos de 30 ppm, el cual es aireado hasta el uso.

Se prepararon recipientes de reacción de blancos por duplicado, y conteniendo únicamente el medio mineral inoculado, sin cualquier material orgánico agregado. Estos
 20 blancos se usan para estimar una corrección a las muestras y controles positivos para respiración del inóculo de línea base. Se prepararon los recipientes de reacción de control positivo en duplicado por la adición de 2.5 mg/ml una solución base de benzoato de sodio (un compuesto fácilmente
 25 biodegradable conocido) para medio mineral inoculado, para

alcanzar una demanda de O_2 teórica final de 100 mg/L como se requiere por la Guía 301F de OECD. Estos controles positivos se incluyen dentro del diseño experimental para asegurar la inoculación es adecuado para la prueba. Se prepararon los
5 recipientes de reacción de muestra cada uno por duplicado por la adición de una solución base acuosa de cada muestra para probar que el medio mineral inoculado alcance una demanda de O_2 teórico final de 100 mg/L.

Los recipientes de reacción consisten de botellas
10 de vidrio de 300 ml acondicionados con una barra agitadora magnética, rellenas con aproximadamente 150 ml de medio mineral inoculado aireado al cual se agregan las cantidades requeridas de muestra, o benzoato de sodio para alcanzar una demanda de 100 mg/l de O_2 (es decir, consumo de O_2 mg teórico
15 aproximadamente 15 mg en cada botella pero los blancos) como se describe anteriormente. Después de verificar que el pH de cada medio de reacción es aproximadamente 7.4 y se ajusta como sea necesario; la agitación magnética se inicia a aproximadamente 300 rpm, los recipientes de reacción se
20 conectan al respirómetro MicroOxymax, y el experimento se inició. Se midieron los niveles de O_2 y CO_2 en la cabeza de cada recipiente de reacción cada 8 horas y se computaron en evolución de CO_2 y consumo de O_2 acumulado directamente por el software MicroOxymax. El experimento se detuvo después de 28
25 días y el % de biodegradación para O_2 y para CO_2 es computada.

El día 28, el % de biodegradación para las muestras duplicadas del Ejemplo 2 se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

	% de Biodegradación			
	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
Ejemplo 2, crudo	48	47	78	77
Ejemplo 2, concentrado	53	53	75	80

5 Para lograr la clasificación del producto fácilmente biodegradable, de conformidad con la definición de OECD la degradación deberá alcanzar o exceder a 60% del nivel dentro de los 28 días de la prueba.

Tolerancia a la Sal

10 Se prepararon soluciones que contienen un total de 0.5% en peso de tensoactivos en agua fresca, 14% y 18% de soluciones de NaCl agregando la cantidad requerida de tensoactivo en el agua o soluciones de salmuera. Cada muestra es inicialmente agitada, entonces se evalúa visualmente
15 después de un día para solubilidad (soluble (S) o insoluble (I)) y estabilidad a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) y entonces después de 17 días. El tensoactivo AOS es un sulfonato de alfa olefina C12 disponible de Akzo Nobel. Los resultados se registran en la Tabla 14

Tabla 4

	Día 1			Día 2		
	% en peso de NaCl			% en peso de NaCl		
Tensoactivo	0	14	18	0	14	18
AOS*	S	S	I	S	S	I
AOS:Ejemplo 2 4:1	S	S	S	S	S	S
AOS:Ejemplo 2 1:1	S	S	S	S	S	S
Ejemplo 2	S	S	S	S	S	S

* No un ejemplo de la presente invención

5 Los resultados muestran que en altas concentraciones de soluciones sal AOS solamente se forma precipitado mientras los ejemplos de la invención, Ejemplo 2 solo y como mezcla con AOS, todos muestran buena solubilidad en todas las concentraciones de sal.

10 Prueba de Espuma

Se realiza la prueba de respuesta a formación de espuma con un Probador de Respuesta a Formación Modelo 6100 (FRT) disponible de Chandler Engineering. El FRT tiene un soporte de núcleo el cual se usa para realizar estos
15 experimentos. Para la prueba de respuesta de formación se usa un solo soporte de núcleo en contacto con un núcleo único que comprende arenisca Berea disponible de Kocurek Industries que mide 3.8 cm (1.5 pulgadas) de diámetro y 30.4 cm (12 pulgadas) de largo, que tiene 115 mD de permeabilidad a 1% de
20 salmuera de cloruro de sodio. El núcleo es envuelto en WRAP

SARANTM y después colocado dentro de un manguito de caucho AFLASTM 90 el cual se inserta en el soporte de núcleo tipo Hassler. La presión confinada del núcleo se mantiene a aproximadamente 500 psi por encima de la presión interna. El
5 núcleo se calienta a la temperatura deseada antes que los fluidos sean inyectados. Los fluidos se precalientan a la temperatura del núcleo antes de la inyección para minimizar los efectos de calentamiento y enfriado en el núcleo. Se usa un transductor de presión diferencial para medir la caída de
10 presión a través del núcleo hasta 50 psi. Las caídas de presión que exceden 50 psi a través del núcleo se miden como una diferencia entre los transductores de presión de entrada de la celda y de salida de la celda.

El núcleo se satura con una mezcla 1:1 de 1000 ppm
15 del Ejemplo 2 y 1000 ppm de tensoactivo AOS C₁₂ (disponible de Akzo Nobel) en 18% de salmuera de NaCl. Se realiza la respuesta de formación a espuma bajo las siguientes condiciones Forma de inyección: co-inyección; velocidad de flujo de salmuera: 0.091 ml/min; velocidad de flujo de CO₂:
20 0.529 ml/min; calidad de espuma: 85.3%; temperatura: 52°C (126°F); regulador de cotrapresión; 1750 psi; y una concentración de tensoactivo en la salmuera 2000 ppm.

