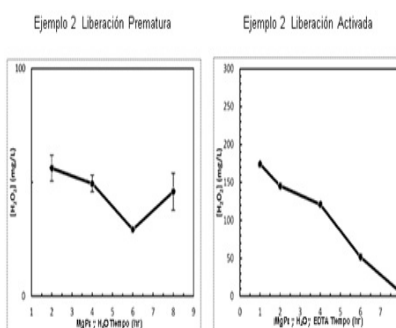


DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

FIG 2



1

Título de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

ROMPEDORES DE TORTA DE FILTRO INTERNOS ENCAPSULADOS CON PROPIEDADES DE LIBERACIÓN MEJORADAS

2

Datos del Solicitante / Titular

Nombre:

DOW GLOBAL
TECHNOLOGIES
LLC

**Dirección
Electrónica:**

notificaciones.patentes@roclaw.co

Dirección:

2040 Dow Center
Midland, Michigan
48674

**Domicilio/País de
constitución:**

ESTADOS UNIDOS DE
AMERICA - MICHIGAN -
MIDLAND

Identificación:

- | | |
|---|---|
| ☐ CEDULA DE
CIUDADANIA | ☐ CEDULA DE
EXTRANJERIA |
| ☒ EMPRESA
EXTRANJERA | ☐ NIT |
| ☐ PASAPORTE | |

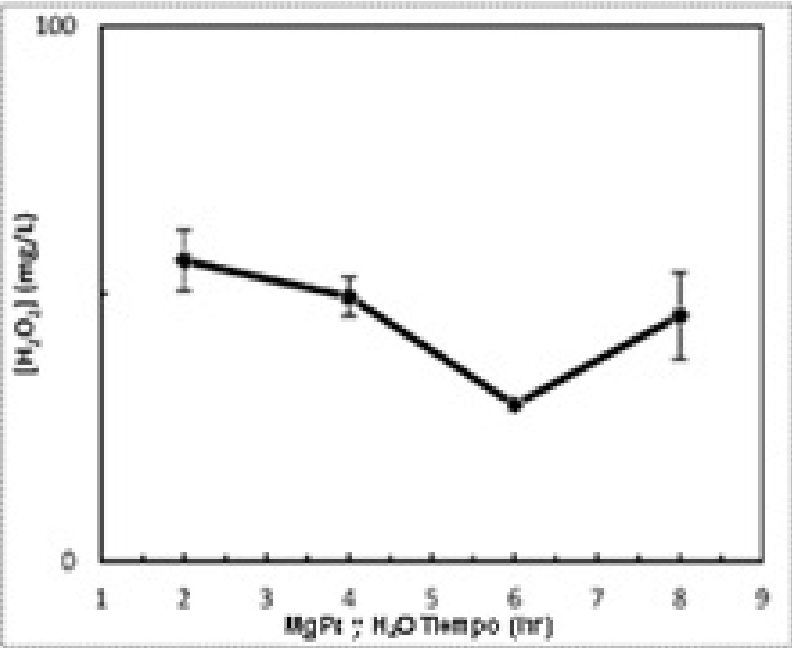
Número:		1044040-	
3	Solicitantes		
	Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1.	DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC	EE	1044040
2.	ROHM AND HAAS COMPNAY	EE	119779
4	Datos del Inventor		
Nombre:		Chun LIU	Dirección Electrónica:
			notificaciones.marcas@roclaw.co
Dirección:		2600 Abbott Road, Apt A6 Midland, MI 48642 (US)	Domicilio/País de constitución:
			ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - MICHIGAN - MIDLAND
Identificación:			
☐ CEDULA DE CIUDADANIA		☐ CEDULA DE EXTRANJERIA	
☐ EMPRESA EXTRANJERA		☐ NIT	
☐ PASAPORTE		☒ No Aplica	
Número:		-	
5	Inventor(es)		
	Apellidos - Nombres	Domicilio	
1.	LIU Chun	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
2.	MOHLER Carol Elaine	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
3.	TYSAK Theodore	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
4.	MERCANDO Paul	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
5.	ENDER Kacee B	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
6.	JAIN Disha	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	

6	Datos Inventor(es)			
	País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	MICHIGAN	MIDLAND	2600 Abbott Road, Apt A6 Midland, MI 48642 (US)
2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	MICHIGAN	MIDLAND	5715 Woodberry Court Midland, MI 48640 (US)
3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	PENNSYLVANIA	AMBLER	542 Vestry Drive Ambler, PA 19002 (US)
4.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	PENNSYLVANIA	PENNSBURG	1508 Schoolhouse Road Pennsburg, PA 18073 (US)
5.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	MICHIGAN	MIDLAND	554 E. Chippewa River Road Midland, MI 48642 (US)
6.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	HOUSTON	2322 Wordsworth Street Houston, TX 77030 (US)
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			
Nombre:		J. IAN RAISBECK	Dirección Electrónica:	notificaciones.patentes@roclaw.co
Dirección:		CALLE 90 No. 19 - 41 OFICINA 404	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación:				
☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT				

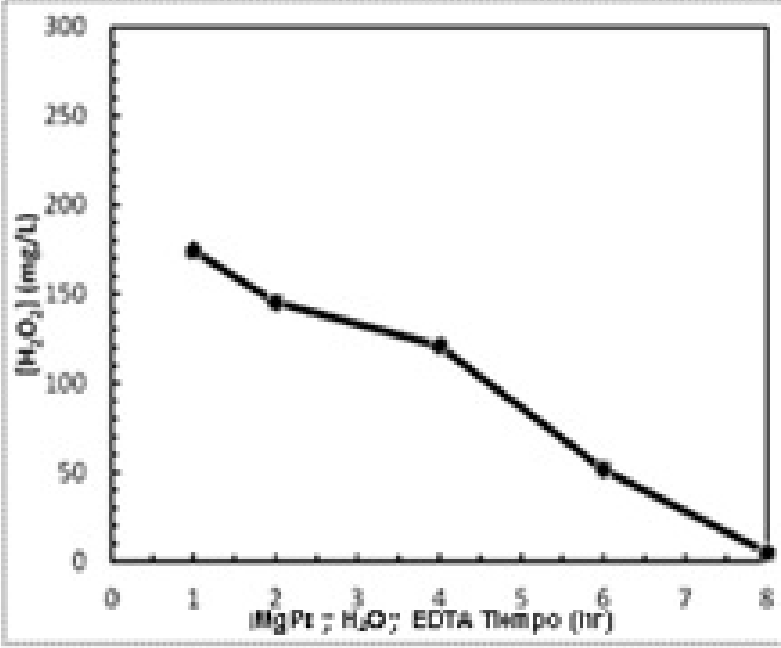
Número:		79376996-	
Presentación de Poder			
Año de Radicación			
Número de Radicación			
8	Datos Solicitud: PCT / WO		
Número Solicitud:	PCT/US2014/049083	Fecha Solicitud:	31/07/2014
Número Publicacion:	WO2015/017633	Fecha Publicacion:	05/02/2015
9	Declaraciones de prioridad		☒ SI ☐ NO
1.	(33) País de origen ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	Codigo del país US	(31) No. Solicitud 61/861,628 (US) (32) Fecha 02/08/2013
10	Reivindicaciones		
Número reivindicaciones:		11	Pago Reivindicaciones: Si
11	Reducción de tasas.		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
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			

FIG 2

Ejemplo 2 Liberación Prematura



Ejemplo 2 Liberación Activada



**ROMPEDORES DE TORTA DE FILTRO INTERNOS ENCAPSULADOS CON
PROPIEDADES DE LIBERACIÓN MEJORADAS**

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a una composición
y método de uso del mismo para un rompedor de torta de filtro
interno encapsulado con propiedades mejoradas de liberación,
en particular, liberación prematura inferior. El rompedor de
torta de filtro interno encapsulado comprende un rompedor
10 interno encapsulado, preferiblemente una fuente de peróxido y
una película que comprende un acrílico reticulado con metal.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

 Durante la creación y operación posterior de un
15 pozo subterráneo, el operador puede desear realizar actos que
podrían dañar potencialmente las formaciones subterráneas y
su capacidad para producir fluidos de la formación deseables.
Por ejemplo, el operador puede desear inyectar agua en el
pozo. El operador puede hacer esto para mejorar la
20 productividad de un pozo o disponer de las aguas residuales.

 Además del agua, otros fluidos se utilizan
rutinariamente en la operación de un pozo subterráneo. Los
fluidos de perforación se utilizan para ayudar en la
perforación de un pozo; tanto para enfriar la broca como para
25 eliminar los recortes de perforación del pozo. Los fluidos de

terminación se utilizan cuando las operaciones de terminación se realizan en una formación productora. Durante estos procesos, puede ser deseable sellar las formaciones productoras para evitar la pérdida de fluidos del pozo a la
5 formación y evitar posibles daños a la formación.

Una manera de proteger la formación es formando una torta de filtro sobre la superficie de la formación subterránea. Las tortas de filtro se forman cuando las partículas suspendidas en un fluido de la perforación cubren
10 o tapan los poros en la formación subterránea de manera que el fluido se impide sustancialmente que pase entre la formación y la perforación y viceversa. Un número de maneras de formar tortas de filtro se conoce en la técnica, incluyendo el uso tanto de fluidos de perforación basados en
15 arcilla y no basados en arcilla.

Además de la formación intencional de tortas de filtro, las tortas de filtro también se pueden producir no intencionalmente. Por ejemplo, cuando se perfora el pozo, las partículas contenidas en el lodo de perforación pueden
20 alojarse en los poros de una formación que el operador desea poner en producción.

Si la formación de la torta de filtro fue no intencional e intencional, es deseable ser capaz de eliminar la torta de filtro cuando la formación se pone en producción.
25 La presencia de la torta de filtro puede obstaculizar el paso

de fluido de la formación a la perforación y de ese modo retardar las velocidades de producción.

Varias maneras se han desarrollado por los expertos en la técnica para formar tortas de filtro que se pueden
5 eliminar fácilmente. Por ejemplo la Patente de Estados Unidos No. 5,251,697 describe la adición de carbonato de calcio al agua que se inyecta en un pozo. Las partículas de carbonato de calcio ya sea obstruyen los poros en las formaciones rocosas subterráneas o se recolectan y construyen una torta
10 de filtro. Cuando la torta de filtro se va a eliminar, la patente '697 dirige el operador para hacer circular un lavado con ácido, preferiblemente ácido clorhídrico, en el pozo. El lavado con ácido disolverá el carbonato de calcio y de ese modo destruir la torta de filtro. En este punto el pozo puede
15 ponerse en producción o realizar trabajo adicional en el pozo.

En USP 5,607,905 se describe un método para formar una torta de filtro utilizando un fluido que contiene polímeros de polisacárido, partículas de puenteo y un metal
20 alcalinotérreo o peróxido de cinc. El método de la patente '905 busca tener partículas en el puente de fluido sobre los poros de la formación en lugar de tapar los agujeros. Los polímeros de polisacáridos típicamente se añaden al fluido de perforación como viscosificantes o aditivos de control de
25 pérdida de fluido. Una patente anterior, USP 5,238,065,

enseñó que las tortas de filtro que contienen polímeros de polisacáridos podrían ser eliminadas poniendo en contacto la torta de filtro con un fluido de salmuera que contiene un zinc o peróxido de metal alcalinotérreo, una sustancia ácida
5 de manera que el pH de la solución estuvo entre 1 y 8 y un activador para el peróxido. Una solución de lavado luego se utilizaría para eliminar la torta de filtro. La sustancia degradante incorporada dentro de la torta de filtro se denomina generalmente como un rompedor interno. El uso de un
10 rompedor interno fue beneficioso, ya que requirió menos peróxido, menor pérdida de fluido de lavado a la formación, y produjo una eliminación más completa de la torta de filtro.

Sin embargo, estos sistemas contienen varios inconvenientes. En primer lugar, los peróxidos utilizados
15 tienen una tendencia a emitir peróxido antes de la activación, dando como resultado un debilitamiento prematuro de la torta de filtro, así como la reducción de la efectividad de los polímeros utilizados para controlar la pérdida de fluido y viscosidad. Además, estos métodos de la
20 técnica anterior requieren acción por parte del operador para eliminar la torta de filtro. Esto resulta en costos adicionales y retraso. Además, el ácido u otras soluciones utilizadas para disolver las tortas de filtro pueden tener un efecto perjudicial en la formación. La encapsulación de los
25 rompedores de peróxido, como se describe en USP 6,861,394, se

introdujo para proporcionar mejorar rendimiento con respecto a la liberación retardada de la carga útil de rompedor de peróxido. Las fuentes de peróxido fueron recubiertas con un polímero tal como un polímero de ácido acrílico no
5 reticulado. Sin embargo, aún quedan varios problemas relacionados con el uso de rompedores encapsulados en tratamientos de fracturación hidráulica. Los materiales de encapsulación conocidos se limitan a disminuir las temperaturas del fondo del pozo lo cual conduce a la pronta
10 liberación de los peróxidos. Además, los materiales de encapsulación conocidos son propensos a hincharse en condiciones básicas moderadas que también resulta en la liberación prematura de los peróxidos.

Sería deseable proporcionar un rompedor de torta de
15 filtro retardado mejorado con menos liberación prematura para uso en la eliminación de tortas de filtro en pozos y formaciones subterráneas en donde el rompedor de torta de filtro retardado demuestra estabilidad de temperatura mejorada y menor permeabilidad y menos propensión al
20 hinchamiento en soluciones básicas moderadas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención es un rompedor de torta de filtro retardado mejorado con menos liberación prematura para
25 uso en la eliminación de tortas de filtro en pozos y

formaciones subterráneas.

Una modalidad de la presente invención es un rompedor interno encapsulado para mejorar la eliminación de una torta de filtro de una perforación en una formación subterránea que comprende: i un rompedor de torta de filtro, 5 preferiblemente un compuesto generador de ácido, una enzima, un oxidante, un bromato, un compuesto azo, o una combinación de los mismos, y lo más preferiblemente peróxido de magnesio, peróxido de zinc, o un peróxido de metal alcalinotérreo, ii 10 un agente anti-apelmazamiento, preferiblemente carbonato de magnesio, carbonato de calcio, micropartículas de sílice coloidal, o partículas de arcilla, iii una película de encapsulación que comprende un polímero acrílico reticulado con metal, preferiblemente un polímero acrílico reticulado 15 con metal de transición, más preferiblemente un polímero acrílico reticulado con zinc, el polímero reticulado con metal que es sustancialmente insoluble en fluidos de perforación de pozo tiene un valor de pH igual o mayor que 7.5, preferiblemente la película tiene una Tg mayor que 45°C, 20 y iv opcionalmente un polímero soluble en agua como un aglutinante, preferiblemente cuando está presente en una cantidad desde 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso total del rompedor interno encapsulado.

Otra modalidad de la presente invención es fluido 25 de perforación que comprende un polímero degradable y el

rompedor interno encapsulado descrito en la presente anteriormente.

Otra modalidad de la presente invención es un proceso para mejorar la eliminación de una torta de filtro de una perforación en una formación subterránea que comprende
5 las etapas: a añadir uno o más polímeros degradables a un fluido de perforación; b añadir un rompedor interno encapsulado a un fluido de perforación; c bombear fluidos de perforación en la perforación; y d cambiar el pH del fluido
10 en la perforación para activar el polímero degradable; en donde el rompedor interno encapsulado se describe anteriormente en la presente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15 La FIG. 1 es gráficas que muestran la liberación de peróxido prematura y activada del Ejemplo 1, no un rompedor interno encapsulado de la presente invención.

La FIG. 2 es gráficas que muestran la liberación de peróxido prematura y activada del Ejemplo 2, un rompedor
20 interno encapsulado de la presente invención.

La FIG. 3 es gráficas que muestran la liberación de peróxido prematura y activada del Ejemplo 3, un rompedor interno encapsulado de la presente invención.

La FIG. 4 es gráficas que muestran la liberación de
25 peróxido prematura y activada del Ejemplo 4, un rompedor

interno encapsulado de la presente invención.

La FIG. 5 es gráficas que muestran la liberación de peróxido prematura y activada del Ejemplo 5, un rompedor interno encapsulado de la presente invención.

5 La FIG. 6 es gráficas que muestran la liberación de peróxido prematura y activada del Ejemplo 6, un rompedor interno encapsulado de la presente invención.

La FIG. 7 es gráficas que muestran la liberación de peróxido prematura y activada del Ejemplo 7, un rompedor
10 interno encapsulado de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Los procesos, métodos y composiciones descritos en esta descripción se pueden utilizar para formar una torta de
15 filtro fácilmente eliminada en un pozo subterráneo. La torta de filtro se puede formar añadiendo varios componentes a un fluido de perforación, bombeando el fluido en la perforación y permitiendo que el fluido entre en contacto con la formación subterránea deseada.

20 El fluido de perforación puede tener una variedad de composiciones, los componentes apropiados de las cuales se pueden seleccionar por un experto en la técnica. Preferiblemente, los fluidos de perforación son fluidos de perforación a base de agua alcalina. El pH de estas
25 soluciones está preferiblemente entre aproximadamente 7 a

aproximadamente 12, incluso más preferiblemente entre aproximadamente 7.5 a aproximadamente 10.5. El pH se puede ajustar por métodos conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo la adición de bases al fluido. Tales bases
5 incluyen hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio y óxido de zinc. Estos fluidos acuosos son generalmente soluciones de salmuera. Tales fluidos pueden ser soluciones de salmuera natural, agua de mar o salmueras formadas disolviendo sales adecuadas en agua.
10 Las sales adecuadas incluyen sales de cloruro, bromuro, acetato y formiato de potasio, sodio, calcio, magnesio, zinc y cesio.

Una variedad de componentes se pueden añadir al fluido de perforación para conseguir diferentes propiedades
15 deseadas, como sería conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el fluido de perforación puede incluir viscosificantes, tales como polisacáridos o derivados de polisacáridos. Algunos polímeros representativos se discuten en USP 4,846,981 y las referencias citadas en este, todas las
20 cuales se incorporan por este medio como referencia.

También puede ser deseable añadir componentes al fluido de perforación para ayudar a controlar la pérdida de fluido. Los aditivos de pérdida de fluido impiden que los fluidos de perforación entren en las formaciones subterráneas
25 mientras permiten que el fluido de perforación se mantenga a

una presión mayor que la de la formación. Este
sobreequilibrio de presión actúa para impedir que los fluidos
de la formación entren en la perforación. Una variedad de
materiales se han utilizado para controlar la pérdida de
5 fluido, algunos de los cuales se describen en USP 5,354,786;
4,387,769 y 4,836,940. En particular, varios polímeros se han
utilizado para controlar la pérdida de fluido, incluyendo
polisacáridos.

Los fluidos de perforación de la presente invención
10 preferiblemente contienen polímeros de polisacáridos para la
incorporación en una torta de filtro. Los polímeros de
polisacáridos preferidos incluyen derivados de almidón,
derivados de celulosa, y biopolímeros, tales como:
hidroxipropil almidón, hidroxietil almidón, carboximetil
15 almidón, y sus correspondientes derivados ligeramente
reticulados; carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa,
hidroxipropil celulosa, metil celulosa, dihidroxipropil
celulosa, y sus correspondientes derivados ligeramente
reticulados; goma de xantano, goma gelano, goma de welano y
20 goma de escleroglucano.

Varios tipos de sólidos se pueden suspender en los
fluidos de perforación para puentear o bloquear los poros de
una formación subterránea. Tales sólidos incluyen los
descritos en USP 4,561,985; 3,872,018; y 3,785,438, los
25 cuales se incorporan como referencia. Para los fines de la

presente invención, de particular interés son aquellos sólidos solubles en soluciones ácidas. Los sólidos de puenteo solubles en ácido representativos son carbonato de calcio, piedra caliza, mármol, dolomita, carbonato de hierro y óxido
5 de zinc. Sin embargo, otros sólidos se pueden utilizar sin apartarse del alcance de la presente invención. Otros sólidos representativos incluyen sólidos solubles en agua y solubles en aceite como se describe en USP 5,783,527.

Los fluidos de perforación de la presente invención
10 incluyen un fluido de perforación que contiene un rompedor de torta de filtro. Los rompedores de torta de filtro útiles en los fluidos de tratamiento y los métodos de la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos generadores de ácido, enzimas, oxidantes, bromatos (tales
15 como bromato de sodio y bromato de potasio), compuestos azo, y cualquier combinación de los mismos. Como se utiliza en la presente, el término "compuesto generador de ácido" se refiere a una composición que genera ácido con el tiempo.

Los ejemplos de compuestos generadores de ácido
20 adecuados que pueden ser adecuados para uso en los rompedores de torta de filtro retardados útiles en los fluidos de tratamiento y métodos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ésteres, poliésteres alifáticos, orto ésteres, poli (orto ésteres), orto éteres; poli(orto éteres);
25 láctidos, poli(láctidos), glicólidos, poli(glicólidos),

lactonas, ϵ -caprolactonas, poli(ϵ -caprolactonas),
hidroxibutiratos, poli(hidroxibutiratos), anhídridos,
poli(anhídridos), ácido poliascorbico, carbonatos alifáticos,
policarbonatos alifáticos, aminoácidos, poli(aminoácidos),
5 óxido de etileno, poli(óxido de etileno), y polifosfacenos, o
copolímeros de los mismos. Los derivados y combinaciones
también pueden ser adecuados. Otros compuestos generadores de
ácido adecuado pueden incluir ésteres de formiato, ésteres de
acetato, y ésteres de lactato tales como, pero no limitado a,
10 monoformiato de etilenglicol, diformiato de etilenglicol,
diformiato de dietilenglicol, monoformiato de glicerilo,
diformiato de glicerilo, triformiato de glicerilo, diformiato
de trietilenglicol, ésteres de formiato de pentaeritritol,
triacetato de glicerilo, lactato de metilo, lactato de
15 butilo, y derivados de los mismos. Otros materiales adecuados
se pueden describir en USP 6,877,563 y 7,021,883, ambas se
incorporan como referencia. Los ejemplos de compuestos
generadores de ácido que pueden ser adecuados en la presente
invención están disponibles comercialmente de Halliburton
20 Energy Services, Inc., de Duncan, Okl., bajo los nombres
comerciales NFC-2, ED-1, y BDF-325.

En aquellas modalidades donde un compuesto
generador de ácido se utiliza en el fluido de tratamiento, el
compuesto generador de ácido puede generar un ácido de fondo
25 del pozo de una manera retardada que puede eliminar al menos

una porción de una torta de filtro presente en la formación subterránea. Los compuestos generadores de ácido se pueden hacer reaccionar con pequeñas cantidades de materiales reactivos, tales como ácidos minerales, ácidos orgánicos, anhidridos ácidos, ácido p-toluensulfónico, y similares para disminuir el pH para acelerar la hidrólisis del compuesto generador de ácido si se desea. Del mismo modo, la velocidad de hidrólisis se puede ralentizar por la adición de una pequeña cantidad de una base fuerte tal como NaOH, Na₂CO₃ y Mg(OH)₂. El compuesto generador de ácido también puede generar alcoholes de fondo del pozo que puede ser beneficiosos para la operación.

Cualquier composición o método conocido en la técnica que es capaz de producir un ácido se puede utilizar en conjunto con la presente invención. Los ejemplos adicionales de tales composiciones y métodos incluyen, pero no se limitan a los ácidos encapsulados, reacción de un grupo aldehído con un oxidante tal como con azúcares reductores, y/o cualquier proceso de fermentación que produce ácido y oxidación de superficies minerales.

En algunas modalidades, un compuesto generador de ácido puede estar presente en un fluido de tratamiento de la presente invención en una cantidad de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 40% en peso de la composición. En ciertas modalidades de la presente invención, el compuesto generador

de ácido se puede proporcionar en una solución acuosa concentrada antes de su combinación con los otros componentes necesarios para formar un fluido de tratamiento de la presente invención.

5 Los rompedores de torta de filtro retardados útiles en los fluidos de tratamiento y métodos de la presente invención también pueden comprender una enzima. En ciertas modalidades, las enzimas útiles en los rompedores de torta de filtro retardados de los fluidos de tratamiento y métodos de
10 la presente invención pueden catalizar la descomposición de un compuesto generador de ácido para generar un ácido. En ciertas modalidades, las enzimas se pueden incluir en los rompedores de torta de filtro retardados útiles en los fluidos de tratamiento o métodos de la presente invención a
15 temperaturas de formación por debajo de aproximadamente 160°F (71.1°C). Las enzimas adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, enzima específica de almidón, enzima específica de celulosa, enzimas específicas de guar, esterases, amilasas, xantanasas, gluconasas, celulasas, mananasas, y cualquier
20 combinación de las mismas. Los ejemplos de enzimas adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, las disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales NFC-3TM y NFC-4TM, disponibles de Halliburton Energy Services, Inc., de Duncan, Okla., así como ARCASOLVETM, disponible DE Cleansorb Limited
25 de Guildford, Surrey, Reino Unido. En ciertas modalidades, la

enzima puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0.001% a aproximadamente 1% en peso de la composición.

Los rompedores de torta de filtro retardados útiles
5 en los fluidos de tratamiento y métodos de la presente invención también pueden comprender un oxidante. Los ejemplos de oxidantes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, hidroperóxido de t-butilo y perborato de sodio. En ciertas modalidades, el oxidante puede estar presente en una cantidad
10 de aproximadamente 0.001% a aproximadamente 5% en peso de la composición.

Los rompedores de torta de filtro retardados útiles en los fluidos de tratamiento y métodos de la presente invención también pueden comprender un compuesto azo. Los
15 ejemplos de compuestos azo adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis-2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida, 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico). En ciertas modalidades, el compuesto azo puede estar presente en una cantidad de
20 aproximadamente 0.001% a aproximadamente 1% en peso de la composición. Otros generadores de radicales libres se pueden utilizar también.

Los rompedores de torta de filtro retardados útiles en los fluidos de tratamiento y métodos de la presente
25 invención también pueden comprender clorito, hipocloritos,

perboratos, persulfatos, y/o peróxidos de sodio. Preferiblemente, el rompedor de torta de filtro retardado útiles en la presente invención es una fuente de peróxido. Preferiblemente, la fuente de peróxido es una fuente de

5 peróxido inorgánico, tales como compuestos de peróxido de metales alcalinotérreos o zinc. El peróxido de magnesio se prefiere particularmente. Otras fuentes de peróxido conocidas por los expertos en la técnica se pueden utilizar sin apartarse del alcance de la presente invención.

10 Los peróxidos alcalinotérreos y peróxido de zinc son compuestos insolubles en agua conocidos.

Los compuestos de peróxido inorgánico se describen comúnmente como compuestos cuyas estructuras incluyen el grupo peroxo, --O---O---. Los compuestos de peróxido simples

15 incluyen peróxidos en los cuales el grupo peroxo está unido a un átomo metálico a través de enlace iónico, e incluye hidroperóxidos caracterizados por la presencia del ion hidroperoxilo (HO_2^-). Los compuestos de peróxido complejos incluyen peróxidos en los cuales el grupo peroxo como tal, o

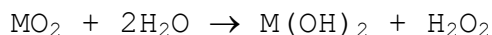
20 en la forma de H_2O_2 y HO_2 , está unido al átomo metálico mediante un enlace covalente. Los compuestos de peróxido complejos también incluyen los compuestos de adición formados con peróxido de hidrógeno cristalizado.

Las propiedades características de compuestos de

25 peróxido tanto simples como complejos, son: la formación de

peróxido de hidrógeno tras la reacción con solución de ácido diluido, la liberación de oxígeno como un resultado de la descomposición térmica, y la liberación de oxígeno tras la reacción con agua y otros agentes químicos. Además la
 5 caracterización es posible dividiendo los compuestos de peróxido inorgánico simples en cuatro grupos: (1) hidroperóxido, caracterizado por el ion $(\text{HO}_2)^-$; (2) peróxidos, caracterizados por el ion $(\text{O}_2)^{2-}$; (3) superóxidos caracterizados por el ion $(\text{O}_2)^-$; y (4) ozónidos,
 10 caracterizados por el ion $(\text{O}_3)^-$.

La hidrólisis de peróxidos e hidroperóxidos procede como sigue:



y



donde M = metal. Por esta razón, los peróxidos e hidroperóxidos se consideran como derivados de peróxido de hidrógeno por remplazo de uno o ambos átomos de hidrógeno por átomos de metal.

20 Los compuestos de peróxido complejos incluyen peroxihidratos, por ejemplo, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, e hidratos de peroxihidrato, por ejemplo, $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Los peróxidos de calcio, estroncio y bario pertenecen al tipo $\text{M}^{2+}\text{O}_2^{2-}$ de compuestos de peróxido, mientras
 25 que los peróxidos de magnesio y zinc, de fórmula general

$\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, probablemente pertenecen al tipo HO--M--OOH donde el enlace covalente entre el grupo hidroperoxilo y el átomo de metal es el mismo que el de peróxido de hidrógeno.

El peróxido de calcio se prepara generalmente por
5 procesos industriales que proporcionan un producto que
contiene 60-75% en peso de CaO_2 . La reacción de $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ con
soluciones que contienen más de 20 por ciento en peso de
peróxido de hidrógeno resulta en la formación de
peroxihidrato de calcio, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. El peróxido de estroncio,
10 grado industrial, por lo general contiene 80-95% de SrO_2 . El
peróxido de bario grado industrial contiene generalmente
hasta aproximadamente 90% de BaO_2 . Dependiendo de su método de
producción, el peróxido de magnesio grado industrial contiene
desde aproximadamente 25% de MgO_2 a aproximadamente 50% de
15 MgO_2 y generalmente es una mezcla de peróxido, óxido, e
hidrato de óxido de magnesio. El peróxido de zinc grado
industrial contiene aproximadamente 55% de ZnO_2 . Para todos
los propósitos de la presente invención, el término
"peróxido" incluye todas las formas de peróxidos, incluyendo
20 peróxidos simples, tales como hidroperoxidos caracterizados
por el ion $(\text{HO}_2)^-$ y peróxidos caracterizados por el ion $(\text{O}_2)^-$,
y peróxidos complejos tales como peroxihidratos e hidratos de
peroxihidrato.

Los peróxidos preferidos para uso en la presente
25 invención son óxido de zinc; peróxido de metal

alcalinotérreo, tal como peróxido de magnesio y peróxido de calcio; y peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de t-butilo, peróxido de benzoilo, ascaridol, y similares. Opcionalmente, se pueden añadir depuradores de radicales
5 libres o agentes reductores a la solución de perforación de las modalidades de la presente invención. Estos materiales pueden mejorar la estabilidad del fluido y ayudar a evitar la degradación prematura del polisacárido u otros polímeros degradables de peróxido en el fluido de perforación. Los
10 agentes reductores representativos son sulfitos, bisulfitos, tiosulfatos, ditionitos, y mezclas de los mismos solubles en agua, en particular las sales de metales alcalinos o amonio de los mismos, preferiblemente un tiosulfato soluble en agua, muy preferiblemente tiosulfato de sodio. Los antioxidantes
15 representativos o depuradores de radicales libres incluyen mercaptanos, tioéteres, tiocarbonilos, alcoholes de bajo peso molecular y glicoles, y mezclas de los mismos solubles en agua.

La modalidad preferida de la presente invención
20 utiliza una fuente de peróxido que se ha encapsulado. Los métodos de la técnica anterior, tales como los descritos en USP 5,783,527, sufren en cierta medida de la liberación prematura de peróxido que puede degradar la torta de filtro y reducir la efectividad de los polímeros de polisacáridos
25 utilizados para fines de pérdida de fluido y viscosidad. Esta

liberación se produce a pesar de la formación de un recubrimiento de hidróxido de magnesio que se forma en la superficie del peróxido cuando se añade a agua. Esta capa de hidróxido de magnesio retarda un poco la liberación de peróxido. Sin embargo, suficiente peróxido aún es liberado para tener efectos negativos en la torta de filtro y las propiedades del fluido de perforación.

Se ha encontrado que la encapsulación de la fuente de peróxido puede ayudar adicionalmente en la prevención de la liberación temprana de peróxido. Para los fines de la presente invención, un peróxido encapsulado es un peróxido que tiene un recubrimiento suficiente para controlar la liberación de peróxido hasta que se presenta un conjunto de condiciones seleccionadas por el operador. Algunos materiales de encapsulación generales incluyen aceites naturales y sintéticos, polímeros naturales y sintéticos y polímeros entéricos y mezclas de los mismos. Sin embargo, muchos métodos de encapsulación se pueden utilizar sin apartarse del alcance de la presente invención. El método preferido de encapsulación de las fuentes de peróxido es recubriendo el peróxido con un polímero.

De manera similar, muchos métodos se podrían utilizar para causar la liberación del peróxido ante la ocurrencia de condiciones específicas deseadas por el operador. Por ejemplo, se podría causar que el peróxido sea

liberado por un cambio en la temperatura, presión, pH, abrasión o cualquier número de otros factores ambientales. Un método preferido para liberar el peróxido para los fines de disolución de una torta de filtro en un pozo subterráneo es
5 tener la liberación de peróxido tras un cambio del pH en el ambiente de fondo del pozo.

Los expertos en la técnica apreciarán que hay muchos posibles mecanismos por los cuales el recubrimiento se puede remover. Los métodos discutidos a continuación están
10 destinados a ilustrar posibles métodos por los cuales podría ocurrir esta liberación. Esta discusión no pretende en modo alguno limitar el alcance de la invención como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

El polímero de recubrimiento debe formar
15 preferiblemente una película alrededor de la fuente de peróxido. El polímero debe ser elegido de tal manera que el recubrimiento permanecerá sustancialmente intacto hasta que se presentan las condiciones de liberación deseadas. Para los fines de la eliminación de la torta de filtro, es preferible
20 que el recubrimiento responda a los cambios de pH. Los polímeros preferidos de la presente invención son polímeros entéricos, que se definen para los fines de esta invención como polímeros cuyas características de solubilidad dependen del pH. Aquí, esto significa que la liberación de peróxido es
25 promovida por un cambio de las condiciones de un primer valor

de pH predeterminado a una segunda condición de pH predeterminado.

Los polímeros entéricos se utilizan comúnmente en la industria farmacéutica para la liberación controlada de fármacos y otros agentes farmacéuticos con el tiempo. El uso de polímeros entéricos permite la liberación controlada de la fuente de peróxido bajo condiciones predeterminadas de pH o pH y temperatura. Los materiales poliméricos deben cumplir dos criterios para ser útiles en esta invención. Se deben disolver o dispersar en agua y deben contener funcionalidad ácido colgante. Preferiblemente, el material polimérico útil para la presente invención es una composición de (co)polímero de emulsión formador de película, muy preferiblemente un (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal.

Las composiciones de (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal (a veces referidas como látex) son conocidas, ver USP 4,517,330; 5,149,745; 5,319,018, y 8,236,903 y Publicaciones Nos. US 20110118409 y US 20110230612, todas las cuales se incorporan en la presente en su totalidad. Los (co)polímeros de emulsión formadores de película reticulados con metal adecuados comprenden uno o más polímeros funcionalizados con ácido más y opcionalmente uno o más comonómeros que se hacen reaccionar con un compuesto de metal multivalente a una temperatura por encima o por debajo

de la T_g del polímero funcionalizado con ácido para producir un polímero reticulado.

El metal multivalente se puede añadir como un complejo soluble acuoso como se describe en USP 4,517,330, y/o como un complejo insoluble acuoso como se describe en USP 5,319,018 y 5,149,745. Si el metal multivalente se añade como un complejo insoluble, entonces, se puede añadir a una temperatura correspondiente a o por debajo de la T_g calculada del polímero y por debajo de la temperatura de descomposición del polímero.

El compuesto de metal multivalente se mantiene en contacto con el (co)polímero durante un tiempo suficiente para permitir que ocurra la reacción. El proceso produce una emulsión formadora de película reticulada con metal que se seca a una película de polímero reticulado. Preferiblemente el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal es un polímero acrílico reticulado con metal, preferiblemente polímero acrílico reticulado con magnesio, calcio, o cobre, muy preferiblemente polímero acrílico reticulado con zinc.

Los polímeros que contienen funcionalidad ácido sólo como grupos terminales o finales no producen las propiedades de película de polímero reticulado deseadas. La funcionalidad ácido se puede incorporar en el polímero por medios conocidos utilizando una cantidad efectiva,

preferiblemente desde 4 a 90% en peso de los monómeros totales de monómeros ácidos. Los ejemplos de monómeros ácidos son monómeros ácidos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido maleico, vinyl fenol y mezclas de los mismos.

Otros monómeros en la preparación polimérica se seleccionan para producir las propiedades de aplicación y uso final deseadas buscadas e incluyen los comonómeros polimerizables los cuales forman polímeros blandos en la presencia de catalizadores de radicales libres y los que producen polímeros duros en la presencia de catalizadores de radicales libres. Los ejemplos de comonómeros los cuales se polimerizan para formar polímeros blandos incluyen acrilato de alquilo primario y secundario, con sustituyentes alquilo de hasta dieciocho o más átomos de carbono, metacrilatos de alquilo primario o secundario con sustituyentes alquilo de cinco a dieciocho o más átomos de carbono, u otros compuestos etilénicamente insaturados los cuales son polimerizables con catalizadores de radicales libres para formar polímeros sólidos blandos, incluyendo ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos saturados de más de dos átomos de carbono. Los compuestos etilénicamente insaturados preferidos son los acrilatos, itaconatos, y metacrilatos establecidos, y de éstos los ésteres más preferidos son aquellos con grupos

alquilo de no más de 8 átomos de carbono.

Los monómeros preferidos que por sí mismos producen polímeros blandos se pueden resumir por la fórmula:



en donde R' es hidrógeno o un grupo metilo y, cuando R' es metilo R^x representa un grupo alquilo primario o secundario de 5 a 18 átomos de carbono, y cuando R' es hidrógeno, R^x representa un grupo alquilo de no más de 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono.

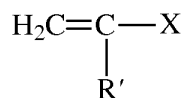
Los compuestos típicos que entran dentro de la definición anterior son acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de dodecilo, acrilato de cetilo, acrilato de octadecilo, acrilato de octadecenilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de sec-amilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, metacrilato de decilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de octadecilo, y

aquellos con grupos alquilo sustituidos, tales como acrilato o metacrilato de butoxiletilo.

Otro grupo de monómeros que por sí mismos producen polímeros blandos son butadieno, cloropreno, isobuteno, e
5 isopreno. Estos son monómeros utilizados comúnmente en látex de caucho junto con un monómero duro también útil en esta invención, tal como acrilonitrilo, estireno y otros monómeros duros como se dan anteriormente. Los monómeros de olefinas, particularmente etileno y propileno, son también monómeros
10 blandos adecuados.

Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que por sí solos forman polímeros duros, son metacrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo de no más de cuatro átomos de carbono y acrilatos de alquilo
15 que tienen grupos alquilo de no más de 2 átomos de carbono también son metacrilato de terc-amilo, acrilato de terc-butilo o terc-amilo, acrilato o metacrilato de ciclohexilo, bencilo o isobornilo, acrilonitrilo, o metacrilonitrilo, constituyendo estos un grupo preferido de los compuestos que
20 forman polímeros duros. Se pueden utilizar estireno, cloruro de vinilo, cloruro, cloroestireno, acetato de vinilo y a-metilestireno, los cuales también forman polímeros duros.

Los monómeros preferidos, que por sí solos forman polímeros duros, se pueden resumir por la fórmula:



en donde R' es hidrógeno o un grupo metilo y en donde X
 representa uno de los grupos -CN, fenilo, metilfenilo, y
 5 grupos formadores de ésteres, -COOR'', en donde R'' es
 ciclohexilo o metilo o etilo o un grupo terc-alquilo de
 cuatro a cinco átomos de carbono, o, cuando R' es metilo, un
 grupo alquilo de dos a cuatro átomos de carbono. Algunos
 ejemplos típicos de estos ya han sido nombrados. Otros
 10 compuestos específicos son metacrilato de metilo, metacrilato
 de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo,
 metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-butilo,
 metacrilato de sec-butilo, y metacrilato de terc-butilo. La
 acrilamida y metacrilamida también se pueden utilizar como
 15 componentes de endurecimiento del copolímero.

Una clase adicional de polímeros de esta invención
 son los polímeros de los ésteres de alcohol de vinilo tales
 como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de
 vinilo, butirato de vinilo y versitato de vinilo. Es
 20 preferido el poli(acetato de vinilo) y copolímeros de acetato
 de vinilo con uno o más de los siguientes monómeros: cloruro
 de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, tolueno de
 vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de acrilato
 o metacrilato, y el grupo funcional que contiene monómeros
 25 dados anteriormente.

Estos polímeros se pueden preparar, por ejemplo, por copolimerización en emulsión de los diversos monómeros en las proporciones adecuadas. Las técnicas de polimerización en emulsión convencionales se describen en USP 2,754,280 y 5 2,795,564. Por lo tanto los monómeros se pueden emulsionar con un agente dispersante aniónico, catiónico, o no iónico, aproximadamente 0.5% a 10% del mismo siendo utilizado en el peso de monómeros totales. Cuando se utilizan monómeros solubles en agua, el agente dispersante sirve para emulsionar 10 los otros monómeros menos solubles. Un iniciador de polimerización del tipo de radical libre, tal como persulfato de amonio o potasio, se puede utilizar solo o en combinación con un acelerador, tal como metabisulfito de potasio, o tiosulfato de sodio. El iniciador y el acelerador, comúnmente 15 conocido como catalizador, se pueden utilizar en proporciones de 1/2 a 2% cada uno basado en el peso de monómeros a ser copolimerizados. La temperatura de polimerización puede ser desde temperatura ambiente a 90°C o más, como es convencional.

20 Los ejemplos de emulsionantes o jabones adecuados para este proceso de polimerización incluyen sales de metales alcalinos y amonio de sulfonatos, sulfatos, y poliéter sulfatos de alquilo, arilo, alcarilo, y aralquilo; Los fosfatos y fosfonatos correspondiente; y ácidos grasos 25 etoxilados, alcoholes, aminas, amidas y alquil fenoles.

Los agentes de transferencia de cadena, incluyendo mercaptanos, polimercaptanos y compuestos polihalogenados, son a menudo deseables en la mezcla de polimerización.

Los copolímeros de etapas o secuenciales también
5 pueden ser reticulados de acuerdo con la invención. Los copolímeros de primera etapa particularmente útiles son copolímeros de etileno/acrilato de etilo y copolímeros de etileno/acetato de vinilo que contiene monómero hidrofílico añadido.

10 A menos que se indique lo contrario, " T_g " es la temperatura de transición vítrea y " T_m " es la temperatura de fusión si es el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal.

Todos los metales de transición son capaces de
15 formar reticulaciones poliméricas, aunque se debe tener cuidado cuando se considera el uso de arsénico, mercurio, cobalto, cobre, plomo, cadmio, níquel y cromo para una aplicación específica debido al alto costo, toxicidad, o la producción de un color en la película polimérica. Ciertos
20 metales de transición, tales como aluminio, tungsteno, y estaño podrían no ser utilizados en la reticulación de sal de metal latente debido a su incapacidad para formar un complejo de amina estable útil en la presente invención. Las combinaciones de metales de transición se pueden utilizar
25 efectivamente.

Los metales preferidos, basado en criterios de bajo costo, baja toxicidad y bajo color en la película reticulada, incluyen el zinc, aluminio, estaño, tungsteno y circonio. El zinc y aluminio son particularmente preferidos. Los
5 compuestos útiles de los metales de transición incluyen el óxido, hidróxido, carbonato y acetato (normalmente el acetato básico debido a la preocupación de solubilidad discutida a continuación).

Cuando se utiliza en emulsión o dispersiones de
10 polímero que contiene ácido, los compuestos de metal deben ser relativamente insolubles ya que incluso las sales moderadamente solubles (es decir, $\geq 0.4\%$ en agua a 60°C) pueden producir niveles excesivamente altos de cationes multivalentes en la solución. Los niveles altos de cationes
15 multivalentes pueden causar dispersiones o emulsiones de polímero que contiene ácido para precipitar o sedimentar la dispersión o emulsión debido a la inestabilidad del catión multivalente del polímero (se cree que la capa doble es interrumpida por cationes multivalentes). Este requisito de
20 un compuesto de metal de transición baja solubilidad no se aplica a polímeros que contienen ácido en solución acuosa, sino sólo a dispersiones y emulsiones acuosas de polímeros que contienen ácido.

Preferiblemente, el (co)polímero de emulsión
25 formador de película reticulado con metal tiene una T_g o T_m

igual o mayor que la temperatura de formación del fondo del pozo. Preferiblemente, el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal tiene una T_g igual o mayor que 45°C , más preferiblemente igual o mayor que 65°C , más
5 preferiblemente igual o mayor que 90°C , y más preferiblemente igual o mayor que 120°C . Además, es deseable que el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal tenga una buena compatibilidad con la superficie del peróxido que se recubre. Buena compatibilidad significa que
10 cierta unión se forma entre el grupo ácido en la película de (co)polímero de emulsión reticulado con metal y el grupo hidróxido en la superficie del peróxido.

Las películas de los polímeros acrílicos reticulados con metal de la presente invención tienen
15 propiedades muy diferentes que las películas de acrílicos reticulados sin metal, por ejemplo, tienen mayor módulo de resistencia a la tracción y durabilidad. La relación de hinchamiento da una indicación del grado de reticulación de la película final - baja relación de hinchamiento significa
20 fuertemente reticulado y alta relación de hinchamiento menos reticulado. Las películas de polímeros reticulados con zinc se hinchan menos en solución básica que las películas de polímeros sin zinc. Sin estar sometido a ninguna teoría en particular, creemos que a pH alto (antes de que el peróxido
25 se active añadiendo ácido) la película de la presente

invención se hincha menos y es menos permeable al rompedor de torta de filtro, por ejemplo, peróxido de magnesio, y por lo tanto menos propensa a exhibir liberación prematura. La película formada del (co)polímero de emulsión formador de
5 película reticulado con metal tiene preferiblemente una baja relación de hinchamiento a pH 10 y una alta relación de hinchamiento a pH 5. La relación de hinchamiento es igual a la masa de película de polímero hinchada/masa de película de polímero seca. De manera preferida la relación de
10 hinchamiento a pH 10 es igual a 1 e infinitamente grande a pH 5.