Se realiza la prueba en la forma de co-inyección en donde la salmuera y CO₂ son simultáneamente inyectados a las
25 velocidades deseadas. Bajo estas condiciones se obtuvo una

caída de presión en equilibrio a través del núcleo. Típicamente un mínimo de 8-12 horas se proporciona para estado estable a ser obtenido. La caída de presión contra tiempo para la mezcla 1:1 del Ejemplo 2/AOS se muestra en la

5 Figura 1.

El aumento en caída de presión durante un tiempo indica la formación de espuma en el núcleo.

10

15

20

25

REIVINDICACIONES

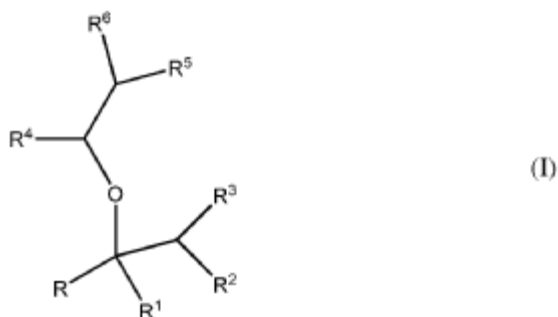
Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes.

5

1. Un método para la recuperación de petróleo de un reservorio durante la inyección de gas en dicho reservorio, caracterizado porque comprende las etapas de:

(a) inyectar al menos periódicamente gas y una
10 composición que forma espuma en un reservorio en donde la composición que forma espuma comprende una cantidad efectiva de un tensoactivo aniónico que forma espuma de la fórmula I:

15



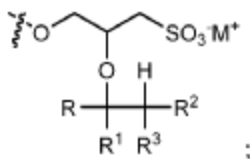
20

en donde R es alquilo C₂-C₂₂ lineal o ramificado;
R¹, R² y R³ son independientemente H o alquilo C₁-C₁₈
lineal o ramificado;

R⁴ es H, CH₂SO₃⁻M⁺, o CH₂OH;

R⁵ es OH, SO₃⁻M⁺, o un grupo de la fórmula:

25



R^6 es H , $CH_2SO_3^-M^+$, o CH_2OH ; y

M^+ es H^+ , o catión monovalente o divalente,

en donde uno de R^4 y R^6 es H y en donde uno o dos

5 de R^4 , R^5 , y R^6 contiene $SO_3^-M^+$

y

(b) poner en contacto hidrocarburos en el reservorio con la espuma y el gas para ayudar en la recuperación de hidrocarburos del reservorio.

10 2. El método de conformidad con la Reivindicación 1, caracterizado porque R es alquilo C_4-C_{16} lineal.

3. El método de conformidad con la Reivindicación 1, caracterizado porque R^1 , R^2 y R^3 son cada uno H .

15 4. El método de conformidad con la Reivindicación 1, caracterizado porque R^4 es $CH_2SO_3^-M^+$ o CH_2OH , R^5 es $SO_3^-M^+$, y R^6 es H .

5. Un método de conformidad con la Reivindicación 1, caracterizado porque el tensoactivo aniónico es: 2-hexan-2-iloxypropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-hexan-2-iloxy-3-hidroxypropan-1-sulfonato de sodio; 2-octan-2-iloxypropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-octan-2-iloxy-3-hidroxypropan-1-sulfonato de sodio; 2-decan-2-iloxypropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-decan-2-iloxy-3-hidroxypropan-1-sulfonato de sodio; 2-dodecan-2-iloxypropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-dodecan-2-iloxy-3-hidroxypropan-1-sulfonato de sodio; 2-tetradecan-2-

20

25

iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-tetradecan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio; 2-hexadecan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-hexadecan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio; 2-octadecan-2-iloxipropan-1,3-disulfonato de sodio; 2-octadecan-2-iloxi-3-hidroxiopropan-1-sulfonato de sodio; o mezclas de dos o más de los mismos.

6. El método de conformidad con la Reivindicación 1, caracterizado porque la composición que forma espuma además comprende uno o más de sulfonato de alfa olefina, uno o más de sulfonato de alfa olefina que tiene de 10 a 18 carbonos.

7. El método de conformidad con la Reivindicación 6, caracterizado porque uno o más de sulfonato de alfa olefina comprende tanto hidroxi-sulfonatos como alquen-sulfonatos.

8. El método de conformidad con la Reivindicación 7, caracterizado porque uno o más de sulfonato de alfa olefina tienen 12 carbonos.

20

25

TRUE COPY

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME,

I Do Hereby Certify that the annexed document(s) are TRUE COPIES of the original document(s) which I have compared. The original document(s) contains the authentic signature(s) from the inventor(s).

at Midland, Michigan 48674, USA
this 11th day of December 20 14

Amber K. Mobley
Amber Mobley
Office Professional
THE DOW CHEMICAL COMPANY

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF MICHIGAN) SS
County/Parish of Midland)

On this 11 day of December 20 14, personally
appeared before me,

Amber Mobley

known or identified to me to be the individual who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Melissa L. Van Meter
Notary Public

Melissa L. Van Meter
NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
MY COMMISSION EXPIRES FEBRUARY 6, 2021

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R&D No.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R&D No.