La aplicación del (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal para encapsular el rompedor de torta de filtro se puede realizar de cualquier manera
15 adecuada. Las micropartículas del rompedor de torta de filtro y otros componentes de recubrimiento se mezclan juntas para formar una pasta aguada acuosa. A menos que se indique lo contrario, el por ciento en peso de los componentes se basa en el peso seco final del rompedor interno encapsulado.

20 Un buen resumen de los métodos de encapsulación se puede encontrar en "Recent Development in Microencapsulation of Food Ingredient" Drying Technology Vol: 23, Página: 1.361-1394, Año: 2005.

Preferiblemente, el (co)polímero de emulsión
25 formador de película reticulado con metal se aplica a la

superficie del rompedor de torta de filtro por el método de secado por pulverización. El secado por pulverización se realiza preferiblemente con una temperatura de entrada desde 100°C a 160°C, preferiblemente 120°C a 140°C. El secado por
5 pulverización se realiza preferiblemente con una temperatura de salida de 30°C a 90°C, preferiblemente 60°C a 75°C. Opcionalmente, el material seco pulverizado se puede tratar con calor. Por ejemplo, la película de rompedor de torta de filtro encapsulado puede ser recocida térmicamente a una
10 temperatura cercana a la T_g o T_m del (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal, típicamente en el rango de 90°C a 125°C durante un período de tiempo desde 45 a 90 minutos dependiendo de la T_g o T_m del (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal.

15 En otra modalidad, el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal se aplica a la superficie del rompedor de torta de filtro utilizando un lecho fluidizado.

20 En aún otra modalidad, el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal se aplica a la superficie del rompedor de torta de filtro por vaporización más trituración.

25 En aún otra modalidad, el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal se aplica a la superficie del rompedor de torta de filtro por recubrimiento

por extrusión.

En aún otra modalidad, el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal se aplica a la superficie del rompedor de torta de filtro por coacervación.

5 En aún otra modalidad, el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal se aplica a la superficie del rompedor de torta de filtro por complejación de inclusión.

Preferiblemente, el rompedor de torta de filtro
10 está presente en el rompedor interno encapsulado en una cantidad desde 30 a 90 por ciento en peso, más preferiblemente desde 40 a 90 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente desde 60 a 90 por ciento en peso basado en el peso total del rompedor interno encapsulado.

15 Preferiblemente, el polímero de encapsulación, tal como el (co) polímero de emulsión formador de película reticulado con metal, está presente en el rompedor interno encapsulado en una cantidad desde 5 a 55 por ciento en peso, más preferiblemente desde 10 a 45 por ciento en peso, y aún
20 más preferiblemente desde 15 a 25 por ciento en peso basado en el peso del rompedor interno encapsulado.

En una modalidad preferida de la presente invención, se ha encontrado que es ventajoso incluir un agente anti-apelmazamiento durante la encapsulación del
25 agente oxidante. El agente anti-apelmazamiento ayuda a

reducir la aglomeración y/o facilita el control del tamaño de partícula del agente oxidante encapsulado final. Los agentes anti-apelmazamiento preferidos son micropartículas de carbonato de metal insolubles tales como carbonato de magnesio o carbonato de calcio; micropartículas de sílice coloidal, por ejemplo suspensiones de partículas de sílice finas amorfas, no porosas, y típicamente esféricas en fase líquida; y partículas de arcilla tal como bentonita, y similares.

10 En una modalidad, las micropartículas del rompedor de torta de filtro no recubierto son secadas por pulverización junto con una dispersión que consiste de una (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal y un agente anti-apelmazamiento. Preferiblemente, el
15 agente anti-apelmazamiento está presente en una cantidad desde 3 a 45 por ciento en peso, más preferiblemente 5 a 20 por ciento en peso, incluso más preferiblemente 6 a 10 por ciento en peso basado en el peso total del rompedor interno encapsulado. Durante este proceso, las partículas de
20 (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal colapsan parcialmente sobre la superficie del rompedor de torta de filtro para formar una película discontinua. El agente anti-apelmazamiento mantiene su morfología de partícula y se incrusta en la película discontinua anterior.
25 Después, las micropartículas encapsuladas secadas por

pulverización son térmicamente recocidas a la T_g o T_m del (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal para promover la formación de película continua sobre la superficie del rompedor de torta de filtro. La presencia
5 de partículas anti-apelmazamiento en la película de polímero evita una mayor aglomeración de los polvos encapsulados, lo cual es crítico para controlar el tamaño de partícula.

Opcionalmente, el rompedor interno encapsulado comprende un polímero soluble en agua como aglutinante. Si
10 está presente, el polímero soluble en agua está presente en una cantidad desde 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso del rompedor interno encapsulado. El papel del polímero soluble en agua es mejorar la viscosidad de la pasta aguada de rompedor de torta de filtro formulada de modo que las
15 micropartículas de rompedor de torta de filtro no recubierto no se precipitan fácilmente de la pasta aguada antes del secado por pulverización o cualquier otro método utilizado para la encapsulación. A medida que el agua se evapora del proceso de encapsulación, las cadenas de polímero soluble en
20 agua también colapsan sobre la superficie de las micropartículas de agente oxidante para formar un componente menor en la película de (co)polímero de emulsión reticulado con metal. Los ejemplos de polímeros solubles en agua adecuados son poliacrilamida, ácido poliacrílico, poli(N-isopropilacrilamida), poli(acrilato de dimetilaminoetilo),
25

alcohol polivinílico, óxido de polietileno y copolímeros de los polímeros mencionados anteriormente.

En el caso donde se utiliza pH solo para controlar la liberación de peróxido, una modalidad ilustrativa preferida de la presente invención es seleccionar como un material de encapsulación un polímero entérico que es sustancialmente insoluble a valores de pH iguales o mayores que 7.5 y que es más soluble bajo condiciones de disminución de pH. Por lo tanto cuando el pH disminuye de valor (es decir, la solución se vuelve más ácida) se promueve la liberación de peróxido. En una modalidad ilustrativa preferida, el peróxido encapsulado con polímero entérico se combina con un fluido de perforación alcalino del tipo descrito anteriormente. Este fluido luego se bombea en la perforación y se forma una torta de filtro que incorpora el peróxido encapsulado. La fuente de peróxido ahora se puede activar haciendo que el ambiente del fondo del pozo se vuelva más ácido y por lo tanto degrade el material de encapsulación. De nuevo, se debe enfatizar que esto es simplemente un posible mecanismo por el cual se puede presentar la liberación de peróxido en el ambiente del fondo del pozo. Los expertos en la técnica reconocerán que otros factores, o una combinación de factores, de hecho, pueden resultar en la liberación de peróxido. Los métodos descritos en la presente están destinados a ilustrar posibles

mecanismos por los cuales se puede presentar la liberación de peróxido y no pretenden limitar el alcance de la invención, como se define por las reivindicaciones en la presente.

Por ejemplo, la abrasión puede contribuir a la liberación de peróxido. Como se discutió anteriormente, peróxidos, tal como peróxido de magnesio, pueden formar un recubrimiento protector cuando se añaden a agua. Es posible que el (co)polímero de emulsión formador de película reticulado con metal mejore este recubrimiento natural, haciendo al peróxido más resistente a la abrasión. Esta resistencia a la abrasión puede dar como resultado que el peróxido sea más estable en el ambiente del fondo del pozo y permitiendo que su liberación sea controlada con mayor precisión.

Cuando la torta de filtro ya no se necesita, se puede eliminar fácilmente. Para eliminar la torta de filtro, la fuente de peróxido debe ser activada de tal manera que el peróxido se libera en el ambiente del fondo del pozo. El peróxido entonces reaccionará y degradará cualquiera de los polímeros degradables por peróxido en la torta de filtro. Como se mencionó anteriormente, muchos métodos diferentes para activar la fuente de peróxido se pueden utilizar sin apartarse del alcance de la presente invención.

En una modalidad ilustrativa, donde se utiliza un peróxido recubierto con un (co) polímero de emulsión formador

de película reticulado con metal, el método para activar el peróxido es cambiando el valor de pH del ambiente del fondo del pozo. Preferiblemente, un fluido de perforación alcalino se utiliza para suministrar el peróxido y formar la torta de
5 filtro. Posteriormente, el ambiente del fondo del pozo se hace más ácido, causando la liberación de peróxido.

Para los fines generales y alcance de la presente invención, el método para hacer que el ambiente del fondo del pozo se vuelva más ácido no se limita a cualquier método
10 particular. Sin embargo, se discutirán dos métodos preferidos. Generalmente, se ha descubierto que tratamientos de limpieza más suaves que los reportados en la técnica anterior se pueden utilizar con éxito para eliminar tortas de filtro que contienen peróxido.

15 Uno de estos métodos consiste en añadir una fuente de ácido al ambiente del fondo del pozo desde la superficie. De acuerdo con este método, se añade una solución de remojo ácido al pozo. La solución de remojo ácido activará el peróxido, lo cual liberará el peróxido, causando que los
20 polímeros degradables de peróxido (por ejemplo, polisacáridos) se degraden. El ácido, dependiendo del ácido seleccionado y la concentración del ácido, también puede descomponer el polímeros degradables de peróxido en cierta medida y también se puede utilizar para descomponer agentes
25 de puenteo solubles en ácido (tal como carbonato de calcio).

Además, el remojo ácido se puede utilizar para eliminar un material de encapsulación de la fuente de peróxido, tal como eliminando un recubrimiento de polímero entérico soluble en ácido.

5 Después de la descomposición de los polímeros de polisacáridos con la solución ácida, se prefiere que la torta de filtro que contiene el polímero descompuesto sea lavada con un fluido de lavado en el cual las partículas de puenteo son solubles, tal como haciendo contacto o circulando dentro
10 del pozo el fluido de lavado. De esta manera, los componentes principales de la torta de filtro se descomponen o eliminan, y la torta de filtro se destruye de manera eficaz y se elimina de los lados de la perforación.

 En un ejemplo no limitante de una solución de
15 limpieza, se prefiere que la solución de remojo ácido no tenga efecto solubilizante apreciable sobre las partículas de puenteo dentro de la torta de filtro. Esto evita la penetración prematura de la solución de remojo a través de una porción de la torta de filtro y, por lo tanto, permite
20 que toda la torta de filtro se ponga en contacto con la solución de remojo hasta que el peróxido ha descompuesto sustancialmente los polímeros de polisacáridos. Si las partículas de puenteo son solubles en agua, preferiblemente el líquido acuoso en la solución de remojo será saturada con
25 respecto a las partículas de puenteo. Por lo tanto, si las

partículas de puenteo son cloruro de sodio dimensionado, el líquido acuoso preferiblemente será saturado con respecto al cloruro de sodio. Además, la solución remojo debe tener una densidad que es compatible con la densidad del líquido en el

5 pozo de sondeo que la solución de remojo se desplaza para minimizar el mezclado de la solución de remojo con el líquido. Preferiblemente, la solución de remojo contiene sales inorgánicas solubles en agua disueltas en esta en cantidades hasta saturación para proporcionar la densidad

10 deseada. Las sales típicas se seleccionan generalmente del grupo que consiste de cloruro de sodio, bromuro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, cloruro de zinc, bromuro de zinc, formiato de sodio, formiato de potasio, formiato de cesio, y mezclas

15 de los mismos. Algunas de estas sales son ácidas, y, por tanto, también pueden funcionar como sustancias ácidas para proporcionar el pH requerido.

En este ejemplo, se prefiere que la solución de remojo esté libre de sólidos, es decir, no contenga contenido

20 apreciable de sólidos en suspensión, por lo tanto esencialmente sólo contiene sustancias disueltas. La solución de remojo se puede filtrar utilizando procedimientos bien conocidos en el arte de utilizar fluidos de salmuera claros, si se desea.

25 Aunque se pueden utilizar muchos tipos de fluidos

de limpieza, un ejemplo es una solución de remojo que es preferiblemente ácida para solubilizar y activar el peróxido en la torta de filtro. Como se mencionó anteriormente, se ha descubierto que se pueden utilizar soluciones de limpieza más
5 leves que las reportadas en la técnica anterior. Las sustancias ácidas representativas incluyen ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido sulfámico, ácido cítrico, cloruro de aluminio, cloruro de zinc, bromuro de zinc,
10 bromuro de calcio, cloruro férrico, fosfato diácido de sodio, pirofosfato ácido de sodio, amortiguadores ácidos, y similares. Se prefieren el ácido sulfámico y ácido cítrico.

En ciertas soluciones de limpieza, puede ser preferible, como se apreciará por los expertos en la técnica,
15 que la solución ácida comprenda un ácido en una solución saturada de una sal soluble en agua en la cual las partículas de puenteo no son solubles, y que las partículas de puenteo sean solubles en agua. Se prefiere particularmente que la sal soluble en agua y las partículas de puenteo sean cloruro de
20 sodio.

Cuando se utilizan soluciones de limpieza tales como las descritas anteriormente, la solución de remojo debe ponerse en contacto con la torta de filtro durante un período de tiempo que sea al menos suficiente para descomponer los
25 polímeros de polisacáridos en la torta de filtro a tal grado

que la torta de filtro se convierta en una masa libremente adherente de partículas de puenteo. Cuanto mayor es la concentración de ácido o cuanto mayor es la temperatura de formación, y por lo tanto, mayor la temperatura a la cual la solución de remojo se calienta, tanto menor es el tiempo necesario para poner en contacto la torta de filtro con la solución de remojo. Generalmente, la solución de remojo hará contacto con la torta de filtro desde aproximadamente media hora a diez horas. Después la torta de filtro se pone en contacto preferiblemente con una solución de lavado para eliminar los sólidos restantes de la torta de filtro, principalmente las partículas de puenteo y cualesquiera de polímeros y productos de degradación del polímero restantes.

La solución de lavado es una en la cual las partículas de puenteo son al menos parcialmente solubles. Por lo tanto, si los sólidos de puenteo son solubles en agua, la solución de lavado es bajosaturada con respecto a los sólidos de puenteo. Si los sólidos de puenteo son solubles en ácido, una solución ácida adecuada se utiliza como la solución de lavado. Si los sólidos de puenteo son solubles en aceite o solvente, un aceite o solvente adecuado se utiliza como la solución de lavado.

Se prefiere que la solución de lavado no tenga efecto apreciable sobre la permeabilidad de la formación que contiene hidrocarburos. Por lo tanto se prefieren las

soluciones acuosas que contienen una o más sales que inhiben el hinchamiento y/o dispersión de partículas dentro de la formación. Representativas de tales sales son las sales de potasio, tales como cloruro de potasio y acetato de potasio, 5 cloruro de amonio, sales de amonio cuaternario de bajo peso molecular, tales como el cloruro de tetrametil amonio, cloruro de tetraetilamonio, y en general sales de tetraalquilamonio en las cuales los grupos alquilo contienen independientemente desde 1 a aproximadamente 4 átomos de 10 carbono, y otras sales como se conoce en la técnica. Preferiblemente, la solución de lavado contendrá desde aproximadamente 0.05% a aproximadamente 10% en peso de la sal, muy preferiblemente desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 5%. Se prefiere particularmente que la 15 solución de lavado contenga desde aproximadamente 2% a aproximadamente 5% en peso de cloruro de potasio o cloruro de amonio.

Se ha descubierto un segundo método ilustrativo para acidificar el ambiente del fondo del pozo de manera que 20 una fuente de peróxido se activa, en el cual los fluidos producidos de la formación subterránea se pueden utilizar con éxito. Se sabe que los fluidos de formación son típicamente ácidos debido a la presencia de dióxido de carbono, azufre, ácidos minerales, oxígeno y ácidos orgánicos. Típicamente, 25 estas sustancias han sido problemáticas debido a sus efectos

corrosivos sobre el aparato de perforación; véase, por ejemplo, USP 4,837,323; 5,960,878; y 6,248,700.

Los fluidos de la formación ácidos se pueden utilizar para activar fuentes de peróxido en el ambiente del fondo del pozo, haciendo obvia la necesidad de que soluciones
5 ácidas se añadan a la perforación. Esto es ventajoso, ya que ahorra dinero al operador gastado de otra manera en los tratamientos ácidos, costos de mano de obra y tiempo de equipo perdido mientras se administra el remojo ácido y evita
10 posibles daños a las formaciones subterráneas de las soluciones de lavajo y remojo ácido. Sin embargo, se pueden utilizar fluidos adicionales además de los fluidos producidos sin apartarse del alcance de la presente invención, siempre y cuando se utilice una porción sustancial de los fluidos
15 producidos. Para los propósitos de la presente invención, una porción sustancial de los fluidos producidos significa una cantidad suficiente para causar un cambio en el valor del pH de un ambiente del fondo del pozo.

Los fluidos de la formación pueden ser el estímulo
20 que da como resultado la eliminación de un material de encapsulación de una fuente de peróxido protegida. En particular, los fluidos de la formación se pueden utilizar para disminuir el pH de una torta de filtro que contiene peróxidos encapsulados en un polímero entérico. Los fluidos
25 de la formación pueden activar los peróxidos recubiertos con

un polímero entérico.

En cualquier método para acidificar el ambiente del fondo del pozo, un activador puede ser incluido en la solución de remojo ácido para activar adicionalmente el peróxido y/o aumentar la velocidad de reacción entre el peróxido y el polisacárido. Los activadores conocidos incluyen sales de hierro y cobre, así como sales de otros metales de transición, tales como sales férricas, ferrosas, cuprosas, cobaltosas, nickelosas, manganosas, y similares solubles. El activador debe ser soluble en la solución de remojo. El activador de catión metálico preferido es una fuente del catión férrico o ferroso, tales como sulfato ferroso, sulfato de amonio ferroso, cloruro ferroso, sulfato de amonio férrico, y similares. La cantidad de activador, si se utiliza, no es crítica y sólo necesita ser suficiente para proporcionar la velocidad de reacción deseada. Generalmente, un activador de catión metálico estará presente en una cantidad desde aproximadamente 0.00025% a aproximadamente 0.0025% en peso de la solución de remojo.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar ciertas modalidades ilustrativas de la invención. Sin embargo, aquellos expertos en la técnica deben apreciar que muchos cambios, de conformidad con la presente descripción, se pueden hacer en las modalidades específicas que se describen y aún obtener un resultado parecido o similar sin

apartarse del alcance de la invención.

EJEMPLOS

Una descripción de las materias primas utilizadas
5 en los ejemplos es como sigue.

- MgO₂ es un peróxido de magnesio con más del 95 por ciento de las partículas teniendo un tamaño de partícula menor que 100 micrómetros disponible de Solvay Chemicals como IXPEN 35MTM.
- 10 AP es una emulsión de látex que comprende 48 por ciento en peso de polímero acrílico no reticulado (25% acrilato de butilo/47% metacrilato de metilo/10% metacrilato de 2-hidroxietilo/18% ácido metacrílico) con un
15 tamaño de partícula promedio de 230 nanómetros en agua.
- XAP-1 es una emulsión de látex que tiene un pH de 8.5 que comprende 50 por ciento en peso de polímero acrílico reticulado con zinc (0.58
20 equivalentes) (35% acrilato de butilo/9% metacrilato de metilo/40% estireno/16% ácido metacrílico) con un tamaño de partícula promedio de 110 nanómetros como se describe en USP 4,517,330, 30 por ciento en peso de agua,
25 y aproximadamente 20 por ciento en peso de

- solventes y estabilizantes de emulsión.
- XAP-2 es una emulsión de látex que comprende 33 por ciento en peso de polímero acrílico reticulado con zinc (0.58 equivalentes) (35% acrilato de butilo/9% metacrilato de metilo/40% estireno/16% ácido metacrílico) con un tamaño de partícula promedio de 100 nanómetros como se describe en USP 4,517,330, 50 por ciento en peso de agua, y aproximadamente 17 por ciento de peso de solventes y estabilizantes de emulsión.
- XAP-3 es una emulsión de látex que tiene un pH de 9, que comprende 37 por ciento en peso de polímero acrílico reticulado con zinc (0.76 equivalentes) (28% acrilato de butilo/52% metacrilato de metilo/12% estireno/8% ácido metacrílico) con un tamaño de partícula promedio de 80 nanómetros como se describe en USP 6,548,596, 42 por ciento en peso de agua, y aproximadamente 21 por ciento en peso de solventes y estabilizantes de emulsión.
- CaCO_3 es un carbonato de calcio triturado ultrafino disponible de Omya Canada. Inc., como HYDROCARBTM 90.
- 25 PAM-PAA es la sal de sodio de un copolímero de

poli(acrilamida-co-ácido acrílico) soluble en agua con un peso molecular de 200,000 disponible de PolyScience, Inc.

5 Procedimiento de Encapsulación

La encapsulación se realizó utilizando un secador por pulverización Mobile Miner equipado con un atomizador de boquilla de dos fluidos fabricado por GEA Niro. La presión de nitrógeno (N_2) a la boquilla se ajustó normalmente a 1 bar con
10 50% de velocidad de flujo, equivalente a 6 kg/hr de flujo de aire. El polvo de peróxido de magnesio, polímero de encapsulación acrílico, agente anti-apelmazamiento (carbonato de calcio), y aglutinante de polímero soluble en agua (poli(acrilamida-sal de sodio de ácido acrílico)) se
15 mezclaron y se diluyeron con agua desionizada bajo agitación magnética durante 5 a 10 minutos para producir 25 por ciento en peso de pasta aguada. La pasta aguada se introdujo en el secador por pulverización mediante una bomba rotatoria. La temperatura de entrada se ajustó a 125°C y la temperatura de
20 salida se controló a 65°C. Una vez que la gotita de pasta aguada atomizada se pulverizó en la cámara, el agua se evaporó rápidamente por contacto con N_2 caliente a la temperatura de entrada. Los polvos secos luego se enfriaron a la temperatura de salida a medida que extrajeran de la cámara
25 por un ventilador de vacío. La mayoría del polvo seco se

separó del flujo de N_2 en el ciclón y se recuperó en el frasco de vidrio unido a la parte inferior del ciclón a través de una válvula abierta. Los polvos residuales se filtraron antes de la ventilación. Las muestras de peróxido de magnesio encapsulado secado por pulverización se trataron térmicamente por recocido a $90^\circ C$ durante 90 min en un horno bajo atmósfera ambiente y permitiendo que se enfríe a temperatura ambiente.

Análisis de Tamaño de Partícula

Las muestras de peróxido de magnesio encapsulado se volvieron a dispersar en agua desionizada para producir soluciones de 1 a 2% en peso antes del análisis. El tamaño de partícula y distribución se midieron por un analizador de tamaño de partícula de dispersión de luz láser Beckman Coulter LS 230 (Brea, CA) bajo procedimientos estándar y se analizaron utilizando un modelo de látex de poliestireno preestablecido por el software del instrumento (Para más detalles, consulte Schmidt, D.; Malotky, D. "Particle Size Distribution of Aqueous Emulsions by Laser Diffraction with a Beckman Coulter LS230" DOWN 101979-E03A).

Las composiciones y propiedades de los Ejemplos 1 a 7 se muestran en la Tabla 1. Las composiciones se dan en porcentaje en peso basado en el peso total de la muestra de peróxido de magnesio encapsulado seco.

Tabla 1

	Ejemplo	1*	2	3	4	5	6	7
	Composición, % en peso							
	MgO ₂	73.6	73.6	49	73.6	49	73.6	49
	AP	18.4						
5	XAP-1		18.4	36.7				
	XAP-2				18.4	36.7		
	XAP-3						18.4	36.7
	CaCO ₃	6.2	6.2	12.5	6.2	12.5	6.2	12.5
	PMA-PAA	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Propiedades							
10	Tamaño de Partícula Promedio, micrómetros	10	9	13	10	15	20	45

* no es un ejemplo de la presente invención

Perfil de Liberación de Peróxido

El perfil de liberación de peróxido se produjo
15 utilizando 2 métodos diferentes:

Método 1. Liberación de Peróxido Prematura Cuantitativa

- 1) 0.20 g de muestra de peróxido de magnesio encapsulado se mezclaron con 12.5 ml de agua desionizada en un recipiente de presión ACE.
- 20 2) El recipiente se laminó en caliente a 20 rpm en un horno de molino de bolas a 75°C.
- 3) El recipiente se removió del horno para tomar una alícuota de la muestra (20 µl) a intervalos de tiempo de 2, 4, 6 y 8 horas.
- 25 4) La alícuota de la muestra se diluyó 100 veces con

agua desionizada.

- 5) El nivel de peróxido en la alícuota de la muestra diluida anterior se determinó cuantitativamente utilizando un kit de ensayo de peróxido de hidrógeno colorimétrico (Número de catálogo: STA-343, Cell Biolabs, Inc). 20 µl de alícuota de la muestra diluida se mezclaron adicionalmente con 200 µl de reactivo de trabajo acuoso, seguido de 30 minutos de incubación en un agitador a temperatura ambiente. La solución de mezcla resultante se escaneó desde 540 nm a 600 nm. El nivel de peróxido de la muestra diluida se determinó de la absorbancia a 585 nm, de la cual se calculó el nivel de peróxido real en la solución de muestra original.

Método 2. Liberación de Peróxido Activada Semi-Cuantitativa

- 1) 0.20 g de muestra de rompedor interno encapsulado se mezclaron con 12.5 ml de agua desionizada en un recipiente de presión ACE.
- 2) El recipiente se laminó en caliente a 20 rpm en un horno de molino de bolas a 75°C durante 16 horas.
- 3) El recipiente ACE se removió del horno para añadir 25 ml de una solución de Na₂EDTA al 5% en peso para reducir el pH desde 10 a 5.5. La mezcla de la

muestra luego se regresó al horno y adicionalmente se laminó en caliente a 20 rpm y 75°C.

4) El recipiente se removió del horno para tomar una alícuota de la muestra (50 µl) a intervalos de tiempo de 1, 2, 4, 6 y 8 horas.

5) La alícuota de la muestra se diluyó 40 veces con agua desionizada. El nivel de peróxido de la muestra diluida se leyó del papel de pruebas de peróxido (Merck 10011-1: 0~25 mg/l), que se convirtió al nivel de peróxido real en la solución de la muestra no diluida original. Los perfiles de liberación de peróxido de los Ejemplos 1 a 7 se muestran en las Figs. 1 a 7, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un rompedor interno encapsulado para mejorar la
eliminación de una torta de filtro de una perforación en una
5 formación subterránea, caracterizado porque comprende:

- i un rompedor de torta de filtro,
- ii un agente anti-apelmazamiento,
- iii una película de encapsulación que comprende un
polímero acrílico reticulado con metal que es sustancialmente
10 insoluble en fluidos de perforación que tienen un valor de pH
igual o mayor que 7.5,

y

- iv opcionalmente, un polímero soluble en agua como
un aglutinante.
- 15 2. El rompedor interno encapsulado de conformidad
con la reivindicación 1, caracterizado porque el rompedor de
torta de filtro es un compuesto generador de ácido, una
enzima, un oxidante, un bromato, un compuesto azo, o una
combinación de los mismos.

20 3. El rompedor interno encapsulado de conformidad
con la reivindicación 1, caracterizado porque el rompedor de
torta de filtro es peróxido de magnesio, peróxido de zinc, o
un peróxido de metal alcalinotérreo.

4. El rompedor interno encapsulado de conformidad
25 con la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero

acrílico reticulado con metal es un polímero acrílico reticulado con metal de transición.

5 5. El rompedor interno encapsulado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero acrílico reticulado con metal es un polímero acrílico reticulado zinc.

10 6. El rompedor interno encapsulado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el agente anti-apelmazamiento es carbonato de magnesio, carbonato de calcio, micropartículas de sílice coloidal, o partículas de arcilla.

15 7. El rompedor interno encapsulado de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero soluble en agua está presente en una cantidad desde 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso total del rompedor interno encapsulado.

8. Un fluido de perforación que comprende un polímero degradable y un rompedor interno encapsulado, caracterizado porque el rompedor interno encapsulado comprende:

- 20 i un rompedor de torta de filtro,
 ii un agente anti-apelmazamiento,
 iii una película de encapsulación que comprende un polímero acrílico reticulado con metal que es sustancialmente insoluble en fluidos de perforación que tienen un valor de pH
25 igual o mayor que 7.5,

y

iv opcionalmente, un polímero soluble en agua como un aglutinante.

9. El fluido de perforación de conformidad con la
5 reivindicación 8, caracterizado porque

i el rompedor de torta de filtro es peróxido de magnesio,

ii el agente anti-apelmazamiento es carbonato de calcio,

10 y

iii la película de encapsulación que comprende un polímero acrílico reticulado con metal que es sustancialmente insoluble en fluidos de perforación que tienen un valor de pH igual o mayor que 7.5 es un polímero acrílico reticulado con
15 zinc.

10. Un proceso para mejorar la eliminación de una torta de filtro de una perforación en una formación subterránea, caracterizado porque comprende las etapas:

a añadir uno o más polímeros degradable a un fluido
20 de perforación;

b añadir un rompedor interno encapsulado a un fluido de perforación;

c bombear los fluidos de perforación en la perforación;

25 y

d cambiar el pH del fluido en la perforación para activar el polímero degradable;

en donde el rompedor interno encapsulado comprende:

- i un rompedor de torta de filtro,
 - 5 ii un agente anti-apelmazamiento,
 - iii una película de encapsulación que comprende un polímero acrílico reticulado con metal que es sustancialmente insoluble en fluidos de perforación que tienen un valor de pH igual o
 - 10 mayor que 7.5,
- y
- iv opcionalmente un polímero soluble en agua como un aglutinante.

11. El proceso de conformidad con la reivindicación
15 10, caracterizado porque

- i el rompedor de torta de filtro es peróxido de magnesio,
- ii el agente anti-apelmazamiento es carbonato de calcio,
- 20 y
- iii la película de encapsulación que comprende un polímero acrílico reticulado con metal que es sustancialmente insoluble en fluidos de perforación que tienen un valor de pH igual o mayor que 7.5 es un polímero acrílico reticulado con
- 25 zinc.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.



Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R S/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **ROMPEDORES DE TORTA DE FILTRO INTERNOS ENCAPSULADOS CON PROPIEDADES DE LIBERACIÓN MEJORADAS**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Rohm and Haas Company
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106

una empresa de responsabilidad limitada constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/861,628	2 de agosto de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: <u>SPRING HOUSE, PA</u>	
a los <u>6</u> días de <u>FEBRERO</u> , de 2014	
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	
Firma:	<u>[firma ilegible]</u>
Nombre Completo:	Theodore Tysak
Residencia:	542 Vestry Drive Ambler, Pennsylvania 19002
País:	Estados Unidos de América
Ciudadanía:	Estados Unidos de América
Dirección P.O.:	Igual que la de residencia
Empleado por:	Rohm and Haas Chemicals LLC
Del País:	Estados Unidos de América

En: <u>SPRING HOUSE, PA</u>	
a los <u>6</u> días de <u>FEBRERO</u> , de 2014	
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	
Firma:	<u>[firma ilegible]</u>
Nombre Completo:	Paul Mercado
Residencia:	1508 Schoolhouse Road Pennsburg, Pennsylvania 18073
País:	Estados Unidos de América
Ciudadanía:	Estados Unidos de América
Dirección P.O.:	Igual que la de residencia
Empleado por:	Rohm and Haas Chemicals LLC
Del País:	Estados Unidos de América

En: _____	
a los _____ días de _____, de 20____	
Firma: _____	
Nombre Completo:	_____
Residencia:	_____
País:	_____
Ciudadanía:	_____
Dirección P.O.:	_____
Empleado por:	_____
Del País:	_____

En: _____	
a los _____ días de _____, de 20____	
Firma: _____	
Nombre Completo:	_____
Residencia:	_____
País:	_____
Ciudadanía:	_____
Dirección P.O.:	_____
Empleado por:	_____
Del País:	_____

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.



Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R S/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **ROMPEDORES DE TORTA DE FILTRO INTERNOS ENCAPSULADOS CON PROPIEDADES DE LIBERACIÓN MEJORADAS**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

una empresa de responsabilidad limitada constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/861,628	2 de agosto de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: <u>Midland, Michigan 48674 EUA</u>	En: <u>Midland, Michigan 48674 EUA</u>
a los <u>6</u> días de <u>Febrero</u> , de 2014	a los <u>6</u> días de <u>Febrero</u> , de 2014
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	En vigor a partir del 2 de agosto de 2013
Firma: <u>[firma ilegible]</u>	Firma: <u>[firma ilegible]</u>
Nombre Completo: <u>Chun Liu</u>	Nombre Completo: <u>Carol E. Mohler</u>
Residencia: <u>2600 Abbott Road, Apt A6</u>	Residencia: <u>5715 Woodberry Court</u>
<u>Midland, Michigan 48642</u>	<u>Midland, Michigan 48640</u>
País: <u>Estados Unidos de América</u>	País: <u>Estados Unidos de América</u>
Ciudadanía: <u>República Popular de China</u>	Ciudadanía: <u>Estados Unidos de América</u>
Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u>	Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u>
Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u>	Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u>
Del País: <u>Estados Unidos de América</u>	Del País: <u>Estados Unidos de América</u>

En: <u>Midland, Michigan 48674 EUA</u>	En: <u>Freeport, Texas 77541 EUA</u>
a los <u>6</u> días de <u>Febrero</u> , de 2014	a los <u> </u> días de <u> </u> , de 20 <u> </u>
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	En vigor a partir del 2 de agosto de 2013
Firma: <u>[firma ilegible]</u>	Firma: <u> </u>
Nombre Completo: <u>Carol E. Mohler</u>	Nombre Completo: <u>Disha Jain</u>
Residencia: <u>5715 Woodberry Court</u>	Residencia: <u>2322 Wordsworth Street</u>
<u>Midland, Michigan 48640</u>	<u>Houston, Texas 77030</u>
País: <u>Estados Unidos de América</u>	País: <u>Estados Unidos de América</u>
Ciudadanía: <u>Estados Unidos de América</u>	Ciudadanía: <u>India</u>
Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u>	Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u>
Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u>	Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u>
Del País: <u>Estados Unidos de América</u>	Del País: <u>Estados Unidos de América</u>

En: <u>Midland, Michigan 48674 EUA</u>	En: <u>Freeport, Texas 77541 EUA</u>
a los <u> </u> días de <u> </u> , de 20 <u> </u>	a los <u> </u> días de <u> </u> , de 20 <u> </u>
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	En vigor a partir del 2 de agosto de 2013
Firma: <u> </u>	Firma: <u> </u>
Nombre Completo: <u>Kacee B. Ender</u>	Nombre Completo: <u>Disha Jain</u>
Residencia: <u>554 E. Chippewa River Road</u>	Residencia: <u>2322 Wordsworth Street</u>
<u>Midland, Michigan 48642</u>	<u>Houston, Texas 77030</u>
País: <u>Estados Unidos de América</u>	País: <u>Estados Unidos de América</u>
Ciudadanía: <u>Estados Unidos de América</u>	Ciudadanía: <u>India</u>
Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u>	Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u>
Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u>	Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u>
Del País: <u>Estados Unidos de América</u>	Del País: <u>Estados Unidos de América</u>

En: <u>Midland, Michigan 48674 EUA</u>	En: <u>Freeport, Texas 77541 EUA</u>
a los <u> </u> días de <u> </u> , de 20 <u> </u>	a los <u> </u> días de <u> </u> , de 20 <u> </u>
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	En vigor a partir del 2 de agosto de 2013
Firma: <u> </u>	Firma: <u> </u>
Nombre Completo: <u>Kacee B. Ender</u>	Nombre Completo: <u>Disha Jain</u>
Residencia: <u>554 E. Chippewa River Road</u>	Residencia: <u>2322 Wordsworth Street</u>
<u>Midland, Michigan 48642</u>	<u>Houston, Texas 77030</u>
País: <u>Estados Unidos de América</u>	País: <u>Estados Unidos de América</u>
Ciudadanía: <u>Estados Unidos de América</u>	Ciudadanía: <u>India</u>
Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u>	Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u>
Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u>	Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u>
Del País: <u>Estados Unidos de América</u>	Del País: <u>Estados Unidos de América</u>

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.
FORMA 110 (R S/97)

Yo/nosotros en verdad considero/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **ROMPEDORES DE TORTA DE FILTRO INTERNOS ENCAPSULADOS CON PROPIEDADES DE LIBERACIÓN MEJORADAS**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674

una empresa de responsabilidad limitada constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mi/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/861.628	2 de agosto de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: _____ Midland, Michigan 48674 EUA
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013

Firma: _____

Nombre Completo: Chun Liu
Residencia: 2600 Abbott Road, Apt A6
Midland, Michigan 48642

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: República Popular de China
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____ Midland, Michigan 48674 EUA
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013

Firma: _____

Nombre Completo: Carol E. Mohler
Residencia: 5715 Woodberry Court
Midland, Michigan 48640

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: Houston, TX 77077
a los 13 días de Febrero, de 2014
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013

Firma: [firma ilegible]
Nombre Completo: Kacee B. Ender
Residencia: P.O. Box 19901
Houston TX 77224

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

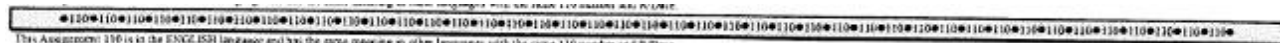
En: _____ Freeport, Texas 77541 EUA
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013

Firma: _____

Nombre Completo: Disha Jain
Residencia: 2322 Wordsworth Street
Houston, Texas 77030

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: India
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.



Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R S/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **ROMPEDORES DE TORTA DE FILTRO INTERNOS ENCAPSULADOS CON PROPIEDADES DE LIBERACIÓN MEJORADAS**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

una empresa de responsabilidad limitada constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/861,628	2 de agosto de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: _____	Midland, Michigan 48674 EUA
a los _____ días de _____	, de 20 _____
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	
Firma: _____	
Nombre Completo:	Chun Liu
Residencia:	2600 Abbott Road, Apt A6 Midland, Michigan 48642
País:	Estados Unidos de América
Ciudadanía:	República Popular de China
Dirección P.O.:	Igual que la de residencia
Empleado por:	The Dow Chemical Company
Del País:	Estados Unidos de América

En: _____	Midland, Michigan 48674 EUA
a los _____ días de _____	, de 20 _____
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	
Firma: _____	
Nombre Completo:	Carol E. Mohler
Residencia:	5715 Woodberry Court Midland, Michigan 48640
País:	Estados Unidos de América
Ciudadanía:	Estados Unidos de América
Dirección P.O.:	Igual que la de residencia
Empleado por:	The Dow Chemical Company
Del País:	Estados Unidos de América

En: _____	Midland, Michigan 48674 EUA
a los _____ días de _____	, de 20 _____
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	
Firma: _____	
Nombre Completo:	Kacee B. Ender
Residencia:	554 E. Chippewa River Road Midland, Michigan 48642
País:	Estados Unidos de América
Ciudadanía:	Estados Unidos de América
Dirección P.O.:	Igual que la de residencia
Empleado por:	The Dow Chemical Company
Del País:	Estados Unidos de América

En: _____	Freeport, Texas 77541 EUA
a los <u>10</u> días de <u>Febrero</u>	, de 20 <u>14</u>
En vigor a partir del 2 de agosto de 2013	
Firma: _____ [firma ilegible]	
Nombre Completo:	Disha Jain
Residencia:	2322 Wordsworth Street Houston, Texas 77030
País:	Estados Unidos de América
Ciudadanía:	India
Dirección P.O.:	Igual que la de residencia
Empleado por:	The Dow Chemical Company
Del País:	Estados Unidos de América

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

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: **ENCAPSULATED INTERNAL FILTER CAKE BREAKERS WITH IMPROVED RELEASE PROPERTIES**

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:

Rohm and Haas Company
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106

an entity 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
61/861,628	August 2, 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: SPRING HOUSE, PA
this 6th day of FEBRUARY, 20 14
Effective as of August 2, 2013
Signature: Theodore Tysak
Full Name: Theodore Tysak
Residence: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Rohm and Haas Chemicals LLC
Of Country: United States of America

At: SPRING HOUSE, PA
this 6th day of FEBRUARY, 20 14
Effective as of August 2, 2013
Signature: Paul Mercando
Full Name: Paul Mercando
Residence: 1508 Schoolhouse Road
Pennsburg, Pennsylvania 18073
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Rohm and Haas Chemicals LLC
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____
Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____
Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

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: **ENCAPSULATED INTERNAL FILTER CAKE BREAKERS WITH IMPROVED RELEASE PROPERTIES**

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

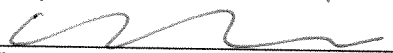
an entity organized and existing under the laws of the state of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted 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
61/861,628	August 2, 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: Midland, Michigan 48674 USA
this 6th day of February, 20 14
Effective as of August 2, 2013
Signature: 
Full Name: Chun Liu
Residence: 2600 Abbott Road, Apt A6
Midland, Michigan 48642
Country: United States of America
Citizenship: People's Republic of China
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: Midland, Michigan 48674 USA
this 6th day of February, 20 14
Effective as of August 2, 2013
Signature: 
Full Name: Carol E. Mohler
Residence: 5715 Woodberry Court
Midland, Michigan 48640
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: Midland, Michigan 48674 USA
this _____ day of _____, 20 _____
Effective as of August 2, 2013
Signature: _____
Full Name: Kacey B. Ender
Residence: 554 E. Chippewa River Road
Midland, Michigan 48642
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 August 2, 2013
Signature: _____
Full Name: Disha Jain
Residence: 2322 Wordsworth Street
Houston, Texas 77030
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

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

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: **ENCAPSULATED INTERNAL FILTER CAKE BREAKERS WITH IMPROVED RELEASE PROPERTIES**

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

an entity 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
61/861,628	August 2, 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: Midland, Michigan 48674 USA
this _____ day of _____, 20____
Effective as of August 2, 2013

Signature: _____
Full Name: Chun Liu
Residence: 2600 Abbott Road, Apt A6
Midland, Michigan 48642
Country: United States of America
Citizenship: People's Republic of China
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: Midland, Michigan 48674 USA
this _____ day of _____, 20____
Effective as of August 2, 2013

Signature: _____
Full Name: Carol E. Mohler
Residence: 5715 Woodberry Court
Midland, Michigan 48640
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: Midland, Michigan 48674 USA
this _____ day of _____, 20____
Effective as of August 2, 2013

Signature: _____
Full Name: Kacee B. Ender
Residence: 554 E. Chippewa River Road
Midland, Michigan 48642
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 10 day of February, 20 14
Effective as of August 2, 2013

Signature: Disha Jain
Full Name: Disha Jain
Residence: 2322 Wordsworth Street
Houston, Texas 77030
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

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference 74965 WO PCT	FOR FURTHER ACTION	See item 4 below
International application No. PCT/US2014/049083	International filing date (<i>day/month/year</i>) 31 July 2014 (31.07.2014)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 02 August 2013 (02.08.2013)
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237		
Applicant DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC		

1.	This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).																								
2.	This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.																								
In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.																									
3.	This report contains indications relating to the following items: <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 5%; text-align: center;">☒</td> <td style="width: 25%;">Box No. I</td> <td style="width: 70%;">Basis of the report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">☐</td> <td>Box No. II</td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">☐</td> <td>Box No. III</td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">☐</td> <td>Box No. IV</td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">☒</td> <td>Box No. V</td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">☐</td> <td>Box No. VI</td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">☒</td> <td>Box No. VII</td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">☒</td> <td>Box No. VIII</td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table>	☒	Box No. I	Basis of the report	☐	Box No. II	Priority	☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	☐	Box No. IV	Lack of unity of invention	☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	☐	Box No. VI	Certain documents cited	☒	Box No. VII	Certain defects in the international application	☒	Box No. VIII	Certain observations on the international application
☒	Box No. I	Basis of the report																							
☐	Box No. II	Priority																							
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																							
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention																							
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																							
☐	Box No. VI	Certain documents cited																							
☒	Box No. VII	Certain defects in the international application																							
☒	Box No. VIII	Certain observations on the international application																							
4.	The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).																								

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Date of issuance of this report 02 February 2016 (02.02.2016) Authorized officer El Mostafa Moussaid e-mail: pt03.pct@wipo.int
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2014/049083

International filing date (day/month/year)
31.07.2014

Priority date (day/month/year)
02.08.2013

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C09K8/03 C09K8/536 C09K8/516

Applicant
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0
Fax: +49 89 2399 - 4465

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Zimpfer, Emmanuel

Telephone No. +49 89 2399-7881



Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing filed or furnished:
 - a. (means)
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - b. (time)
 - ☐ in the international application as filed
 - ☐ together with the international application in electronic form
 - ☐ subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-11</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-11</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-11</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

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

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1 Novelty :

- 1.1 Since none of the documents cited in the search report disclose all the features of independents **claims 1, 8 and 10**, it is considered that said claim as well as dependent **claims 2-7, 9, 11** are novel over said prior art documents.

2 Inventive step :

- 2.1 **Document D1**, considered as the closest prior art, discloses the formation of filter cake comprising solids comprising calcium carbonate, silica, barite, clay (anti-caking agent) and a peroxide or azo (see claims) and a crosslinked polymer, in particular an acrylic based polymer.
- 2.2 Present claim 1 differs from the known disclosure in the fact that the acrylic polymer is metal crosslinked, in particular zinc crosslinked.
The technical problem solved may be the formation of a sacrificial an pH triggered coating to create a delayed release of the oxidizer by acting on the pH.
- 2.3 **Document D2** discloses a sacrificial coating composition based on zinc-crosslinked acrylic polymer, in particular based on monomers such as butyl acrylate / styrene / methyl methacrylate / methacrylic acid, which are the same as in the present examples (see claims ; examples).
Furthermore, it is stated that said zinc-crosslinked coating is insoluble in neutral pH and soluble in high alkaline pH.
- 2.4 Hence, the skilled person wanting to encapsulate the breaker in a sacrificial and pH triggered coating, would consider the teaching of document D2.
Further, in combining the teaching of D2 with the disclosure of D1, he would arrive in an obvious manner to the subject-matter of claims 1-11, which are

therefore not considered as inventive.