FORM 110 (R. 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **ENHANCED OIL RECOVERY METHOD EMPLOYING A BIODEGRADABLE BRINE TOLERANT FOAM-FORMING COMPOSITION**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674

a limited liability company organized and existing under the laws of the State of Delaware (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
61/829532	May 31, 2013	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: Freeport, Texas 77541, USA
this 2nd day of July, 20 13
Effective as of May 31, 2013
Signature: Nermeen W. Aboelella
Full Name: Nermeen W. Aboelella
Residence: 10113 Chestnut Creek Way
Pearland, Texas 77584
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: Freeport, Texas 77541, USA
this 25th day of June, 20 13
Effective as of May 31, 2013
Signature: Sayed Abbas
Full Name: Sayeed Abbas
Residence: No. 511, 2414 County Road 90
Pearland, Texas 77584
Country: United States of America
Citizenship: India
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: Freeport, Texas 77541, USA
this 25 day of June, 20 13
Effective as of May 31, 2013
Signature: Michael K. Poindexter
Full Name: Michael K. Poindexter
Residence: 2323 Long Reach
Sugar Land, Texas 77478
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Dow Global Technologies LLC
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____
Effective as of May 31, 2013
Signature: _____
Full Name: Aaron W. Sanders
Residence: 3503 Corbett Court
Missouri City, Texas 77459
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

() Additional names and signatures are attached.

[illegible][illegible]

FORM 110 (R 3/97)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **ENHANCED OIL RECOVERY METHOD EMPLOYING A BIODEGRADABLE BRINE TOLERANT FOAM-FORMING COMPOSITION**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we held the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674

a limited liability company organized and existing under the laws of the State of Delaware (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)), and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
61/829532	May 31, 2013	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation, which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recording of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

At: Freeport, Texas 77541, USA
 this day of , 20
 Effective as of May 31, 2013

Signature: _____
 Full Name: Nermeen W. Aboulella
 Residence: 10113 Chestnut Creek Way
Pearland, Texas 77584
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P.O. Address: Same as Residence
 Employed By: The Dow Chemical Company
 Of Country: United States of America

At: _____ Freeport, Texas 77541, USA
this _____ day of _____, 20____
Effective as of May 31, 2013

Signature: _____
Full Name: Sayeed Abbas
Residence: No. 511, 2414 County Road 90
Pearland, Texas 77584
Country: United States of America
Citizenship: India
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: Freeport, Texas 77541, USA
this _____ day of _____, 20____
Effective as of May 31, 2013

Signature: _____
Full Name: Michael K. Poindexter
Residence: 2323 Long Reach
Sugar Land, Texas 77478
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Dow Global Technologies LLC
Of Country: United States of America

At: Missouri City, Texas 77459 USA
 this 25 day of June, 20 13
 Effective as of May 31, 2013

Signature: 
 Full Name: Aaron W. Sanders
 Residence: 3503 Corbett Court
 Missouri City, Texas 77459
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P.O. Address: Same as Residence
 Employed By: The Dow Chemical Company
 Of Country: United States of America

() Additional names and signatures are attached.

COPIA FIEL

A TODOS AQUELLOS A QUIENES PUEDA INTERESAR,

Yo Certifico que el(los) documento(s) adjuntos son COPIAS AUTÉNTICAS del(los) documento(s) original(es) que he comparado. El(los) documento(s) original(es) contienen la(s) firmas auténticas de inventor(es).

en **Midland, Michigan 48674, USA**

el día 11 de Diciembre de 2014

(rúbrica)
Amber Mobley
Ejecutivo
THE DOW CHEMICAL COMPANY

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)

ESTADO DE MICHIGAN) SS

Condado/Localidad de Midland)

El día 11 de Diciembre de 2014, personalmente
aparece ante mí,

Amber Mobley

conocido o identificado por mí por ser la persona que ejecutó el documento anterior y admitió el mismo como un acto libre y acción para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

(rúbrica)
Notario público

Melissa L. VanMeter
NOTARIO PÚBLICO, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
MI COMISIÓN EXPIRA EL 6 DE FEBRERO DE 2021

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR (con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad creo que soy/somos el original, primero y único/adjunto inventor(es) de la materia la cual está adoptada por y para la cual se busca una patente en la invención titulada: **MÉTODO MEJORADO DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO EMPLEANDO UNA COMPOSICIÓN QUE FORMA UNA ESPUMA TOLERANTE A LA SALMUERA BIODEGRADABLE**

en la cual se hizo una invención e inventó por mí/nosotros de y en el curso de mi/nuestro empleo con mí/nuestros respectivos empleadores como se declara bajo mi/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco(reconocemos) que yo/nosotros mantenemos la invención y todas las patentes y otros derechos y poderes obtenibles o ejercitables con respecto de la misma en la confianza de nuestros respectivos empleadores. Como depositario(s), y por una buena y valiosa consideración y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, Yo/nosotros, vendemos, cedemos y transferimos a:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

una compañía de responsabilidad limitada organizada y que existe bajo las leyes del Estado de Delaware (posteriormente referido como el "Cesionario"); mí/nuestro derecho total, título e interés alrededor del mundo, en y a la invención y todos los derechos y poderes para hacer las solicitudes, que incluyen solicitudes provisionales cuando se permiten por la ley, para Cartas de Patentes en su propio nombre, o a nombre de sus designados (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar cualquiera de las aplicaciones correspondientes o equivalentes en cualquiera y todos los países, que incluyen todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) y Tratados Internacionales a nombre del Cesionario, y de este modo autorizar al Cesionario o su designado para agregar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/829532	31 Mayo de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la se basará la reivindicación para prioridad; y en y a cualquiera de las Cartas de Patente que puedan ser publicadas para la invención en cualquiera y todos los países. Yo/nosotros de este modo acordamos apoyar al Cesionario en la persecución de la(s) solicitud(es) y en cualquier interferencia, conflicto, oposición o litigio el cual pueda originarse de involucrar la invención o la patente o patentes en estas, y ejecutar para cualquiera y todos los países cualquiera de los documentos que se refieran a las solicitudes derivadas de estas, de manera correspondientes a o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar un Cesionario.