Re Item VII

Certain defects in the international application

- 1 The used expression "incorporation by reference", as mentioned on pages 4, 5, 10 in the present description, is not recognised in the PCT and should be deleted.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

- 1 **Claim 1** lacks clarity under Art. 6 PCT.
 - 1.1 Firstly, said claim is a product claim, meaning that only the technical features relating to the product will be considered.
Indeed, the wording "for enhancing the removal of a filter cake from a wellbore in a subterranean formation" is related to a possible use of said product, but is not limiting said product.
 - 1.2 Hence, claim 1 is interpreted as claiming for a product mandatory comprising :
 - i) a filter cake breaker
 - ii) an anti-caking agent
 - iii) an encapsulation film comprising a metal-crosslinked acrylic polymer which is substantially insoluble in wellbore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5
 - 1.3 **Claim 1** do not meet the requirements of Article 6 PCT in that the matter for which protection is sought is not clearly defined.

The claim attempts to define the subject-matter in terms of the result to be achieved, which merely amounts to a statement of the underlying problem, without providing the technical features necessary for achieving this result. Indeed the components of the product are disclosed with their function : "filter cake breaker", "anti-caking agent", and the encapsulation film with a result to

achieve, with the wording "*which is substantially insoluble in well bore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5*"

Here it is even not clear if the film is encapsulation the breaker, or the anti-caking agent, or both.

Further the term "*substantially*" used in **claim 1** is vague and unclear and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical features to which it refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear (Article 6 PCT).

- 1.4 Secondly, it is the established jurisprudence that the requirements of sufficiency of disclosure are only met if the invention as defined in the claims can be performed by a person skilled in the art in the whole area claimed without undue burden, using common general knowledge and having regard to further information given in the application.

That principle applies to any invention irrespective of the way in which it is defined, be it by way of the result to be achieved or not. The peculiarity of the functional definition of a technical feature resides in the fact that it is defined by means of the result to be achieved. That mode of definition comprises an indefinite and abstract host of possible alternatives, which is acceptable as long as the skilled person can determine without undue burden the technical characteristics of the alternatives which achieve the desired result. Therefore, it has to be established whether or not the present application discloses sufficient information to enable the person skilled to determine which are the claimed alternatives achieving the results defined in the claim.

- 1.5 To carry out the present invention, the skilled person will have to determine :
- which compound can be used as filter cake breaker and in which amounts
 - which compound can be used as anti-caking agent and in which amounts
 - which metal cross-linked acrylic polymer will be suitable considering the solubility in a none disclosed well bore fluid

Consequently, to carry out the claimed invention the skilled person, in each single case, is faced with the problem of determining the suitable compounds depending on a host of variable parameters .

However, neither the common general knowledge nor the present application provides him with any information guiding him in performing successfully and

completely this task.

Indeed, the present application gives only,

- in the claims : limited lists of some suitable breaker / anti-caking agents / zinc crosslinked acrylic polymer

- in the examples: zinc crosslinked acrylic polymer (mixture of butyl acrylate / meth methacrylate / styrene / methacrylic acid), MgO₂ as breaker and CaCO₃ as anti-caking agent.

- 1.6 Thus, the skilled person does not have at his disposal any guidance leading necessarily and directly towards success through the evaluation of initial failures so that the skilled person can only establish by trial and error in each single case whether or not a particular choice of possible alternatives within the host of variable parameters will provide the suitable encapsulated breakers, which amounts **to an undue burden**. The functional definition of the present subject-matter is no more than an invitation to perform a research program in order to find suitable technical feature. This would require an equally unquantifiable and thus unreasonable amount of experimentation, imposing a severe and undue burden on all those wishing to ascertain the scope of the claims, which conflicts with the clarity and sufficiency of disclosure requirements of both Articles 6 and 5 PCT.
- 1.7 The same objections under Art. 5 & 6 PCT are raised against independent product **claim 8**, wherein a further lack of clarity arises with the use of the wording "degradable polymer". Indeed, the wording "degradable polymer" used in **Claim 8** is unclear under Art. 6 PCT, since "degradable" is not limiting as such, since every compound is "degradable", without any other statement of degrading time or conditions for example.
- 1.8 The same objections under Art. 5 & 6 PCT are raised against independent method **claim 10**, wherein a further lack of clarity arises with the use of the wording "degradable polymer". Indeed, the wording "degradable polymer" used in **Claim 10** is unclear under Art. 6 PCT, since "degradable" is not limiting as such, since every compound is "degradable", without any other statement of degrading time or conditions for example.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2014/049083

International filing date (day/month/year)
31.07.2014

Priority date (day/month/year)
02.08.2013

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C09K8/03 C09K8/536 C09K8/516

Applicant
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0
Fax: +49 89 2399 - 4465

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Zimpfer, Emmanuel

Telephone No. +49 89 2399-7881



Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing filed or furnished:
 - a. (means)
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - b. (time)
 - ☐ in the international application as filed
 - ☐ together with the international application in electronic form
 - ☐ subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-11</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-11</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-11</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

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

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1 Novelty :

- 1.1 Since none of the documents cited in the search report disclose all the features of independents **claims 1, 8 and 10**, it is considered that said claim as well as dependent **claims 2-7, 9, 11** are novel over said prior art documents.

2 Inventive step :

- 2.1 **Document D1**, considered as the closest prior art, discloses the formation of filter cake comprising solids comprising calcium carbonate, silica, barite, clay (anti-caking agent) and a peroxide or azo (see claims) and a crosslinked polymer, in particular an acrylic based polymer.
- 2.2 Present claim 1 differs from the known disclosure in the fact that the acrylic polymer is metal crosslinked, in particular zinc crosslinked.
The technical problem solved may be the formation of a sacrificial an pH triggered coating to create a delayed release of the oxidizer by acting on the pH.
- 2.3 **Document D2** discloses a sacrificial coating composition based on zinc-crosslinked acrylic polymer, in particular based on monomers such as butyl acrylate / styrene / methyl methacrylate / methacrylic acid, which are the same as in the present examples (see claims ; examples).
Furthermore, it is stated that said zinc-crosslinked coating is insoluble in neutral pH and soluble in high alkaline pH.
- 2.4 Hence, the skilled person wanting to encapsulate the breaker in a sacrificial and pH triggered coating, would consider the teaching of document D2.
Further, in combining the teaching of D2 with the disclosure of D1, he would arrive in an obvious manner to the subject-matter of claims 1-11, which are

therefore not considered as inventive.

Re Item VII

Certain defects in the international application

- 1 The used expression "incorporation by reference", as mentioned on pages 4, 5, 10 in the present description, is not recognised in the PCT and should be deleted.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

- 1 **Claim 1** lacks clarity under Art. 6 PCT.
 - 1.1 Firstly, said claim is a product claim, meaning that only the technical features relating to the product will be considered.
Indeed, the wording "for enhancing the removal of a filter cake from a wellbore in a subterranean formation" is related to a possible use of said product, but is not limiting said product.
 - 1.2 Hence, claim 1 is interpreted as claiming for a product mandatory comprising :
 - i) a filter cake breaker
 - ii) an anti-caking agent
 - iii) an encapsulation film comprising a metal-crosslinked acrylic polymer which is substantially insoluble in wellbore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5
 - 1.3 **Claim 1** do not meet the requirements of Article 6 PCT in that the matter for which protection is sought is not clearly defined.

The claim attempts to define the subject-matter in terms of the result to be achieved, which merely amounts to a statement of the underlying problem, without providing the technical features necessary for achieving this result. Indeed the components of the product are disclosed with their function : "filter cake breaker", "anti-caking agent", and the encapsulation film with a result to

achieve, with the wording "*which is substantially insoluble in well bore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5*"

Here it is even not clear if the film is encapsulation the breaker, or the anti-caking agent, or both.

Further the term "*substantially*" used in **claim 1** is vague and unclear and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical features to which it refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear (Article 6 PCT).

- 1.4 Secondly, it is the established jurisprudence that the requirements of sufficiency of disclosure are only met if the invention as defined in the claims can be performed by a person skilled in the art in the whole area claimed without undue burden, using common general knowledge and having regard to further information given in the application.

That principle applies to any invention irrespective of the way in which it is defined, be it by way of the result to be achieved or not. The peculiarity of the functional definition of a technical feature resides in the fact that it is defined by means of the result to be achieved. That mode of definition comprises an indefinite and abstract host of possible alternatives, which is acceptable as long as the skilled person can determine without undue burden the technical characteristics of the alternatives which achieve the desired result. Therefore, it has to be established whether or not the present application discloses sufficient information to enable the person skilled to determine which are the claimed alternatives achieving the results defined in the claim.

- 1.5 To carry out the present invention, the skilled person will have to determine :
- which compound can be used as filter cake breaker and in which amounts
 - which compound can be used as anti-caking agent and in which amounts
 - which metal cross-linked acrylic polymer will be suitable considering the solubility in a none disclosed well bore fluid

Consequently, to carry out the claimed invention the skilled person, in each single case, is faced with the problem of determining the suitable compounds depending on a host of variable parameters .

However, neither the common general knowledge nor the present application provides him with any information guiding him in performing successfully and

completely this task.

Indeed, the present application gives only,

- in the claims : limited lists of some suitable breaker / anti-caking agents / zinc crosslinked acrylic polymer

- in the examples: zinc crosslinked acrylic polymer (mixture of butyl acrylate / meth methacrylate / styrene / methacrylic acid), MgO₂ as breaker and CaCO₃ as anti-caking agent.

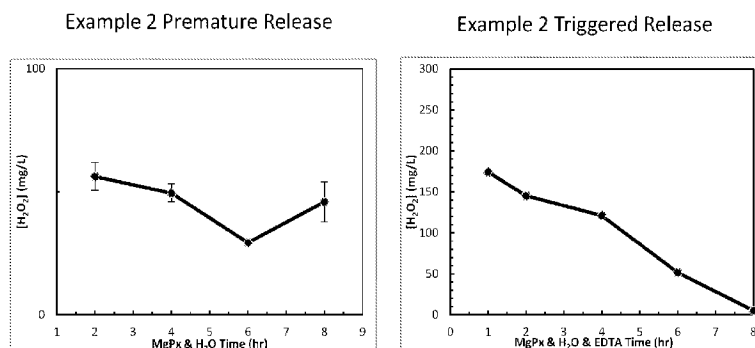
- 1.6 Thus, the skilled person does not have at his disposal any guidance leading necessarily and directly towards success through the evaluation of initial failures so that the skilled person can only establish by trial and error in each single case whether or not a particular choice of possible alternatives within the host of variable parameters will provide the suitable encapsulated breakers, which amounts **to an undue burden**. The functional definition of the present subject-matter is no more than an invitation to perform a research program in order to find suitable technical feature. This would require an equally unquantifiable and thus unreasonable amount of experimentation, imposing a severe and undue burden on all those wishing to ascertain the scope of the claims, which conflicts with the clarity and sufficiency of disclosure requirements of both Articles 6 and 5 PCT.
- 1.7 The same objections under Art. 5 & 6 PCT are raised against independent product **claim 8**, wherein a further lack of clarity arises with the use of the wording "degradable polymer". Indeed, the wording "degradable polymer" used in **Claim 8** is unclear under Art. 6 PCT, since "degradable" is not limiting as such, since every compound is "degradable", without any other statement of degrading time or conditions for example.
- 1.8 The same objections under Art. 5 & 6 PCT are raised against independent method **claim 10**, wherein a further lack of clarity arises with the use of the wording "degradable polymer". Indeed, the wording "degradable polymer" used in **Claim 10** is unclear under Art. 6 PCT, since "degradable" is not limiting as such, since every compound is "degradable", without any other statement of degrading time or conditions for example.



- (51) **International Patent Classification:**
C09K 8/03 (2006.01) **C09K 8/516** (2006.01)
C09K 8/536 (2006.01)
- (21) **International Application Number:**
PCT/US2014/049083
- (22) **International Filing Date:**
31 July 2014 (31.07.2014)
- (25) **Filing Language:** English
- (26) **Publication Language:** English
- (30) **Priority Data:**
61/861,628 2 August 2013 (02.08.2013) US
- (71) **Applicants:** **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC** [US/US]; 2040 Dow Center, Midland, MI 48674 (US). **ROHM AND HAAS COMPANY** [US/US]; 100 Independence Mall West, Philadelphia, PA 19106 (US).
- (72) **Inventors:** **LIU, Chun**; 2600 Abbott Road, Apt A6, Midland, MI 48642 (US). **MOHLER, Carol Elaine**; 5715 Woodberry Court, Midland, MI 48640 (US). **TYSAK, Theodore**; 542 Vestry Drive, Ambler, PA 19002 (US). **MERCANDO, Paul**; 1508 Schoolhouse Road, Pennsburg, PA 18073 (US). **ENDER, Kacee B.**; 554 E. Chippewa River Road, Midland, MI 48642 (US). **JAIN, Disha**; 2322 Wordsworth Street, Houston, TX 77030 (US).
- (74) **Agent:** **CHRISTY, M. Robert**; The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, Michigan 48641-1967 (US).
- (81) **Designated States** (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Designated States** (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) **Title:** ENCAPSULATED INTERNAL FILTER CAKE BREAKERS WITH IMPROVED RELEASE PROPERTIES**FIG 2**

(57) **Abstract:** A wellbore fluid including a peroxide degradable polymer and an encapsulated peroxide source. The peroxide degradable polymer may be a polysaccharide. The peroxide source may include an inorganic peroxide, including zinc and alkaline earth metal peroxides, such as magnesium peroxide. The encapsulating material may be a polymer, including a metal crosslinked acrylic polymer. The release of peroxide, from peroxide sources generally, can be controlled by means of pH such that peroxide source can be activated, and peroxide released, by a change in pH. In a wellbore, this pH change can be effected by using produced fluids to lower the pH of a more basic wellbore fluid.

ENCAPSULATED INTERNAL FILTER CAKE BREAKERS WITH IMPROVED RELEASE PROPERTIES

FIELD OF THE INVENTION

5

The present invention relates to a composition and method of use thereof for an encapsulated internal filter cake breaker with improved release properties, in particular lower premature release. Said encapsulated internal filter cake breaker comprises an encapsulated internal breaker, preferably a peroxide source and a film comprising a metal-crosslinked acrylic.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

During the creation and subsequent operation of a subterranean well, the operator may wish to perform acts that could potentially damage the underground formations and their ability to produce desirable formation fluids. For example, the operator may wish to inject water into the well. The operator may do this to enhance the productivity of a well or to dispose of waste water.

In addition to water, other fluids are routinely used in the operation of a subterranean well. Drilling fluids are used to aid in the drilling of a well; both to cool the drill bit and to remove drill cuttings from the well. Completion fluids are used when completion operations are performed in a producing formation. During these processes, it may be desirable to seal off producing formations in order to prevent fluid loss from the well to the formation and to prevent possible damage to the formation.

One way of protecting the formation is by forming a filter cake on the surface of the subterranean formation. Filter cakes are formed when particles suspended in a wellbore fluid coat or plug the pores in the subterranean formation such that fluid is substantially prevented from passing between the formation and the wellbore and vice versa. A number of ways of forming filter cakes are known in the art, including the use of both clay and non-clay based drilling fluids.

In addition to the intentional formation of filter cakes, filter cakes can also be produced unintentionally. For instance, when drilling the well, the particles contained in the drilling mud can lodge in the pores of a formation that the operator desires to bring into production.

Whether the formation of the filter cake was unintentional and intentional, it is desirable to be able to remove the filter cake when the formation is brought into production. The presence of the filter cake can hinder the passage of fluid from the formation to the wellbore and thereby retard production rates.

Various ways have been developed by those skilled in the art to form filter cakes that can be easily removed. For example U.S. Pat. No. 5,251,697 discloses the addition of calcium carbonate to water being injected into a well. The calcium carbonate particles either clog the pores in the subterranean rock formations or collect and build a filter cake. When the filter cake is to be removed, the '697 patent directs the operator to circulate an acid wash, preferably hydrochloric acid, into the well. The acid wash will dissolve the calcium carbonate and thereby destroy the filter cake. At this point the well can be brought into production or additional work performed on the well.

In USP 5,607,905 is disclosed a method of forming a filter cake using a fluid containing polysaccharide polymers, bridging particles and an alkaline earth metal or zinc peroxide. The method of the '905 patent seeks to have to particles in the fluid bridge over the formation pores rather than plug the holes. The polysaccharide polymers are typically added to the wellbore fluid as viscosifiers or fluid loss control additives. An earlier patent, USP 5,238,065, taught that filter cakes containing polysaccharide polymers could be removed by contacting the filter cake with a brine fluid containing a zinc or alkaline earth metal peroxide, an acidic substance such that the pH of the solution was between 1 and 8 and an activator for the peroxide. A wash solution would then be used to remove the filter cake. The degrading substance incorporated within the filter cake is generally referred to as an internal breaker. The use of an internal breaker was beneficial because it required less peroxide, less loss of wash fluid to the formation, and gave more complete removal of the filter cake.

However, these systems contain several drawbacks. First, the peroxides used have a tendency to emit peroxide prior to activation, resulting in premature weakening of the filter cake as well as reducing the effectiveness of the polymers used to control fluid loss and viscosity. Additionally, these prior art methods require action on the part of the operator to remove the filter cake. This results in additional cost and delay. Also, the acid or other solutions used to dissolve filter cakes can have a harmful effect on the formation. Encapsulation of the peroxide breakers, as disclosed in USP 6,861,394, was introduced to provide improve performance regarding delayed release of the peroxide breaker payload. Peroxide sources were coated with a polymer such as a non-crosslinked acrylic acid polymer. However, there remain several problems related to using encapsulated breakers in hydraulic fracturing treatments. Known encapsulation materials are limited to lower down hole temperatures which leads to early release of the peroxides. Further, known encapsulation materials are prone to swelling in moderate basic conditions which also results in premature release of the peroxides.

It would be desirable to provide an improved delayed filter cake breaker with less premature release for use in removing filter cakes in subterranean wells and formations wherein

said delayed filter cake breaker demonstrates improved temperature stability and lower permeability and less prone to swelling in moderate basic solutions.

SUMMARY OF THE INVENTION

5

The present invention is such an improved delayed filter cake breaker with less premature release for use in removing filter cakes in subterranean wells and formations.

One embodiment of the present invention is an encapsulated internal breaker for enhancing the removal of a filter cake from a wellbore in a subterranean formation comprising:
10 i a filter cake breaker, preferably an acid generating compound, an enzyme, an oxidizer, a bromate, an azo compounds, or a combination thereof, and most preferably magnesium peroxide, zinc peroxide, or an alkaline earth metal peroxide, ii an anti-caking agent, preferably magnesium carbonate, calcium carbonate, colloidal silica micro particles, or clay particles, iii an encapsulation film comprising a metal-crosslinked acrylic polymer, preferably a transition metal
15 cross-linked acrylic polymer, more preferably a zinc cross-linked acrylic polymer, said metal cross-linked polymer which is substantially insoluble in well bore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5, preferably said film having a Tg greater than 45°C, and iv optionally a water-soluble polymer as a binder, preferably when present in an amount of from 1 to 5 weight percent based on the total weight of the encapsulated internal breaker.

20 Another embodiment of the present invention is wellbore fluid comprising a degradable polymer and the encapsulated internal breaker disclosed herein above.

Another embodiment of the present invention is a process for enhancing the removal of a filter cake from a wellbore in a subterranean formation comprising the steps: a adding one or more degradable polymer to a wellbore fluid; b adding an encapsulated internal breaker to a
25 wellbore fluid; c pumping said wellbore fluids into the wellbore; and d changing the pH of the fluid in the wellbore so as to activate the degradable polymer; wherein the encapsulated internal breaker is described herein above.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

30

FIG. 1 is graphs showing premature and triggered peroxide release for Example 1, not an encapsulated internal breaker the present invention.

FIG. 2 is graphs showing premature and triggered peroxide release for Example 2, an encapsulated internal breaker of the present invention.

35 FIG. 3 is graphs showing premature and triggered peroxide release for Example 3, an encapsulated internal breaker of the present invention.

FIG. 4 is graphs showing premature and triggered peroxide release for Example 4, an encapsulated internal breaker of the present invention.

FIG. 5 is graphs showing premature and triggered peroxide release for Example 5, an encapsulated internal breaker of the present invention.

5 FIG. 6 is graphs showing premature and triggered peroxide release for Example 6, an encapsulated internal breaker of the present invention.

FIG. 7 is graphs showing premature and triggered peroxide release for Example 7, an encapsulated internal breaker of the present invention.

10 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The processes, methods and compositions described in this disclosure may be used to form an easily removed filter cake in a subterranean well. The filter cake may be formed by adding various components to a wellbore fluid, pumping the fluid into the wellbore and
15 allowing the fluid to contact the desired subterranean formation.

The wellbore fluid may have a variety of compositions, the appropriate components of which can be selected by one skilled in the art. Preferably, the wellbore fluids are alkaline water based wellbore fluids. The pH of these solutions is preferably between about 7 to about 12, even more preferably between about 7.5 to about 10.5. The pH can be adjusted by methods
20 known to those skilled in the art, including the addition of bases to the fluid. Such bases include potassium hydroxide, sodium hydroxide, magnesium oxide, calcium hydroxide and zinc oxide. These aqueous fluids are generally brine solutions. Such fluids can be natural brine solutions, seawater or brines formed by dissolving suitable salts in water. Suitable salts include chloride, bromide, acetate and formate salts of potassium, sodium, calcium, magnesium, zinc and cesium.

25 A variety of components may be added to the wellbore fluid to achieve different desired properties, as would be known to those skilled in the art. For example, the wellbore fluid may include viscosifiers, such as polysaccharides or polysaccharide derivatives. Some representative polymers are discussed in USP 4,846,981 and the references cited therein, all of which are hereby incorporated by reference.

30 It may also be desirable to add components to the wellbore fluid to help control fluid loss. Fluid loss additives keep wellbore fluids from entering the subterranean formations while allowing the wellbore fluid to be maintained at a pressure greater than that of the formation. This pressure overbalance acts to keep the formation fluids from entering the wellbore. A variety of materials have been used to control fluid loss, some of which are described in USP
35 5,354,786; 4,387,769 and 4,836,940. In particular, various polymers have been used to control fluid loss, including polysaccharides.

Wellbore fluids of the present invention preferably contain polysaccharide polymers for incorporation into a filter cake. Preferred polysaccharide polymers include starch derivatives, cellulose derivatives, and biopolymers, such as: hydroxypropyl starch, hydroxyethyl starch, carboxymethyl starch, and their corresponding lightly crosslinked derivatives; carboxymethyl
5 cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, methyl cellulose, dihydroxypropyl cellulose, and their corresponding lightly crosslinked derivatives; xanthan gum, gellan gum, welan gum and schleroglucan gum.