Yo/nosotros autorizamos al Cesionario o su designado a traducir esta Cesión en todos los lenguajes necesarios; y solicitamos que cualquiera de tales Cartas de Patente sean publicadas respecto al Cesionario; y dar el consentimiento a la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notariada de la misma, estando bajo el pacto de que no solamente yo/nosotros tenemos completo poder para hacer lo mismo, sino también que tales derechos asignados no están agravados por ninguna concesión, licencia y otro derecho hasta ahora dado.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

en: Freeport, Texas 77541, USA
 este día 2 de Julio de 2013
 Efectivo a partir del 31 de Mayo de 2013

Firma: (rúbrica)
 Nombre Completo: Nermee W. Aboeilla
 Residencia: 10113 Chesnut Creek Way
 Perland, Texas 77584
 País: Estados Unidos de América
 Ciudadanía: Estados Unidos de América
 Dirección P.O: La misma como la residencia
 Empleado por: The Dow Chemical Company
 Del País: Estados Unidos de América

en: Freeport, Texas 77541, USA
 este día 25 de Junio de 2013
 Efectivo a partir del 31 de Mayo de 2013

Firma: (rúbrica)
 Nombre Completo: Sayeed Abbas
 Residencia: No. 511, 2414 County Road 90
 Perland, Texas 77584
 País: Estados Unidos de América
 Ciudadanía: India
 Dirección P.O: La misma como la residencia
 Empleado por: The Dow Chemical Company
 Del País: Estados Unidos de América

en: Freeport, Texas 77541, USA
 este día 25 de Junio de 2013
 Efectivo a partir del 31 de Mayo de 2013

Firma: (rúbrica)
 Nombre Completo: Michael K. Poindexter
 Residencia: 2323 Long Reach
 Sugar Land, Texas 77478
 País: Estados Unidos de América
 Ciudadanía: Estados Unidos de América
 Dirección P.O: La misma como la residencia
 Empleado por: Dow Global Technologies LLC
 Del País: Estados Unidos de América

en: Freeport, Texas 77541, USA
 este día 25 de Junio de 2013
 Efectivo a partir del 31 de Mayo de 2013

Firma: (rúbrica)
 Nombre Completo: Aaron W. Sanders
 Residencia: 3503 Corbett Court
 Missouri City, Texas 77459
 País: Estados Unidos de América
 Ciudadanía: Estados Unidos de América
 Dirección P.O: La misma como la residencia
 Empleado por: The Dow Chemical Company
 Del País: Estados Unidos de América

() se adjuntan nombres y firmas adicionales

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR (con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad creo que soy/somos el original, primero y único/adjunto inventor(es) de la materia la cual está adoptada por y para la cual se busca una patente en la invención titulada: **MÉTODO MEJORADO DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO EMPLEANDO UNA COMPOSICIÓN QUE FORMA UNA ESPUMA TOLERANTE A LA SALMUERA BIODEGRADABLE**

en la cual se hizo una invención e inventó por mí/nosotros de y en el curso de mi/nuestro empleo con mí/nuestros respectivos empleadores como se declara bajo mi/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco(reconocemos) que yo/nosotros mantenemos la invención y todas las patentes y otros derechos y poderes obtenibles o ejercitables con respecto de la misma en la confianza de nuestros respectivos empleadores. Como depositario(s), y por una buena y valiosa consideración y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, Yo/nosotros, vendemos, cedemos y transferimos a:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

una compañía de responsabilidad limitada organizada y que existe bajo las leyes del Estado de Delaware (posteriormente referido como el "Cesionario"); mí/nuestro derecho total, título e interés alrededor del mundo, en y a la invención y todos los derechos y poderes para hacer las solicitudes, que incluyen solicitudes provisionales cuando se permiten por la ley, para Cartas de Patentes en su propio nombre, o a nombre de sus designados (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar cualquiera de las aplicaciones correspondientes o equivalentes en cualquiera y todos los países, que incluyen todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) y Tratados Internacionales a nombre del Cesionario, y de este modo autorizar al Cesionario o su designado para agregar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/829532	31 Mayo de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la se basará la reivindicación para prioridad; y en y a cualquiera de las Cartas de Patente que puedan ser publicadas para la invención en cualquiera y todos los países. Yo/nosotros de este modo acordamos apoyar al Cesionario en la persecución de la(s) solicitud(es) y en cualquier interferencia, conflicto, oposición o litigio el cual pueda originarse de involucrar la invención o la patente o patentes en estas, y ejecutar para cualquiera y todos los países cualquiera de los documentos que se refieran a las solicitudes derivadas de estas, de manera correspondientes a o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar un Cesionario.

Yo/nosotros autorizamos al Cesionario o su designado a traducir esta Cesión en todos los lenguajes necesarios; y solicitamos que cualquiera de tales Cartas de Patente sean publicadas respecto al Cesionario; y dar el consentimiento a la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notariada de la misma, estando bajo el pacto de que no solamente yo/nosotros tenemos completo poder para hacer lo mismo, sino también que tales derechos asignados no están agravados por ninguna concesión, licencia y otro derecho hasta ahora dado

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

en: Freeport, Texas 77541, USA
este día _____ de _____ de _____
Efectivo a partir del 31 de Mayo de 2013

Firma: _____
Nombre Completo: Nermeen W. Aboeella
Residencia: 10113 Chesnut Creek Way
Perland, Texas 77584
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O: La misma como la residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

en: Freeport, Texas 77541, USA
este día _____ de _____ de _____
Efectivo a partir del 31 de Mayo de 2013

Firma: _____
Nombre Completo: Sayeed Abbas
Residencia: No. 511, 2414 County Road 90
Perland, Texas 77584
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: India
Dirección P.O: La misma como la residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

en: Freeport, Texas 77541, USA
este día _____ de _____ de _____
Efectivo a partir del 31 de Mayo de 2013

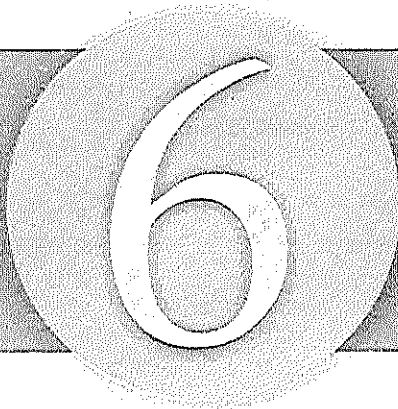
Firma: _____ (rúbrica)
Nombre Completo: Michael K. Poindexter
Residencia: 2323 Long Reach
Sugar Land, Texas 77478
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O: La misma como la residencia
Empleado por: Dow Global Technologies LLC
Del País: Estados Unidos de América

en: Missouri City, Texas 77459, USA
este día 25 de Junio de 2013
Efectivo a partir del 31 de Mayo de 2013

Firma: _____ (rúbrica)
Nombre Completo: Aaron W. Sanders
Residencia: 3503 Corbett Court
Missouri City, Texas 77459
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O: La misma como la residencia
Empleado por: The Dow Chemical
Del País: Estados Unidos de América

() se adjuntan nombres y firmas adicionales

Notaría
Sexta



DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ, D

COPIA NÚMERO 1

DE LA ESCRITURA NÚMERO
FECHA: 23/Enero/2012

0180

ACTO O CONTRATO:
PODER ESPECIAL
OTORGANTES:
CAVELIER ABOGADOS



CERTIFICADO SC 3880-1
PRESTACIÓN DEL
SERVICIO PÚBLICO
NOTARIAL
ISO 9001:2000
NTC-ISO 9001:2000

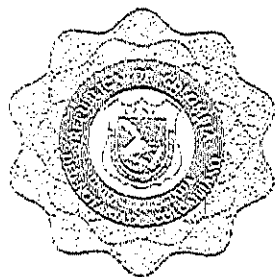
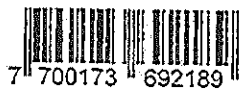


AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41

Correo Electrónico: notariasexta@etb.net.co



ESCRITURA PUBLICA NUMERO -- 0180 --
-- CERO CIENTO OCHENTA --
DE FECHA: ENERO VEINTITRES (23) --
DEL AÑO DOS MIL DOCE (2.012) --
OTORGADA EN LA NOTARIA SEXTA (6ª) DEL CÍRCULO
NOTARIAL DE BOGOTÁ, D.C. /

ACTO: PODER

PODERDANTE: CAVELIER ABOGADOS

Nit. 860.041.367-3

APODERADOS:

LUZ CLEMENCIA SUAREZ DE PAEZ

C.C. 35.456.344

NIDIA OSORIO LOPEZ

C.C. 39.787.682

OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA

C.C. 79.524.634

EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY

C.C. 52.006.265

JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL

C.C. 16.209.380

En la ciudad de Bogotá, Distrito Capital, República de Colombia, ante mí

----- AMPARO QUINTERO ARTURO -----

----- Notaria(o) Sexta(o) (6) ----- de este

Círculo Notarial, se otorgó la escritura pública que se consigna en los siguientes
términos: -----

Compareció: con minuta escrita la señora **ADRIANA ZAPATA GIRALDO**, mayor de
edad, vecina de esta ciudad, casada, identificada con la cédula de ciudadanía No.
51.680.061 de Bogotá, y dijo: -----

ESTIPULACIONES

PRIMERA: Que obra en su calidad de Representante Legal de la sociedad
denominada **CAVELIER ABOGADOS** domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35,
Bogotá, Colombia. -----

SEGUNDA: Que **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**, sociedad constituida y
existente bajo las leyes del Estado de Delaware, de los Estados Unidos de América,
domiciliada en 2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos de
América, designó a **CAVELIER ABOGADOS** como su representante para la
Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados tal como
consta en la copia auténtica del documento de representación que se protocoliza. --

TERCERA: Que en su carácter de representante legal de **CAVELIER ABOGADOS**,

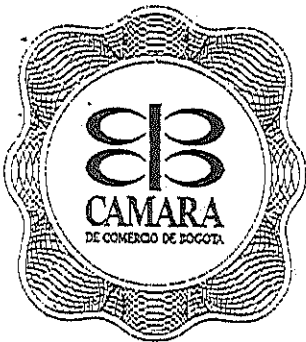


y en desarrollo de la facultad otorgada por **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**, confiere poder a los abogados **LUZ CLEMENCIA SUAREZ DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen, **NIDIA OSORIO LOPEZ**, T.P.A. No.73.366, identificada con cédula de ciudadanía número 39.787.682 de Bogotá, **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027 identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá, **EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY**, T.P.A. 65.794 identificada con cédula de ciudadanía número 52.006.265 de Bogotá y **JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL**, T.P.A. No. 40.119, identificado con cédula de ciudadanía número 16.209.380 de Cartago (Valle), mayores de edad, vecinos de Bogotá, para que representen a la sociedad a cuyo nombre actúa, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, incluyendo las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: -----

a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, trazado de circuitos integrados, secretos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales, denominaciones de origen e indicaciones de procedencia, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos

b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, acción por infracción, concesión de licencias, la protección de secretos industriales y de nombres de dominio junto con su administración y pago; acciones populares, de tutela y de cumplimiento; y en general los procesos civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos, de conciliación, arbitramento, tutela relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. -----

CUARTO: Que los apoderados designados están facultados en todos los asuntos arriba determinados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, arbitrar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos. -----



CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

18 DE ENERO DE 2012 HORA 11:38:57

R033512944

PAGINA: 1 de 3

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS

N.I.T. : 860041367-3

DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA)..