Various types of solids can be suspended in wellbore fluids to bridge or block the pores of a subterranean formation. Such solids include those described USP 4,561,985; 3,872,018;
10 and 3,785,438, which are hereby incorporated by reference. For the purposes of the present invention, of particular interest are those solids soluble in acid solutions. Representative acid soluble bridging solids are calcium carbonate, limestone, marble, dolomite, iron carbonate and zinc oxide. However, other solids may be used without departing from the scope the present invention. Other representative solids include water soluble and oil soluble solids as described
15 in USP 5,783,527.

The wellbore fluids of the present invention include a wellbore fluid that contains a filter cake breaker. Filter cake breakers useful in the treatment fluids and methods of the present invention may include, but are not limited to, acid generating compounds, enzymes, oxidizers, bromates (such as sodium bromate and potassium bromate), azo compounds, and any
20 combination thereof. As used herein, the term "acid generating compound" refers to a composition that generates acid over time.

Examples of suitable acid generating compounds that may be suitable for use in the delayed filter cake breakers useful in the treatment fluids and methods of the present invention include, but are not limited to, esters, aliphatic polyesters, ortho esters, poly (ortho esters), ortho
25 ethers; poly(ortho ethers); lactides, poly(lactides), glycolides, poly(glycolides), lactones, ϵ -caprolactones, poly(ϵ -caprolactones), hydroxybutyrates, poly(hydroxybutyrates), anhydrides, poly(anhydrides), polyascorbic acid, aliphatic carbonates, aliphatic polycarbonates, amino acids, poly(amino acids), ethylene oxide, poly(ethylene oxide), and polyphosphazenes, or copolymers thereof. Derivatives and combinations also may be suitable. Other suitable acid-
30 generating compounds may include formate esters, acetate esters, and lactate esters such as, but not limited to, ethylene glycol monoformate, ethylene glycol diformate, diethylene glycol diformate, glyceryl monoformate, glyceryl diformate, glyceryl triformate, triethylene glycol diformate, formate esters of pentaerythritol, glyceryl triacetate, methyl lactate, butyl lactate, and derivatives thereof. Other suitable materials may be disclosed in USP 6,877,563 and 7,021,383,
35 both of which are incorporated by reference. Examples of acid-generating compounds that may

be suitable in the present invention are commercially available from Halliburton Energy Services, Inc., of Duncan, Okla., under the trade names NFC-2, ED-1, and BDF-325.

In those embodiments where an acid generating compound is used in the treatment fluid, the acid generating compound may generate an acid downhole in a delayed fashion that may
5 remove at least a portion of a filter cake present in the subterranean formation. The acid generating compounds may be reacted with small amounts of reactive materials such as mineral acids, organic acids, acidic anhydrides, p-toluenesulfonic acid, and the like to lower the pH to accelerate the hydrolysis of the acid generating compound if desired. Similarly, the hydrolysis rate may be slowed by the addition of a small amount of a strong base such as NaOH, Na₂CO₃,
10 and Mg(OH)₂. The acid generating compound also may generate alcohols downhole that may be beneficial to the operation.

Any composition or method known in the art that is capable of producing an acid may be used in conjunction with the present invention. Additional examples of such compositions and methods include, but are not limited to encapsulated acids, reaction of an aldehyde group
15 with an oxidizer such as with reducing sugars, and/or any fermentation process that produces acid and oxidation of mineral surfaces.

In some embodiments, an acid generating compound may be present in a treatment fluid of the present invention in an amount of about 0.5% to about 40% by weight of the composition. In certain embodiments of the present invention, the acid generating compound
20 may be provided in a concentrated aqueous solution prior to its combination with the other components necessary to form a treatment fluid of the present invention.

The delayed filter cake breakers useful in the treatment fluids and methods of the present invention also may comprise an enzyme. In certain embodiments, enzymes useful in the delayed filter cake breakers of the treatment fluids and methods of the present invention may
25 catalyze the breakdown of an acid-generating compound to generate an acid. In certain embodiments, enzymes may be included in the delayed filter cake breakers useful in the treatment fluids or methods of the present invention at formation temperatures below about 160°F. Suitable enzymes may include, but are not limited to, starch specific enzyme, cellulose specific enzyme, guar specific enzymes, esterases, amylases, xanthanases, gluconases,
30 cellulases, mannanases, and any combination thereof. Examples of suitable enzymes may includes, but are not limited to, those available commercially under the trade names NFC-3TM and NFC-4TM, available from Halliburton Energy Services, Inc., of Duncan, Okla., as well as ARCASOLVETM, available from Cleansorb Limited of Guildford, Surrey, United Kingdom. In certain embodiments, the enzyme may be present in an amount of about 0.001% to about 1% by
35 weight of the composition.

The delayed filter cake breakers useful in the treatment fluids and methods of the present invention may also comprise an oxidizer. Examples of suitable oxidizers may include, but are not limited to, t-butyl hydroperoxide and sodium perborate. In certain embodiments, the oxidizer may be present in an amount of about 0.001% to about 5% by weight of the composition.

The delayed filter cake breakers useful in the treatment fluids and methods of the present invention may also comprise an azo compound. Examples of suitable azo compounds may include, but are not limited to, 2,2'-azobis(2-amidinopropane), dihydrochloride, 2,2'-azobis-2-methyl-n-(2-hydroxyethyl)propionamide, 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid). In certain embodiments, the azo compound may be present in an amount of about 0.001% to about 1% by weight of the composition. Other free radical generators may be used as well.

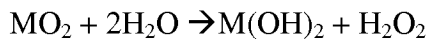
The delayed filter cake breakers useful in the treatment fluids and methods of the present invention may also comprise sodium chlorite, hypochlorites, perborates, persulfates, and/or peroxides. Preferably the delayed filter cake breaker useful in the present invention is a peroxide source. Preferably, the peroxide source is an inorganic peroxide source such as peroxide compounds of zinc or alkaline earth metals. Magnesium peroxide is particularly preferred. Other peroxide sources known to those skilled in the art can be used without departing from the scope of the present invention.

Alkaline earth peroxides and zinc peroxide are known water insoluble compounds.

Inorganic peroxide compounds are commonly described as compounds whose structures include the peroxy-group, --O--O--. Simple peroxide compounds include peroxides in which the peroxy-group is bonded to a metallic atom via ionic bonding, and includes hydroperoxides characterized by the presence of the hydroperoxyl ion $(\text{HO}_2)^-$. Complex peroxide compounds include peroxides in which the peroxy-group as such, or in the form of H_2O_2 and HO_2 , is bonded to the metallic atom by a covalent bond. Complex peroxide compounds also include the addition compounds formed with crystallized hydrogen peroxide.

The characteristic properties of peroxide compounds both simple and complex, are: the formation of hydrogen peroxide upon reaction with dilute acid solution, the liberation of oxygen as a result of thermal decomposition, and the liberation of oxygen upon reaction with water and other chemical agents. Further characterization is possible by dividing the simple inorganic peroxide compounds into four groups: (1) hydroperoxide, characterized by the $(\text{HO}_2)^-$ ion; (2) peroxides, characterized by the $(\text{O}_2)^{2-}$ ion; (3) superoxides characterized by the $(\text{O}_2)^-$ ion; and (4) ozonides, characterized by the $(\text{O}_3)^-$ ion.

The hydrolysis of peroxides and hydroperoxides proceeds as follows:



and



where M = metal. For this reason, peroxides and hydroperoxides are considered as being derived from hydrogen peroxide by replacement of one or both the hydrogen atoms by metal atoms.

10 Complex peroxide compounds include peroxyhydrates, for example, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, and peroxyhydrate hydrates, for example, $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Peroxides of calcium, strontium and barium belong to the $\text{M}^{2+}\text{O}_2^{2-}$ type of peroxide compounds, while peroxides of magnesium and zinc, of general formula $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, probably belong to the HO--M--OOH type where the covalent bond between the hydroperoxyl group and
15 the metal atom is the same as that in hydrogen peroxide.

Calcium peroxide is generally prepared by industrial processes that provide a product containing 60-75 wt. % CaO_2 . Reaction of $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with solutions containing greater than 20 weight percent of hydrogen peroxide results in the formation of calcium peroxyhydrate, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. Strontium peroxide, industrial grade, generally contains 80-95% SrO_2 . Industrial
20 grade barium peroxide generally contains up to about 90% BaO_2 . Depending on its method of production, industrial grade magnesium peroxide contains from about 25% MgO_2 to about 50% MgO_2 and generally is a mixture of peroxide, oxide, and magnesium oxide hydrate. Industrial grade zinc peroxide contains about 55% ZnO_2 . For all purposes of the present invention, the term "peroxide" includes all forms of peroxides, including simple peroxides, such as
25 hydroperoxides characterized by the $(\text{HO}_2)^-$ ion and peroxides characterized by the $(\text{O}_2)^-$ ion, and complex peroxides such as peroxyhydrates and peroxyhydrate hydrates.

Preferred peroxides for use in the present invention are zinc oxide; alkaline earth metal peroxide, such as magnesium peroxide and calcium peroxide; and organic peroxides such as t-butyl hydroperoxide, benzoyl peroxide, ascaridole, and the like. Optionally, free radical
30 scavengers or reducing agents may be added to wellbore solution embodiments of the present invention. These materials may enhance the stability of the fluid and aid in avoiding premature degradation of the polysaccharide or other peroxide degradable polymers in the wellbore fluid. Representative reducing agents are water soluble sulfites, bisulfites, thiosulfates, dithionites, and mixtures thereof, particularly the alkali metal or ammonium salts thereof, preferably a water
35 soluble thiosulfate, most preferably sodium thiosulfate. Representative antioxidants or free

radical scavengers include water soluble mercaptans, thioethers, thiocarbonyls, low molecular weight alcohols and glycols, and mixtures thereof.

The preferred embodiment of the present invention utilizes a peroxide source that has been encapsulated. Prior art methods, such as that described in USP 5,783,527, suffer
5 somewhat from premature release of peroxide that can degrade the filter cake and reduce the effectiveness of the polysaccharide polymers used for fluid loss and viscosifying purposes. This release occurs despite the formation of a coating of magnesium hydroxide that forms on the surface of the peroxide when it was added to water. This layer of magnesium hydroxide somewhat retards the release of peroxide. However, enough peroxide is still released to have
10 negative effects on the filter cake and the properties of the drilling fluid.

It has been found that encapsulating the peroxide source can further aid in preventing the early release of peroxide. For the purposes of the present invention, an encapsulated peroxide is a peroxide that has a coating sufficient to control the release of peroxide until a set of conditions selected by the operator occurs. Some general encapsulating materials include
15 natural and synthetic oils, natural and synthetic polymers and enteric polymers and mixtures thereof. However, many methods of encapsulating can be used without departing from the scope of the present invention. The preferred method of encapsulating the peroxide sources is by coating the peroxide with a polymer.

Similarly, many methods could be used to cause the release of the peroxide upon the
20 occurrence of specific conditions desired by the operator. For example, the peroxide could be caused to be released by a change in temperature, pressure, pH, abrasion or any number of other environmental factors. A preferred method of releasing the peroxide for the purposes of dissolving a filter cake in a subterranean well is by having the peroxide release upon a change in pH in the down hole environment.

Those skilled in the art will appreciate that there are many possible mechanisms by
25 which the coating may be removed. The methods discussed below are intended to illustrate possible methods by which this release might occur. This discussion is not intended to in any way limit the scope of the invention as set forth in the appended claims.

The coating polymer should preferably form a film around the peroxide source. The
30 polymer should be chosen such that the coating will remain substantially intact until the desired release conditions occur. For the purposes of filter cake removal, it is preferable that the coating respond to changes in pH. The preferred polymers of the present invention are enteric polymers, which are defined for the purposes of this invention as polymers whose solubility characteristics are pH dependent. Here, this means that peroxide release is promoted by a
35 change from conditions of a first predetermined pH value to a second predetermined pH condition.

Enteric polymers are commonly used in the pharmaceutical industry for the controlled release of drugs and other pharmaceutical agents over time. The use of enteric polymers allows for the controlled release of the peroxide source under predetermined conditions of pH or pH and temperature. Polymeric materials must meet two criteria to be useful in this invention.

- 5 They must be dissolved or dispersed in water and must contain pendant acid functionality. Preferably the polymeric material useful for the present invention is a film-forming emulsion (co)polymer composition, most preferably a metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer.

- 10 Metal crosslinked film-forming emulsion (sometimes referred to as latex) (co)polymer compositions are known, see USP 4,517,330; 5,149,745; 5,319,018, and 8,236,903 and US Publication Nos. 20110118409 and US 20110230612, all of which are incorporated herein in their entirety. Suitable metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymers comprise one or more acid functionalized polymer and optionally one or more comonomer which are reacted with a multivalent metal compound at a temperature above or below the T_g of the acid
- 15 functionalized polymer to produce a crosslinked polymer.

- The multivalent metal can be added as an aqueous soluble complex as described in USP 4,517,330, and/or as an aqueous insoluble complex as described in USP 5,319,018 and 5,149,745. If the multivalent metal is added as an insoluble complex, then it can be added at a temperature corresponding to or below the calculated T_g of polymer and below the
- 20 decomposition temperature of the polymer.

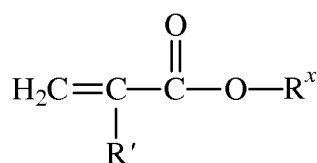
- The multivalent metal compound is maintained in contact with the (co)polymer for a time sufficient to allow reaction to occur. The process produces a metal crosslinked film-forming emulsion that dries to a crosslinked polymer film. Preferably, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer is a metal crosslinked acrylic polymer, preferably
- 25 magnesium, calcium, or copper crosslinked acrylic polymer, most preferably zinc crosslinked acrylic polymer.

- Polymers that contain acid functionality only as terminal or end groups do not produce the desired crosslinked polymer film properties. The acid functionality may be incorporated in the polymer by known means using an effective amount, preferably from 4 to 90% by weight of
- 30 the total monomers of acidic monomers. Examples of acidic monomers are ethylenically unsaturated acid monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, maleic anhydride, vinyl phenol and mixtures thereof.

- Other monomers in the polymer preparation are selected to produce the desired end use and application properties sought and include the polymerizable comonomers which form soft
- 35 polymers in the presence of free radical catalysts and those that produce hard polymers in the presence of free radical catalysts. Examples of comonomers which polymerize to form soft

polymers include primary and secondary alkyl acrylate, with alkyl substituents up to eighteen or more carbon atoms, primary or secondary alkyl methacrylates with alkyl substituents of five to eighteen or more carbon atoms, or other ethylenically-unsaturated compounds which are polymerizable with free radical catalysts to form soft solid polymers, including vinyl esters of saturated monocarboxylic acids of more than two carbon atoms. The preferred ethylenically unsaturated compounds are the stated acrylates, itaconates, and methacrylates, and of these the most preferred esters are those with alkyl groups of not more than 8 carbon atoms.

The preferred monomers which by themselves yield soft polymers may be summarized by the formula:



wherein R' is hydrogen or a methyl group and, when R' is methyl R^x represents a primary or secondary alkyl group of 5 to 18 carbon atoms, and when R' is hydrogen, R^x represents an alkyl group of not over 18 carbon atoms, preferably of 2 to 8 carbon atoms and more preferably 2 to 4 carbon atoms.

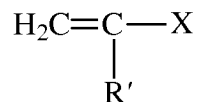
Typical compounds coming within the above definition are ethyl acrylate, propyl acrylate, isopropyl acrylate, butyl acrylate, isobutyl acrylate, sec-butyl acrylate, amyl acrylate, isoamyl acrylate, hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, octyl acrylate, 3,5,5-trimethylhexylacrylate, decyl acrylate, dodecyl acrylate, cetyl acrylate, octadecyl acrylate, octadecenyl acrylate, n-amyl methacrylate, sec-amyl methacrylate, hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, 2-ethylbutyl methacrylate, octyl methacrylate, 3,5,5-trimethylhexyl methacrylate, decyl methacrylate, dodecyl methacrylate, octadecyl methacrylate, and those with substituted alkyl groups such as butoxylethyl acrylate or methacrylate.

Another group of monomers which by themselves yield soft polymers are butadiene, chloroprene, isobutene, and isoprene. These are monomers commonly used in rubber latices along with a hard monomer also useful in this invention, such as acrylonitrile, styrene, and other hard monomers as given above. The olefin monomers, particularly ethylene and propylene, are also suitable soft monomers.

Examples of polymerizable ethylenically unsaturated monomers which by themselves form hard polymers, are alkyl methacrylates having alkyl groups of not more than four carbon atoms and alkyl acrylates having alkyl groups of not more than 2 carbon atoms also tert-amyl methacrylate, ter-butyl or tert-amyl acrylate, cyclohexyl, benzyl or isobornyl acrylate or

methacrylate, acrylonitrile, or methacrylonitrile, these constituting a preferred group of the compounds forming hard polymers. Styrene, vinyl chloride, chloride, chlorostyrene, vinyl acetate and α -methylstyrene, which also form hard polymers, may be used.

Preferred monomers, which by themselves form hard polymers, may be summarized by
5 the formula:



wherein R' is hydrogen or a methyl group and wherein X represents one of the groups -CN,
10 phenyl, methylphenyl, and ester-forming groups, -COOR'', wherein R'' is cyclohexyl or methyl or ethyl or a tert-alkyl group of four to five carbon atoms, or, when R' is methyl, an alkyl group of two to four carbon atoms. Some typical examples of these have already been named. Other specific compounds are methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, n-butyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, and tert-butyl
15 methacrylate. Acrylamide and methacrylamide may also be used as hardening components of the copolymer.

A further class of polymers of this invention is polymers of the esters of vinyl alcohol such as vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate and vinyl versitate. Preferred is poly(vinyl acetate) and copolymers of vinyl acetate with one or more of the
20 following monomers: vinyl chloride, vinylidene chloride, styrene, vinyl toluene, acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylate or methacrylate esters, and the functional group containing monomers given above.

These polymers can be prepared, for example by emulsion copolymerization of the several monomers in the proper proportions. Conventional emulsion polymerization techniques
25 are described in USP 2,754,280 and 2,795,564. Thus the monomers may be emulsified with an anionic, a cationic, or a nonionic dispersing agent, about 0.5% to 10% thereof being used on the weight of total monomers. When water-soluble monomers are used, the dispersing agent serves to emulsify the other, less soluble monomers. A polymerization initiator of the free radical type, such as ammonium or potassium persulfate, may be used alone or in conjunction with an
30 accelerator, such as potassium metabisulfite, or sodium thiosulfate. The initiator and accelerator, commonly referred to as catalyst, may be used in proportions of 1/2 to 2% each based on the weight of monomers to be copolymerized. The polymerization temperature may be from room temperature to 90°C or more as is conventional.

Examples of emulsifiers or soaps suited to this polymerization process include alkali metal and ammonium salts of alkyl, aryl, alkaryl, and aralkyl sulfonates, sulfates, and polyether sulfates; the corresponding phosphates and phosphonates; and ethoxylated fatty acids, alcohols, amines, amides, and alkyl phenols.

5 Chain transfer agents, including mercaptans, polymercaptans, and polyhalogen compounds, are often desirable in the polymerization mix.

Staged or sequential copolymers can also be crosslinked according to the invention. Particularly useful first stage copolymers are ethylene/ethylacrylate copolymers and ethylene/vinyl acetate copolymers containing added hydrophilic monomer.

10 Unless otherwise indicated, " T_g " is the glass transition temperature and " T_m " is the melting temperature if the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer.

All of the transition metals are capable of forming polymeric crosslinks, though care must be exercised when considering the use of arsenic, mercury, cobalt, copper, lead, cadmium, nickel and chromium for a specific application due to high cost, toxicity, or the production of a color in the polymeric film. Certain transition metals such as aluminum, tungsten, and tin that could not be used in latent metal salt crosslinking because of their inability to form a stable amine complex are useful in the present invention. Combinations of transition metals may be effectively used.

The preferred metals, based on criteria of low cost, low toxicity, and low color in the crosslinked film, include zinc, aluminum, tin, tungsten and zirconium. Zinc and aluminum are particularly preferred. Useful compounds of the transition metals include the oxide, hydroxide, carbonate and acetate (usually the basic acetate due to the solubility concern discussed below).

When used in emulsion or dispersions of acid-containing polymer, the metal compounds must be relatively insoluble since even moderately soluble salts (i.e., $\geq 0.4\%$ in water at 60°C) can produce excessively high levels of multivalent cations in solution. High levels of multivalent cations can cause dispersions or emulsions of acid-containing polymer to precipitate or sediment from the dispersion or emulsion because of the polymer's multivalent cation instability (the double layer is believed to be disrupted by multivalent cations). This requirement for a low solubility transition metal compound does not apply to acid-containing polymers in aqueous solution, but only to aqueous dispersions and emulsions of acid-containing polymers.

Preferably, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer has a T_g or T_m equal to or greater than the down hole formation temperature. Preferably, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer has a T_g equal to or greater than 45°C , more preferably equal to or greater than 65°C , more preferably equal to or greater than 90°C , and more preferably equal to or greater than 120°C . It is further desirable that the metal crosslinked film-

forming emulsion (co)polymer has good compatibility with the surface of the peroxide it is coating. Good compatibility means that certain bonding is formed between acid group in metal cross-linked emulsion (co)polymer film and the hydroxide group on the surface of the peroxide.

Films from the metal cross-linked acrylic polymers of the present invention have very
5 different properties than films from non- metal cross-linked acrylics, for example, have higher tensile strength modulus and durability. Swell ratio gives an indication of the extent of cross-linking of the final film – low swell ratio means tightly cross-linked and high swell ratio less cross-linked. Films from zinc cross-linked polymers swell less in basic solution than films from non-zinc polymers. Not to be held to any particular theory, we believe that at high pH
10 (before the peroxide is activated by adding acid) the film of the present invention swell less and is less permeable to the filter cake breaker, e.g., magnesium peroxide, and therefore less likely to exhibit premature release. The film formed from the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer preferably has a low swelling ratio at pH 10 and a high swelling ratio at pH 5. Swell ratio is equal to the mass of swollen polymer film/mass of dry polymer film.
15 Preferred the swell ratio at pH 10 is equal to 1 and infinitely large at pH 5.

The application of the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer to encapsulate the filter cake breaker may be carried out in any suitable manner. The microparticles of the filter cake breaker and other coating components are mixed together to form an aqueous slurry. Unless otherwise indicated, weight percent of components is based on
20 the final dry weight of the encapsulated internal breaker.

A good summary of encapsulation methods can be found in “Recent Development in Microencapsulation of Food Ingredient” Drying Technology Vol: 23, Page: 1361-1394, Year: 2005.

Preferably, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer is applied to the
25 surface of the filter cake breaker by the method of spray drying. Spray drying is preferably done with an inlet temperature of from 100°C to 160°C, preferably 120°C to 140°C. Spray drying is preferably done with an outlet temperature of from 30°C to 90°C, preferably 60°C to 75°C. Optionally, the sprayed dried material may be heat treated. For example, the film encapsulated filter cake breaker may be thermally annealed at a temperature close to the T_g or
30 T_m of metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer, typically in the range of from 90°C to 125°C for a period of time of from 45 to 90 minutes depending on the T_g or T_m of the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer.