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.	FECHA	NOTARIA	INSCRIPCION
842	10-V-1.977	18. BTA.	27-V-1.977-NO. 46.204
3.430	1-VII-1.980	6A. BTA.	3-IX-1.980-NO. 89.582
4.844	10-IX-1.980	6A. BTA.	
432	10-II-1.983	6A. BTA.	1-

COMO NOTARIA DE LA CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA
CERTIFICO QUE LA ESCRITURA COINCIDE
CON LA ORIGINAL QUE ME PRESENTO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

23 ENE. 2012

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA.	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA.	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO.71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243
1336	2010/03/16	0006	BOGOTA D.C.	2010/03/24	00012506
915	2011/02/28	0006	BOGOTA D.C.	2011/03/03	00013022

CERTIFICA:

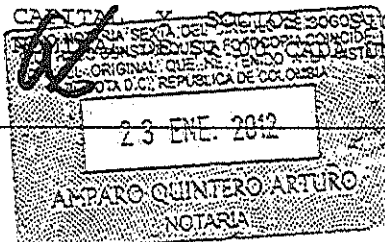
VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

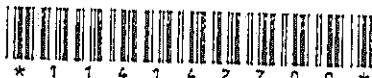
CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: 3060900,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR ORIGINAL QUE SE ENCONTRA EN LA CIUDAD DE BOGOTA, DISTRIBUIDO ASI :





01

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

18 DE ENERO DE 2012

HORA 11:38:57

R033512944

PAGINA: 2 de 3

- SOCIO CAPITALISTA (S)

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

NO. CUOTAS: 1,200.00

C.E. 000000000131100

VALOR: \$1,200.00

ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO

NO. CUOTAS: 8,800.00

N.I.T. 000008001722568

VALOR: \$8,800.00

- SOCIO INDUSTRIAL (S)

ZAPATA GIRALDO ADRIANA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000051680061

VALOR: \$0.00

SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000035456344

VALOR: \$0.00

SARMIENTO CHARRY EDNA DARMELY

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000052006265

VALOR: \$0.00

TOBON FRANCO NATALIA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000051725514

VALOR: \$0.00

OSORIO LOPEZ NIDIA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000039787682

VALOR: \$0.00

CHAVARRO JORGE

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000016209380

VALOR: \$0.00

CORREA BARBOSA OSCAR FERNANDO

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000079524634

VALOR: \$0.00

TOTALES

NO. CUOTAS: 10,000.00

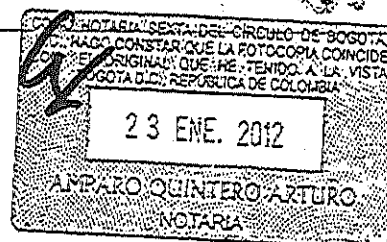
VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES



ESTATUTOS

CERTIFICA:

** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO CAVELIER GAVIRIA GERMAN	C.C. 000000002877924
QUE POR ACTA NO. 26 DE ASAMBLEA GENERAL DEL 13 DE MAYO DE 2010, INSCRITA EL 24 DE MAYO DE 2010 BAJO EL NUMERO 00012618 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):	

NOMBRE	IDENTIFICACION
DIRECTORA ZAPATA GIRALDO ADRIANA	C.C. 000000051680061
REPRESENTANTE LEGAL ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO	N.I.T. 000008001722568
REPRESENTANTE LEGAL GALLON GIRALDO CARLOS	C.C. 000000019066425
REPRESENTANTE LEGAL GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
SOCIO COLECTIVO GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100

ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO N.I.T. 000008001722568
QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
SUPLENTE DEL PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100

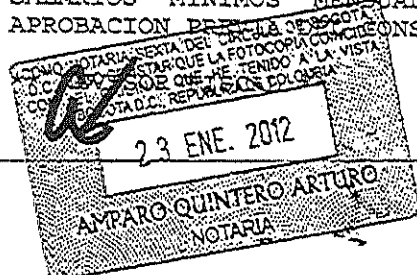
CERTIFICA:

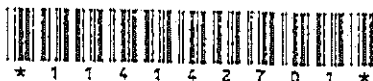
QUE EL NOMBRAMIENTO DE GALLÓN GIRALDO CARLOS INSCRITO BAJO EL REGISTRO 00012618 DEL LIBRO XIII, SE DA EN SU CONDICIÓN DE REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO.

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION DEL CONSEJO SUPERIOR.

CERTIFICA:





01

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

18 DE ENERO DE 2012

HORA 11:38:57

R033512944

PAGINA: 3 de 3

* * * * *

QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

REVISOR NOMBRE
FISCAL

IDENTIFICATION

RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

QUE POR ACTA NO. 33 DE CONCEJO DEL 25 DE MARZO DE 2011, INSCRITA EL 10 DE MAYO DE 2011 BAJO EL NUMERO 00013098 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMERADO (S):

NOMBRE
REVISOR FISCAL SUPLENTE
PAEZ SANABRIA ALVARO

IDENTIFICACION

C.C. 000000019323543

CERTIFICA:

CERTIFICA:

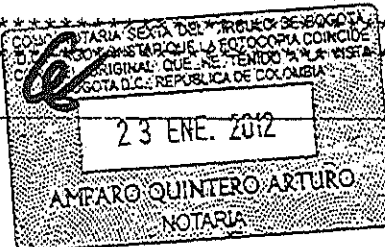
DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO AQUI CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DIAS HABILES DESPUES DE LA FECHA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE RECURSOS EN LA VIA GUBERNATIVA.

* * * EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
* * * FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO

SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER AÑO. LEY 590 DE 2000 Y DECRETO 525 DE 2009.

RECUERDE INGRESAR A www.supersociedades.gov.co PARA VERIFICAR SI SU EMPRESA ESTA OBLIGADA A REMITIR ESTADOS FINANCIEROS. EVITE SANCIONES.

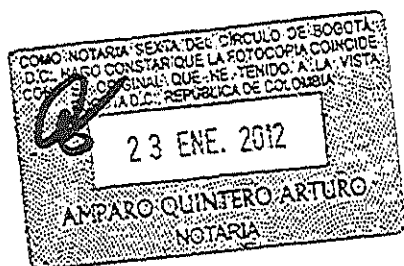
EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,

[illegible]

VALOR : \$ 4,000

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

Regina Esteban Q





CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

67689 CO
(ad. 1)

REPRESENTACION

REPRESENTATION

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

domiciliado (s) 2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, United States of
en/of America

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Circulo de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

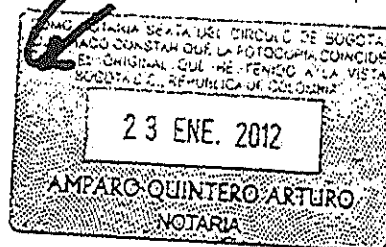
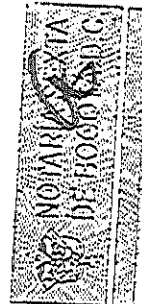
CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial



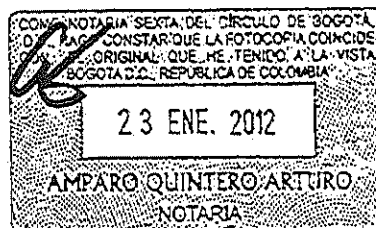
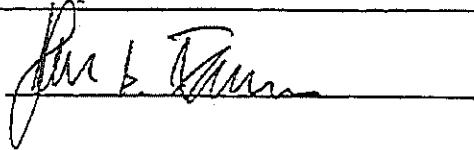
administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as intervener ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this October 31, 2011
En/in Midland, MI 48674

Por/by John B. Treangen
Authorized Representative

Firma/Signature



State of Michigan



DEPARTMENT OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: UNITED STATES OF AMERICA

This public document

2. has been signed by: KATHY SUE WERTZ

3. acting in capacity of: Michigan Notary Public

4. bears the seal of: KATHY SUE WERTZ
MIDLAND County, Michigan

CERTIFIED:

5. at Lansing, Michigan

6. the 12th of December, 2011-

7. by Secretary of State, State of Michigan

8. NO. 87844-1-261058-OGS

9. Seal/Stamp:

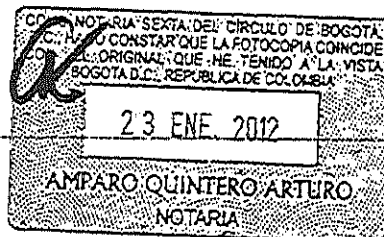
10. Signature:



Ruth Johnson

Ruth Johnson

This certification attests only to the authenticity of the signature of the official who signed the attested document, the capacity in which that official acted, and where appropriate, the identity of the seal or stamp which the document bears. This certification is not intended to imply that the contents of the document are correct, nor that they have the approval of the State of Michigan.



CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de

de la compañía

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de

que la dirección de dicha compañía es

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

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

Dado y firmado en

El

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

John B. Treangen
is authentic, that the signatory currently acts in the position of
Authorized Representative
of the company

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

a company currently existing and organized under the laws of
Delaware

that the address is
2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, United States of America

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in Midland, Michigan

On October 31, 2011

Kathy Sue Wertz

Kathy Sue Wertz
NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
MY COMMISSION EXPIRES APRIL 07, 2012

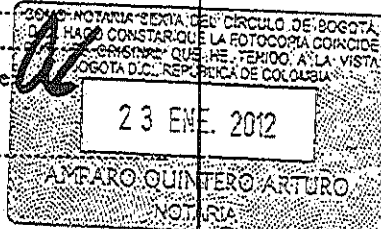
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document
2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature [Signature]



Traducción Oficial No. 2012/004 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Hilda Aguilera de Piedrahíta, traductora oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizada por el Ministerio de Justicia y del Derecho por Resolución No. 323 de 1980.

(Se traducen del idioma Inglés los documentos que se encuentran anexos a un documento de representación otorgado por DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC., el cual se encuentra escrito a doble columna en Inglés y Español, firmado el 31 de Octubre de 2011, en Midland, MI 48674, por John B. Treangen, Representante Autorizado)

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Público certifica: que la firma que antecede de John B. Treangen es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de Representante Autorizado de la compañía DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC., sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo con las leyes de Delaware, que la dirección de dicha compañía es 2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos de América y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

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

Dado y firmado en Midland, Michigan, Estados Unidos de América el 31 de Octubre de 2011.

(Firmado)

Sello Notarial a finta: Kathy Sue Wertz, Notario Público, Condado de Midland, Michigan, Mi Comisión expira el 7 de Abril de 2012.