In another embodiment, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer is applied to the surface of the filter cake breaker by utilizing a fluidized bed.

35 In yet another embodiment, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer is applied to the surface of the filter cake breaker by vaporization plus grinding.

In yet another embodiment, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer is applied to the surface of the filter cake breaker by extrusion coating.

In yet another embodiment, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer is applied to the surface of the filter cake breaker by coacervation.

5 In yet another embodiment, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer is applied to the surface of the filter cake breaker by inclusion complexation.

Preferably, the filter cake breaker is present in the encapsulated internal breaker in an amount of from 30 to 90 weight percent, more preferably of from 40 to 90 weight percent, and even more preferably of from 60 to 90 weight percent based on the total weight of the
10 encapsulated internal breaker.

Preferably the encapsulating polymer, such as the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer, is present in the encapsulated internal breaker in an amount of from 5 to 55 weight percent, more preferably of from 10 to 45 weight percent, and even more preferably of from 15 to 25 weight percent based on the weight of the encapsulated internal breaker.

15 In a preferred embodiment of the present invention we have found that it is advantageous to include an anti-caking agent during the encapsulation of the oxidizing agent. The anti-caking agent helps to reduce agglomeration and/or facilitates particle size control of the final encapsulated oxidizing agent. Preferred anti-caking agents are insoluble metal carbonate microparticles such as magnesium carbonate or calcium carbonate; colloidal silica
20 micro particles, for example suspensions of fine amorphous, nonporous, and typically spherical silica particles in liquid phase; and clay particles such as bentonite, and the like.

In one embodiment, microparticles of the uncoated filter cake breaker are spray dried together with a dispersion consisting of a metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer and an anti-caking agent. Preferably, the anti-caking agent is present in an amount of from 3 to
25 45 weight percent, more preferably 5 to 20 weight percent, even more preferably 6 to 10 weight percent based on the total weight of the encapsulated internal breaker. During this process, the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer particles partially collapse onto the filter cake breaker's surface to form a discontinuous film. The anti-caking agent maintains its particulate morphology and is embedded into the above discontinuous film. Afterwards, the
30 spray-dried encapsulated microparticles are thermally annealed at the T_g or T_m of the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer to promote the formation of continuous film on filter cake breaker's surface. The presence of anti-caking particles in the polymer film prevents the encapsulated powders from further agglomeration, which is critical for controlling the particle size.

35 Optionally, the encapsulated internal breaker comprises a water-soluble polymer as a binder. If present, the water-soluble polymer is present in an amount of from 1 to 5 weight

percent based on the weight of the encapsulated internal breaker. The role of the water-soluble polymer is to enhance the viscosity of the formulated filter cake breaker slurry so that uncoated filter cake breaker microparticles do not readily precipitate out of the slurry prior to spray drying or whatever method is used for encapsulation. As the water evaporates from the encapsulation process, the water-soluble polymer chains also collapse on the surface of the oxidizing agent microparticles to form a minor component in the metal crosslinked emulsion (co)polymer film. Examples of suitable water-soluble polymers are polyacrylamide, polyacrylic acid, poly(N-isopropylacrylamide), poly(dimethylaminoethyl acrylate), polyvinyl alcohol, polyethylene oxide and copolymers of the above mentioned polymers.

In the case where pH alone is used to control peroxide release, a preferred illustrative embodiment of the present invention is to select as an encapsulating material an enteric polymer that is substantially insoluble at pH values equal to or greater than 7.5 and that is more soluble under conditions of decreasing pH. Thus as the pH decreases in value (i.e. the solution becomes more acidic) release of peroxide is promoted. In one preferred illustrative embodiment the enteric polymer encapsulated peroxide is combined with an alkaline wellbore fluid of the type described above. This fluid is then pumped into the wellbore and a filter cake is formed that incorporates the encapsulated peroxide. The peroxide source can now be activated by causing the down hole environment to become more acidic and thereby degrade the encapsulating material. Again, it should be emphasized that this is merely one possible mechanism by which the peroxide release may occur in the down hole environment. Those skilled in the art will recognize that other factors, or a combination of factors, may in fact result in the peroxide's release. The methods discussed here are intended to illustrate possible mechanisms by which peroxide release may occur and are not intended to narrow the scope of the invention, as defined by the claims herein.

For example, abrasion may contribute to peroxide release. As discussed above, peroxides, such as magnesium peroxide, may form a protective coating when added to water. It is possible that the metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer enhances this natural coating, making the peroxide more resistant to abrasion. This abrasion resistance may result in the peroxide being more stable in the down hole environment and allowing its release to be more precisely controlled.

When the filter cake is no longer needed, it can be easily removed. In order to remove the filter cake, the peroxide source should be activated such that peroxide is released in the down hole environment. The peroxide will then react with and degrade any peroxide degradable polymers in the filter cake. As mentioned above, many different methods of activating the peroxide source can be used without departing from the scope of the present invention.

In a one illustrative embodiment where a peroxide coated with a metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymer is used, the method of activating the peroxide is by changing the pH value of the down hole environment. Preferably, an alkaline wellbore fluid is used to deliver the peroxide and form the filter cake. Subsequently, the down hole environment is made more acidic, causing the release of peroxide.

For the general purposes and scope of the present invention, the method of causing the down hole environment to become more acidic is not limited to any particular method. However, two preferred methods will be discussed. Generally, it has been discovered that milder clean up treatments than those reported in the prior art can be successfully used to remove peroxide containing filter cakes.

One such method is to add an acid source to the down hole environment from the surface. According to this method, an acidic soak solution is added to the well. The acidic soak solution will activate the peroxide, which will release peroxide, causing the peroxide degradable polymers (for example, polysaccharides) to degrade. The acid, depending about the acid selected and the strength of the acid, may also decompose the peroxide degradable polymers to some extent and may also be used to decompose acid soluble bridging agents (such as calcium carbonate). Additionally, the acid soak can be used remove an encapsulating material from the peroxide source, such as removing an acid soluble enteric polymer coating.

After decomposing the polysaccharide polymers with the acid solution, it is preferred that the filter cake containing the decomposed polymer be washed with a wash fluid in which the bridging particles are soluble, such as by contacting or circulating within the borehole the washing fluid. In this manner, the major components of the filter cake are decomposed or removed, and the filter cake is effectively destroyed and removed from the sides of the borehole.

In one non-limiting example of a cleanup solution, it is preferred that the acidic soak solution have no appreciable solubilizing effect on the bridging particles within the filter cake. This prevents the premature breakthrough of the soak solution through a portion of the filter cake and, hence, allows all of the filter cake to be contacted by the soak solution until the peroxide has decomposed the polysaccharide polymers substantially. If the bridging particles are water soluble, preferably the aqueous liquid in the soak solution will be saturated with respect to the bridging particles. Thus if the bridging particles are sized sodium chloride, the aqueous liquid will preferably be saturated with respect to sodium chloride. Additionally, the soak solution should have a density that is compatible with the density of the liquid in the borehole that the soak solution displaces in order to minimize mixing of the soak solution with the liquid. Preferably the soak solution contains inorganic water soluble salts dissolved therein in amounts up to saturation to provide the desired density. Typical salts are generally selected

from the group consisting of sodium chloride, sodium bromide, potassium chloride, potassium bromide, calcium chloride, calcium bromide, zinc chloride, zinc bromide, sodium formate, potassium formate, cesium formate, and mixtures thereof. Certain of these salts are acidic, and, thus, they may also function as acidic substances to provide the required pH.

5 In this example, it is preferred that the soak solution be solids-free, i.e., contain no appreciable content of suspended solids, thus contains essentially only dissolved substances. The soak solution may be filtered using procedures well known in the art of using clear brine fluids, if desired.

10 Although many types of clean up fluids can be used, one example is a soak solution that is preferably acidic to solubilize and activate the peroxide in the filter cake. As mentioned above, it has been discovered that milder clean up solutions can be used than those reported in the prior art. Representative acidic substances include hydrochloric acid, phosphoric acid, formic acid, acetic acid, propionic acid, glycolic acid, sulfamic acid, citric acid, aluminum chloride, zinc chloride, zinc bromide, calcium bromide, ferric chloride, sodium dihydrogen
15 phosphate, sodium acid pyrophosphate, acidic buffers, and the like. Sulfamic acid and citric acid are preferred.

 In certain clean up solutions, it may be preferable, as will be appreciated by those skilled in the art, that the acidic solution comprise an acid in a saturated solution of a water soluble salt in which the bridging particles are not soluble, and that the bridging particles are
20 water soluble. It is particularly preferred that the water soluble salt and the bridging particles are sodium chloride.

 When clean up solutions such as those described above are used, the soak solution should contact the filter cake for a period of time that is at least sufficient to decompose the polysaccharide polymers in the filter cake to such an extent that the filter cake becomes a
25 loosely adherent mass of bridging particles. The greater the acid strength or the higher the formation temperature, and hence, the higher the temperature to which the soak solution is heated, the lower the time required to contact the filter cake with the soak solution. Generally, the soak solution will contact the filter cake from approximately one-half to ten hours. Thereafter the filter cake is preferably contacted with a wash solution to remove the remaining
30 filter cake solids, principally the bridging particles and any remaining polymers and polymer degradation products.

 The wash solution is one in which the bridging particles are at least partially soluble. Thus if the bridging solids are water soluble, the wash solution is undersaturated with respect to the bridging solids. If the bridging solids are acid soluble, a suitable acidic solution is used as
35 the wash solution. If the bridging solids are oil or solvent soluble, a suitable oil or solvent is used as the wash solution.

It is preferred that the wash solution have no appreciable effect on the permeability of the hydrocarbon-containing formation. Thus aqueous solutions containing one or more salts which inhibit the swelling and/or dispersion of particles within the formation are preferred. Representative of such salts are potassium salts, such as potassium chloride and potassium acetate, ammonium chloride, quaternary ammonium salts of low molecular weight, such as tetramethyl ammonium chloride, tetraethylammonium chloride, and in general tetraalkylammonium salts in which the alkyl groups independently contain from 1 to about 4 carbon atoms, and other salts as is known in the art. Preferably the wash solution will contain from about 0.05% to about 10% by weight of the salt, most preferably from about 0.1% to about 5%. It is particularly preferred that the wash solution contain from about 2% to about 5% by weight potassium chloride or ammonium chloride.

A second illustrative method of acidifying the down hole environment such that a peroxide source is activated has been discovered in which fluids produced from the subterranean formation can be successfully used. It is known that formation fluids are typically acidic due to the presence of carbon dioxide, sulfur, mineral acids, oxygen and organic acids. Typically, these substances have been problematic due to their corrosive effects on wellbore apparatus; see, for example, USP 4,837,323; 5,960,878; and 6,248,700.

The acidic formation fluids can be used to activate peroxide sources in the down hole environment, obviating the need for acid solutions to be added to the wellbore. This is advantageous because it saves the operator the money otherwise spent on the acid treatments, labor costs and lost rig time while administering the acid soak and avoids possible damage to the subterranean formations from the acid soak and wash solutions. However, additional fluids may be used in addition to the produced fluids without departing from the scope of the present invention, so long as a substantial portion of produced fluids are used. For purposes of the present invention, a substantial portion of produced fluids means an amount sufficient to cause a change in the pH value of a down hole environment.

The formation fluids can be the stimulus that results in the removal of an encapsulating material from a protected peroxide source. In particular, the formation fluids can be used to lower the pH of a filter cake containing peroxides encapsulated in an enteric polymer. The formation fluids may activate peroxides coated with an enteric polymer.

In either method of acidifying the down hole environment, an activator can be included in the acidic soak solution to further activate the peroxide and/or to increase the rate of reaction between the peroxide and the polysaccharide. Known activators include iron and copper salts as well as salts of other transition metals, such as soluble ferric, ferrous, cuprous, cobaltous, nickelous, manganous, and the like salts. The activator should be soluble in the soak solution. The preferred metallic cation activator is a source of the ferric or ferrous cation, such as ferrous

sulfate, ferrous ammonium sulfate, ferrous chloride, ferric ammonium sulfate, and the like. The amount of activator, if used, is not critical and need only be sufficient to provide the desired rate of reaction. Generally, a metallic cation activator will be present in an amount from about 0.00025% to about 0.0025% by weight of the soak solution.

5 The following examples are included to demonstrate certain illustrative embodiments of the invention. However, those of skill in the art should appreciate that many changes, consistent with the present disclosure, can be made in the specific embodiments which are disclosed and still obtain a like or similar result without departing from the scope of the invention.

10 EXAMPLES

A description of the raw materials used in the Examples is as follows.

	MgO ₂	is a magnesium peroxide with greater than 95 percent of the particles having a particle size less than 100 micrometers available from Solvay Chemicals as IXP TM .
15	AP	is a latex emulsion comprising 48 weight percent non-crosslinked acrylic polymer (25% butyl acrylate/47% meth methacrylate/10% 2-hydroxyethyl methylacrylate/18% methacrylic acid) with a mean particle size of 230 nanometers in water.
20	XAP-1	is a latex emulsion having a pH of 8.5 comprising 50 weight percent zinc crosslinked (0.58 equivalents) acrylic polymer (35% butyl acrylate/9% meth methacrylate/40% styrene/16% methacrylic acid) with a mean particle size of 110 nanometers as described in USP 4,517,330, 30 weight percent water, and about 20 weight percent solvents and emulsion stabilizers.
25	XAP-2	is a latex emulsion comprising 33 weight percent zinc crosslinked (0.58 equivalents) acrylic polymer (35% butyl acrylate/9% meth methacrylate/40% styrene/16% methacrylic acid) with a mean particle size of 100 nanometers as described in USP 4,517,330, 50 weight percent water, and about 17 weight percent solvents and emulsion stabilizers.
30	XAP-3	is a latex emulsion having a pH of 9 comprising 37 weight percent zinc crosslinked (0.76 equivalents) acrylic polymer (28% butyl acrylate/52% meth methacrylate/12% styrene/8%
35		

methacrylic acid) with a mean particle size of 80 nanometers as described in USP 6,548,596, 42 weight percent water, and about 21 weight percent solvents and emulsion stabilizers.

CaCO₃

is an ultrafine ground calcium carbonate available from Omya Canada, Inc., as HYDROCARB™ 90.

PAM-PAA

is the sodium salt of a water soluble poly(acrylamide-co-acrylic acid) copolymer with a molecular weight of 200,000 available from PolyScience, Inc.

10 Encapsulation Procedure

Encapsulation is carried out using a Mobile Miner spray dryer equipped with a two-fluid nozzle atomizer manufactured by GEA Niro. Nitrogen (N₂) pressure to the nozzle is normally set at 1 bar with 50% flow rate, equivalent to 6 kg/hr of air flow. The magnesium peroxide powder, acrylic encapsulation polymer, anti-caking agent (calcium carbonate), and water-soluble polymer binder (poly(acrylamide-acrylic acid sodium salt)) are mixed and diluted with deionized water under magnetic stirring for 5 to 10 minutes to make 25 weight percent slurry. The slurry is introduced into spray dryer by a rotator pump. The inlet temperature was set at 125°C and the outlet temperature is controlled at 65°C. Once the atomized slurry droplet is sprayed into the chamber, water is rapidly vaporized by contact with hot N₂ at the inlet temperature. The dried powders are then cooled to the outlet temperature as they are pulled out of the chamber by a vacuum fan. Most of the dried powder is separated from the N₂ flow in the cyclone and recovered in the glass jar attached to the bottom of the cyclone via an open valve. Residual powders are filtered before ventilation. The spray-dried encapsulated magnesium peroxide samples are thermally treated by annealing at 90°C for 90 min in an oven under ambient atmosphere and allowing it to cool at room temperature.

Particle Size Analyses

The encapsulated magnesium peroxide samples are re-dispersed into deionized water to make 1 to 2 wt% solutions prior to analysis. Particle size and distribution are measured by a Beckman Coulter LS 230 (Brea, CA) laser light scattering particle size analyzer under standard procedures and analyzed using a polystyrene latex model preset by the instrument software (For details, please see Schmidt, D.; Malotky, D. "Particle Size Distribution of Aqueous Emulsions by Laser Diffraction with a Beckman Coulter LS230" DOWN 101979-E03A).

The compositions and properties for Examples 1 to 7 are shown in Table 1.

Compositions are given in weight percent based on the total weight of the dried encapsulated magnesium peroxide sample.

Table 1

Example	1*	2	3	4	5	6	7
Composition, wt%							
MgO ₂	73.6	73.6	49	73.6	49	73.6	49
AP	18.4						
XAP-1		18.4	36.7				
XAP-2				18.4	36.7		
XAP-3						18.4	36.7
CaCO ₃	6.2	6.2	12.5	6.2	12.5	6.2	12.5
PMA-PAA	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Properties							
Mean Particle Size, micrometers	10	9	13	10	15	20	45

* not an example of the present invention

5 Peroxide Release Profile

The peroxide release profile is produced using 2 different methods:

Method 1. Quantitative Premature Peroxide Release

- 1) 0.20 g encapsulated magnesium peroxide sample is mixed with 12.5 ml of deionized water in an ACE pressure vessel.
- 2) The vessel is hot rolled at 20 rpm in a ball-mill oven at 75°C.
- 3) The vessel is removed from the oven to take a sample aliquot (20 µl) at time intervals of 2, 4, 6 and 8 hours.
- 4) The sample aliquot is diluted 100 times with deionized water.
- 5) The peroxide level in the above diluted sample aliquot is quantitatively determined using a colorimetric hydrogen peroxide assay kit (Catalog Number: STA-343, Cell Biolabs, Inc). 20 µl diluted sample aliquot is further mixed with 200 µl aqueous working reagent, followed by 30 minutes incubation on a shaker at room temperature. The resulting mixture solution is scanned from 540 nm to 600 nm. The peroxide level of the diluted sample is determined from the absorbance at 585 nm, from which the actual peroxide level in the original sample solution is calculated.

Method 2. Semi-Quantitative Triggered Peroxide Release

- 1) 0.20 g encapsulated internal breaker sample was mixed with 12.5 ml of deionized water in an ACE pressure vessel.
 - 2) The vessel was hot rolled at 20 rpm in a ball-mill oven at 75°C for 16 hours.
 - 5 3) The ACE vessel was removed from the oven for adding 25 mL of a 5 wt% Na₂EDTA solution to reduce the pH from 10 to 5.5. The sample mixture is then returned to the oven and further hot rolled at 20 rpm and 75°C.
 - 4) The vessel was removed from the oven to take a sample aliquot (50 µl) at time intervals of 1, 2, 4, 6 and 8 hours.
 - 10 5) The sample aliquot is diluted 40 times with deionized water. The peroxide level of the diluted sample is read from the peroxide testing paper (Merck 10011-1: 0~25 mg/L), which is converted to the actual peroxide level in the original undiluted sample solution.
- The peroxide release profiles for Examples 1 to 7 are shown in FIGs. 1 to 7,

respectively.

15

What is claimed is:

1. An encapsulated internal breaker for enhancing the removal of a filter cake from a wellbore in a subterranean formation comprising:

- i a filter cake breaker,
- 5 ii an anti-caking agent,
- iii an encapsulation film comprising a metal-crosslinked acrylic polymer which is substantially insoluble in well bore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5,

and

- 10 iv optionally a water-soluble polymer as a binder.

2. The encapsulated internal breaker of Claim 1 wherein the filter cake breaker is an acid generating compound, an enzyme, an oxidizer, a bromate, an azo compounds, or a combination thereof.

3. The encapsulated internal breaker of Claim 1 wherein the filter cake breaker is
15 magnesium peroxide, zinc peroxide, or an alkaline earth metal peroxide.

4. The encapsulated internal breaker of Claim 1 wherein the metal-crosslinked acrylic polymer is a transition metal cross-linked acrylic polymer.

5. The encapsulated internal breaker of Claim 1 wherein the metal-crosslinked acrylic polymer is a zinc-crosslinked acrylic polymer.

20 6. The encapsulated internal breaker of Claim 1 wherein the anti-caking agent is magnesium carbonate, calcium carbonate, colloidal silica micro particles, or clay particles.

7. The encapsulated internal breaker of Claim 1 wherein the water soluble polymer is present in an amount of from 1 to 5 weight percent based on the total weight of the encapsulated internal breaker.

25 8. A wellbore fluid comprising a degradable polymer and an encapsulated internal breaker, wherein the encapsulated internal breaker comprises:

- i a filter cake breaker,
- ii an anti-caking agent,
- iii an encapsulation film comprising a metal-crosslinked acrylic polymer which
30 is substantially insoluble in well bore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5,

and

- iv optionally a water-soluble polymer as a binder.

9. The well bore fluid of Claim 8 wherein
- i the filter cake breaker is magnesium peroxide,
 - 5 ii the anti-caking agent is calcium carbonate,
 - and
 - iii the encapsulation film comprising a metal-crosslinked acrylic polymer which is substantially insoluble in well bore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5 is a zinc-crosslinked acrylic polymer.
- 10 10. A process for enhancing the removal of a filter cake from a wellbore in a subterranean formation comprising the steps:
- a adding one or more degradable polymer to a wellbore fluid;
 - b adding an encapsulated internal breaker to a wellbore fluid;
 - c pumping said wellbore fluids into the wellbore;
 - 15 and
 - d changing the pH of the fluid in the wellbore so as to activate the degradable polymer;
- wherein the encapsulated internal breaker comprises:
- i an filter cake breaker,
 - 20 ii an anti-caking agent,
 - iii an encapsulation film comprising a metal-crosslinked acrylic polymer which is substantially insoluble in well bore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5,
 - and
 - 25 iv optionally a water-soluble polymer as a binder.
11. The process of Claim 10 wherein
- i the filter cake breaker is magnesium peroxide,
 - ii the anti-caking agent is calcium carbonate,
 - and
 - 30 iii the encapsulation film comprising a metal-crosslinked acrylic polymer which is substantially insoluble in well bore fluids having a pH value equal to or greater than 7.5 is a zinc-crosslinked acrylic polymer.