Formato de Apostilla en blanco

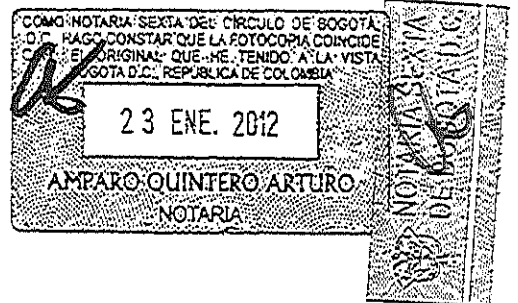
Estado de Michigan
Departamento de Estado

APOSTILLA
(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País: Estados Unidos de América
2. Este documento público ha sido firmado por KATHY SUE WERTZ
3. Actuando en calidad de Notario Público de Michigan
4. Lleva el sello/la estampilla de KATHY SUE WERTZ, Condado de Midland, Michigan.

CERTIFICADO

5. en Lansing, Michigan
6. el 12 de Diciembre de 2011.



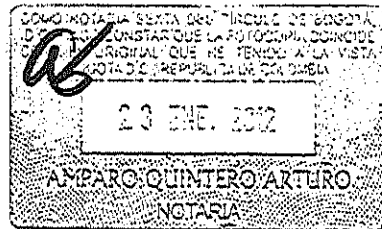
TRADUCCION OFICIAL No. 2012/004
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

9. Sello (Sello)
10. Firma (Firmado)
Ruth Johnson

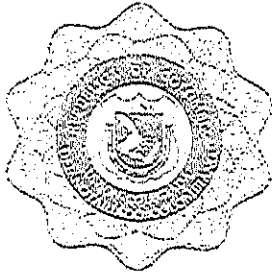
Esta certificación únicamente da fe de la autenticidad de la firma de l funcionario que firmó los documentos estampados, la capacidad en la cual el funcionario actúo, y cuando sea apropiado, la identidad del sello o estampilla que el documento lleva. Esta certificación no pretende ni implica que el contenido del documento sea correcto, ni que tenga la aprobación del Estado de Michigan

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito, habiendo tenido a la vista el documento original.

Bogotá, Enero 17 de 2012.




 TRADUCCION OFICIAL No. 2012/004.
 MILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
 INTERPRETE OFICIAL
 REG. No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA



QUINTO: Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad **CAVELIER ABOGADOS**, igualmente protocoliza copia autenticada del documento de representación otorgado el día

31 de Octubre de 2011 por **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**, documento que está debidamente legalizado por Apostilla _____

Presente la señora **ADRIANA ZAPATA GIRALDO** domiciliada en Bogotá, identificada como aparece al pie de su firma y manifestó que está conforme con el contenido de esta escritura pública. _____

----- **HASTA AQUI LAS DECLARACIONES DEL INTERESADO** -----

NOTA: Se advirtió a los otorgantes de esta escritura de leer la totalidad de su texto, a fin de verificar la exactitud de todos los datos en ella consignados, con el fin de aclarar, modificar o corregir lo pertinente antes de firmarla, la firma de la misma demuestra su aprobación total; en consecuencia, el notario no asume ninguna responsabilidad por errores o inexactitudes establecidas con posterioridad a la firma de los otorgantes y del notario. En tal caso, estos deben ser corregidos mediante el otorgamiento de una nueva escritura, suscrita por todos los que intervinieron en la inicial y/o por el titular del derecho según el caso, y sufragados los gastos por los mismos (Art. 35, decreto ley 960 de 1.970). _____

OTORGAMIENTO Y AUTORIZACIÓN. Leído, el presente instrumento público por el otorgante, dio su asentimiento y en prueba de ello lo firma junto con la suscrita Notaria quien en esta forma lo autoriza. _____

DERECHOS NOTARIALES: \$ 45.320.00 _____

IVA: \$ 17.032.00 _____

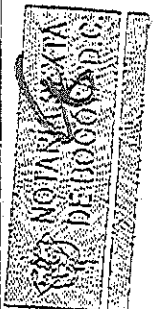
RECAUDO SUPERINTENDENCIA: \$4.250.00 _____

RECAUDO FONDO NACIONAL DE NOTARIADO: \$ 4.250.00 _____

PAPEL NOTARIAL: El presente instrumento público se extendió y firmó en las hojas de papel notarial números: _____

7 700173 692189 - 7 700173 692172 - - - - -

EN BLANCO... EN BLANCO





Adriana Zapata Giraldo
ADRIANA ZAPATA GIRALDO

C.C. 51680061

TEL. 3473611

Representante Legal de CAVELIER ABOGADOS



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA(O) SEXTA(O) (6) — DE BOGOTÁ, D.C.

Elaboró:	Angelica.PE.Cavelier
Identificó:	
Revisó:	<i>[Signature]</i>
Cerró:	<i>[Signature]</i>



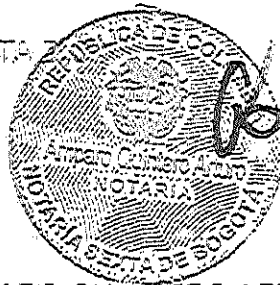
ES FIEL Y PRIMERA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA NUMERO 2482 DE FECHA ENERO 23 DE 2012.

PIA QUE EXFIDO CON DESTINO AL INTERESADO EN 39 HOJAS RUBRICADAS EN SUS MARGENES. LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA, MODIFICACION, O SUSTITUCIÓN, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTÁ, D.C. ENERO 25 DE 2012

RESOLUCION 01 DE 2008

LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ



AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA SEXTA.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición que forma espuma y método para usar la misma para mejorar la recuperación de petróleo. Tal composición que forma espuma comprende un tensoactivo de sulfonato aniónico, en donde el tensoactivo de sulfonato aniónico es biodegradable y tiene baja toxicidad acuática. El método para recuperación de petróleo de un reservorio comprende la inyección periódica de gas y tal composición que forma espuma en el reservorio y poner en contacto el petróleo en el reservorio con la espuma para ayudar en la recuperación del petróleo del reservorio.

15

20

25

FIG. 1