FIG 1

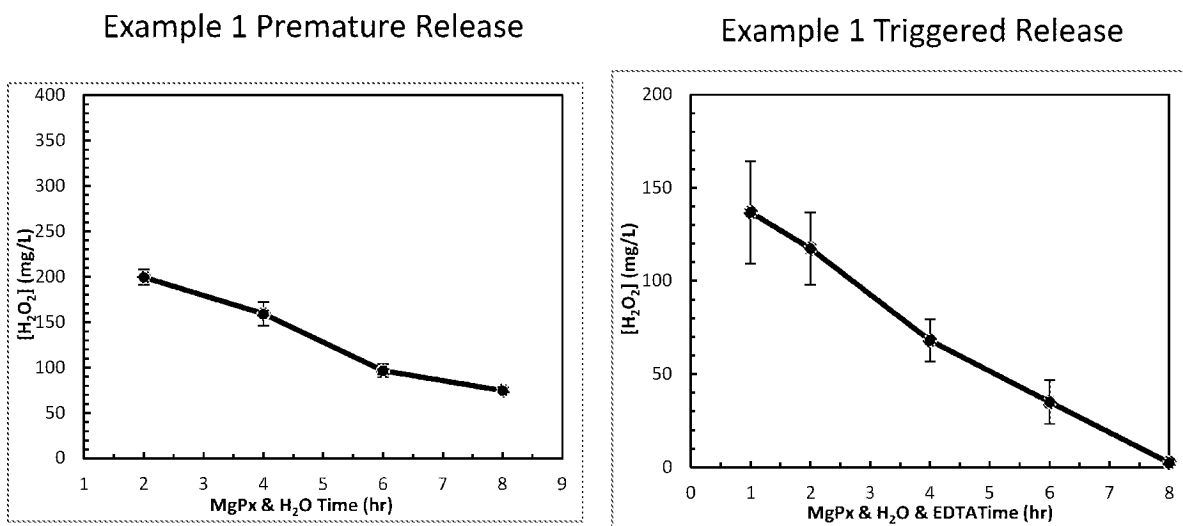


FIG 2

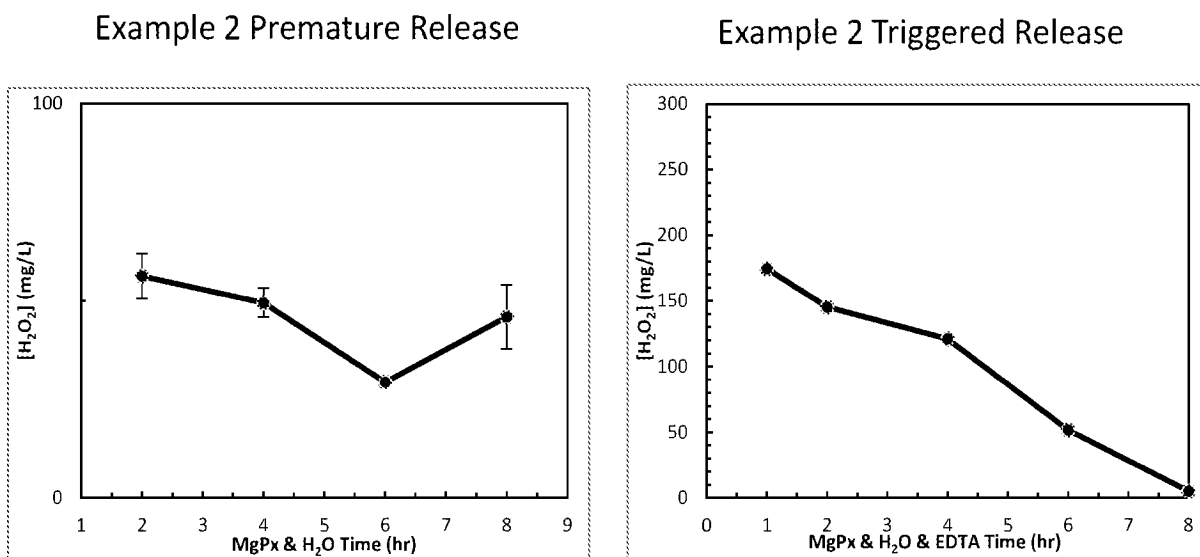


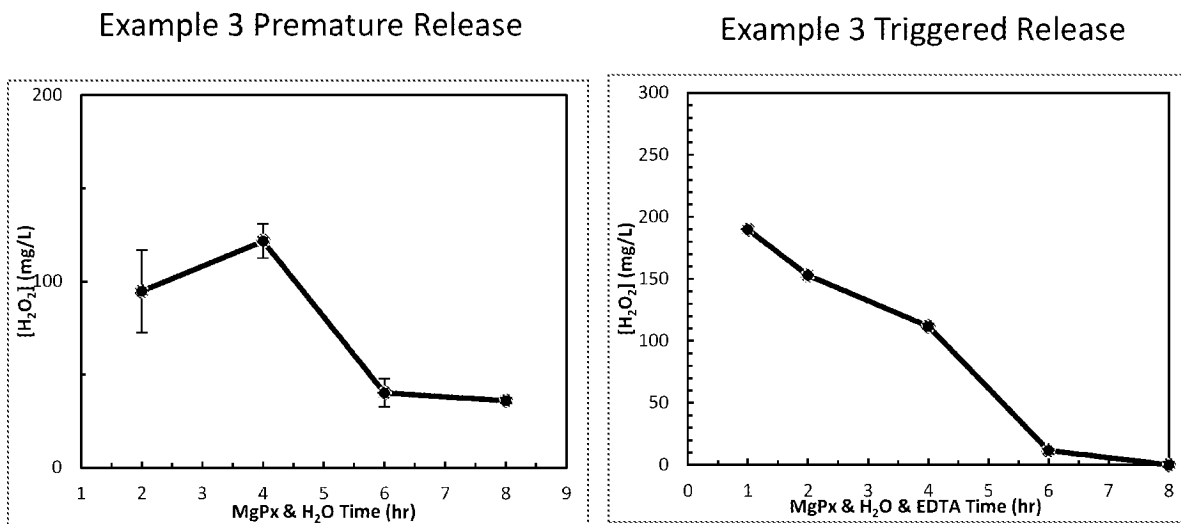
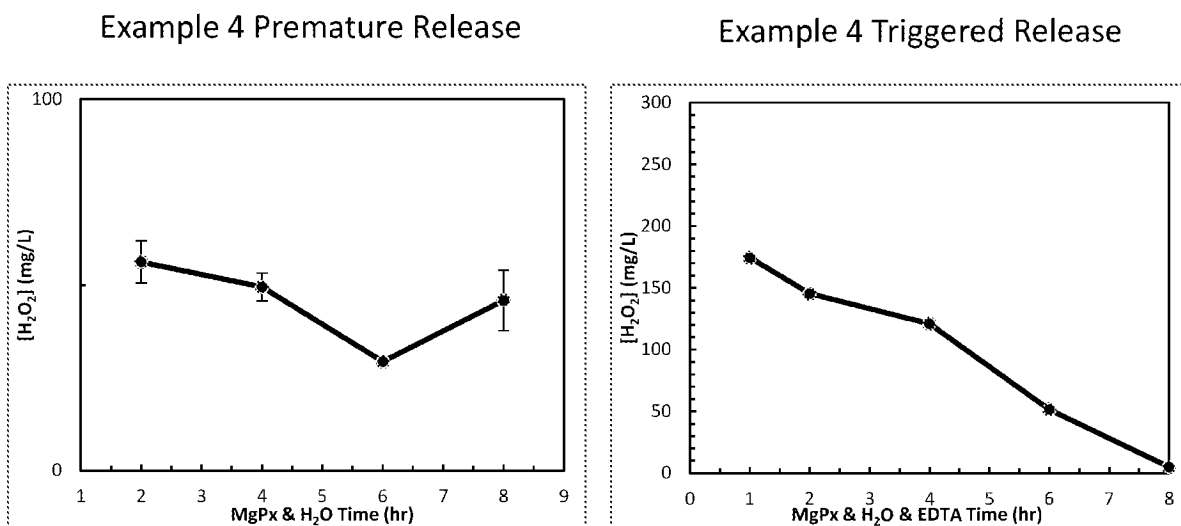
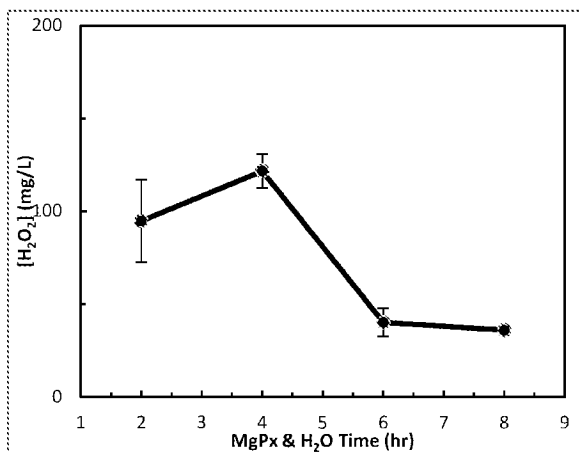
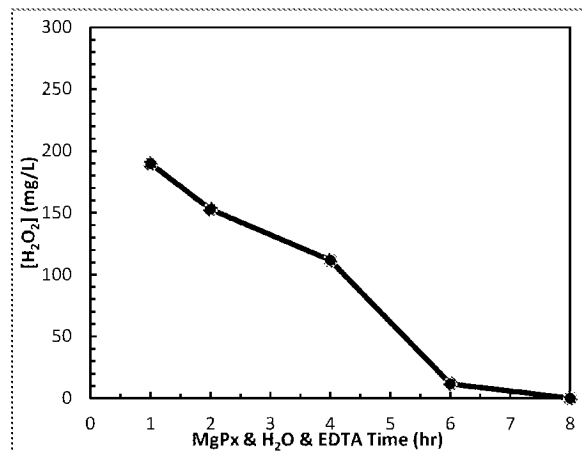
FIG 3**FIG 4**

FIG 5

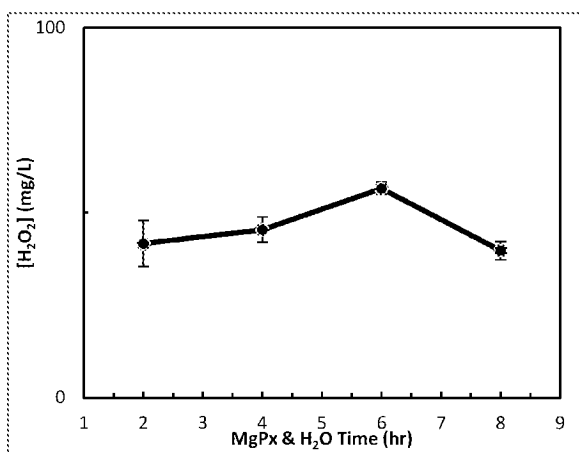
Example 5 Premature Release



Example 5 Triggered Release

**FIG 6**

Example 6 Premature Release



Example 6 Triggered Release

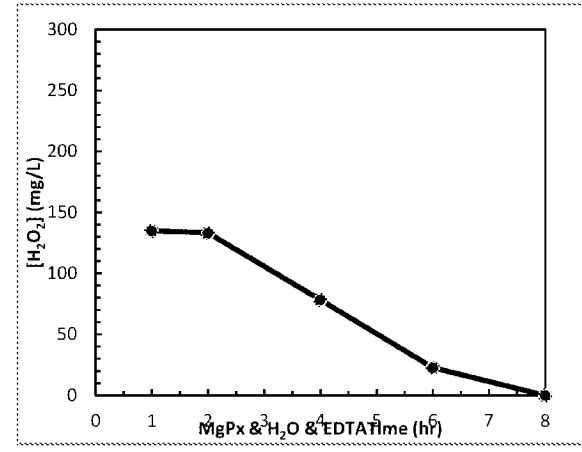
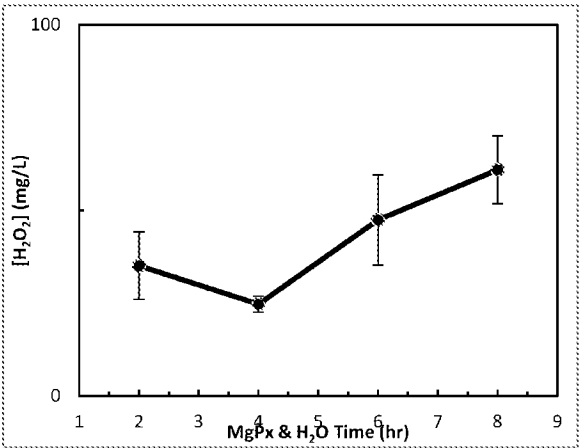
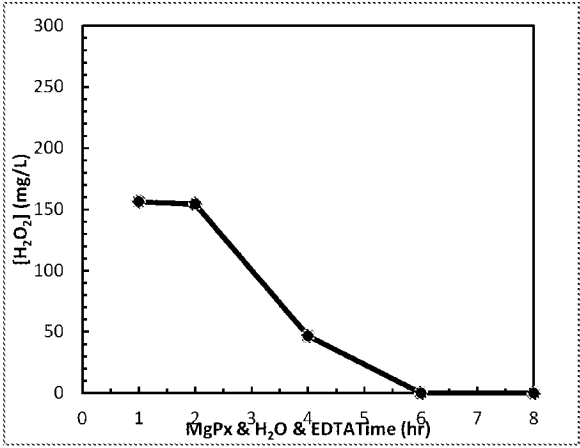


FIG 7

Example 7 Premature Release



Example 7 Triggered Release



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/049083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K8/03 C09K8/536 C09K8/516
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005/080176 A1 (ROBB IAN D [US]) 14 April 2005 (2005-04-14) claims	1-11
Y	US 4 289 671 A (HERNANDEZ PABLO M) 15 September 1981 (1981-09-15) claims	1-11
A	US 2005/103496 A1 (TODD BRADLEY L [US] ET AL) 19 May 2005 (2005-05-19) claims paragraph [0017]	1-11
A	US 2013/112413 A1 (MUTHUSAMY RAMESH [IN] ET AL) 9 May 2013 (2013-05-09) claims	1-11
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2014

Date of mailing of the international search report

14/10/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zimpfer, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/049083

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 373 901 A (NORMAN LEWIS R [US] ET AL) 20 December 1994 (1994-12-20) claims column 4, line 52 - column 5, line 52 -----	1-11
A	WO 2010/107721 A2 (MI LLC [US]; M I DRILLING FLUIDS UK LTD [GB]; JONES ANDREW [US]; NAVAR) 23 September 2010 (2010-09-23) claims -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/049083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005080176 A1	14-04-2005	US 2005080176 A1	14-04-2005
		WO 2005035633 A1	21-04-2005

US 4289671 A	15-09-1981	CA 1161826 A1	07-02-1984
		EP 0052653 A1	02-06-1982
		JP S57500739 A	30-04-1982
		US 4289671 A	15-09-1981
		WO 8103497 A1	10-12-1981

US 2005103496 A1	19-05-2005	US 2005103496 A1	19-05-2005
		WO 2005049962 A2	02-06-2005

US 2013112413 A1	09-05-2013	US 2013112413 A1	09-05-2013
		WO 2013070360 A1	16-05-2013

US 5373901 A	20-12-1994	AU 669074 B2	23-05-1996
		CA 2128807 A1	28-01-1995
		DE 69401408 D1	20-02-1997
		DE 69401408 T2	24-04-1997
		DK 0643197 T3	27-01-1997
		EP 0643197 A2	15-03-1995
		NO 942778 A	30-01-1995
		US 5373901 A	20-12-1994

WO 2010107721 A2	23-09-2010	AU 2010226842 A1	06-10-2011
		CO 6440566 A2	15-05-2012
		EA 201171138 A1	30-03-2012
		EP 2408999 A2	25-01-2012
		US 2012000652 A1	05-01-2012
		WO 2010107721 A2	23-09-2010

Power of Attorney

Poder

The undersigned,

El suscrito,

Rohm and Haas Company

domiciled in

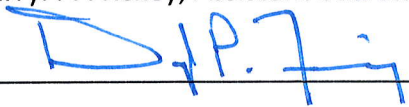
domiciliado en

100 Independence Mall West
Philadelphia, PA 19106

by means of this document hereby grants to **J. Ian Raisbeck, identified with Citizenship Identification No. 79.376.996 and Professional Card No. 135.799, and/or Natalia Castro, identified with Citizenship Identification No. 52.008.577 and Professional Card No. 70.997**, full and sufficient Power of Attorney to file, prosecute, obtain, defend and enforce, where applicable, any and all of the company's **Patents for Inventions, Patents for Utility Models, Layout-Designs (topographies) of Integrated Circuits, Industrial Designs, Trademarks, Slogans, Trade Names, Commercial Emblems, Geographical Indications, Obtainer's Certificates, Copyrights, Domain Names, Trade Secrets, Health Registrations, or any other intellectual property right** in the Republic of Colombia, to which end it empowers them to take all steps necessary before any administrative or judicial authority of any class for the objects stated, to file petitions, recourses, replies and oppositions, pay taxes and annuities, request testimonies, receive documents and securities, abandon applications, collect refunds, desist, settle, conciliate or negotiate. Sufficient power is hereby granted to receive notifications on behalf of the Company, to answer before any authority in the matter of all claims and demands that may be presented in connection with the objects stated, giving them likewise power to substitute this power and revoke such substitutions.

por medio del presente otorga a **J. Ian Raisbeck, identificado con Cédula de Ciudadanía No. 79.376.996 y con Tarjeta Profesional 135.799, y/o Natalia Castro, identificada con Cédula de Ciudadanía No. 52.008.577 y con Tarjeta Profesional No. 70.997**, poder amplio y suficiente para presentar, tramitar, obtener, defender y hacer respetar, en lo aplicable, todas y cualquiera de las **Patentes de Invención, Patentes de Modelo de Utilidad, Esquemas de Trazados de Circuitos Integrados, Diseños Industriales, Marcas, Lemas Comerciales, Nombres Comerciales, Enseñas Comerciales, Denominaciones de Origen, Certificados de Obtentor, Derechos de Autor, Nombres de Dominio, Secretos Empresariales, Registros Sanitarios, o cualquier otro bien de propiedad intelectual** de la compañía en la República de Colombia, a cuyo efecto los faculta para dar todos los pasos necesarios ante cualquier autoridad administrativa o judicial de cualquier jerarquía para cumplir con lo encomendado, elevar solicitudes, recursos, respuestas y oposiciones, pagar impuestos y anualidades, solicitar testimonios, recibir documentos y valores, desistir, transigir, y percibir. Se concede poder bastante para recibir notificaciones a nombre de la compañía, responder ante cualquier autoridad a todas las reclamaciones o demandas que por motivo de lo encomendado se presentaren, dándoles asimismo facultad para sustituir el presente y revocar dichas sustituciones.

Name/Nombre: Darryl P. Frickey, Assistant Secretary

Signature/Firma: 

Date/Fecha: January 20, 2016

City/Country/Ciudad,País: Midland, Michigan USA

Power of Attorney

Poder

The undersigned,

El suscrito,

Dow Global Technologies LLC

domiciled in

domiciliado en

2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674

by means of this document hereby grants to **J. Ian Raisbeck, identified with Citizenship Identification No. 79.376.996 and Professional Card No. 135.799, and/or Natalia Castro, identified with Citizenship Identification No. 52.008.577 and Professional Card No. 70.997**, full and sufficient Power of Attorney to file, prosecute, obtain, defend and enforce, where applicable, any and all of the company's **Patents for Inventions, Patents for Utility Models, Layout-Designs (topographies) of Integrated Circuits, Industrial Designs, Trademarks, Slogans, Trade Names, Commercial Emblems, Geographical Indications, Obtainer's Certificates, Copyrights, Domain Names, Trade Secrets, Health Registrations, or any other intellectual property right** in the Republic of Colombia, to which end it empowers them to take all steps necessary before any administrative or judicial authority of any class for the objects stated, to file petitions, recourses, replies and oppositions, pay taxes and annuities, request testimonies, receive documents and securities, abandon applications, collect refunds, desist, settle, conciliate or negotiate. Sufficient power is hereby granted to receive notifications on behalf of the Company, to answer before any authority in the matter of all claims and demands that may be presented in connection with the objects stated, giving them likewise power to substitute this power and revoke such substitutions.

por medio del presente otorga a **J. Ian Raisbeck, identificado con Cédula de Ciudadanía No. 79.376.996 y con Tarjeta Profesional 135.799, y/o Natalia Castro, identificada con Cédula de Ciudadanía No. 52.008.577 y con Tarjeta Profesional No. 70.997**, poder amplio y suficiente para presentar, tramitar, obtener, defender y hacer respetar, en lo aplicable, todas y cualquiera de las **Patentes de Invención, Patentes de Modelo de Utilidad, Esquemas de Trazados de Circuitos Integrados, Diseños Industriales, Marcas, Lemas Comerciales, Nombres Comerciales, Enseñas Comerciales, Denominaciones de Origen, Certificados de Obtentor, Derechos de Autor, Nombres de Dominio, Secretos Empresariales, Registros Sanitarios, o cualquier otro bien de propiedad intelectual** de la compañía en la República de Colombia, a cuyo efecto los faculta para dar todos los pasos necesarios ante cualquier autoridad administrativa o judicial de cualquier jerarquía para cumplir con lo encomendado, elevar solicitudes, recursos, respuestas y oposiciones, pagar impuestos y anualidades, solicitar testimonios, recibir documentos y valores, desistir, transigir, y percibir. Se concede poder bastante para recibir notificaciones a nombre de la compañía, responder ante cualquier autoridad a todas las reclamaciones o demandas que por motivo de lo encomendado se presentaren, dándoles asimismo facultad para sustituir el presente y revocar dichas sustituciones.

Name/Nombre: Susan M. Zerull, Authorized Representative

Signature/Firma: Susan M Zerull

Date/Fecha: January 21, 2016

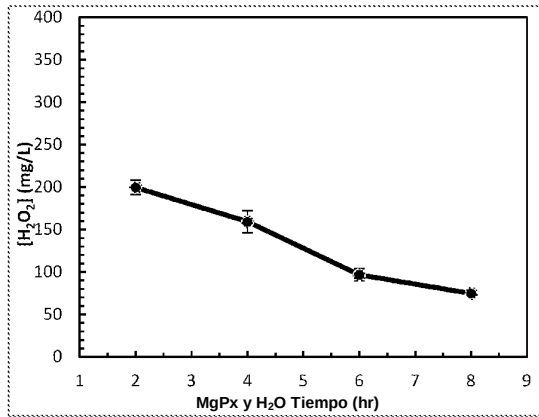
City/Country/Ciudad,País: Midland, Michigan USA

RESUMEN DE LA INVENCION

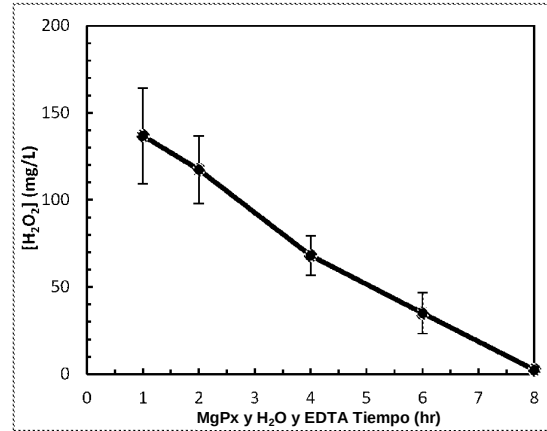
La presente invención se refiere a un fluido de perforación que incluye un polímero degradable de peróxido y una fuente de peróxido encapsulado. El polímero degradable de peróxido puede ser un polisacárido. La fuente de peróxido puede incluir un peróxido inorgánico, incluyendo peróxidos de metal de zinc y alcalinotérreo, tal como peróxido de magnesio. El material de encapsulación puede ser un polímero, incluyendo un polímero acrílico reticulado con metal. La liberación de peróxido, de fuentes de peróxido en general, se puede controlar por medio de pH de manera que la fuente de peróxido se puede activar, y el peróxido se libera, por un cambio de pH. En una perforación, este cambio de pH se puede efectuar utilizando fluidos producidos para disminuir el pH de un fluido de perforación más básico.

FIG 1

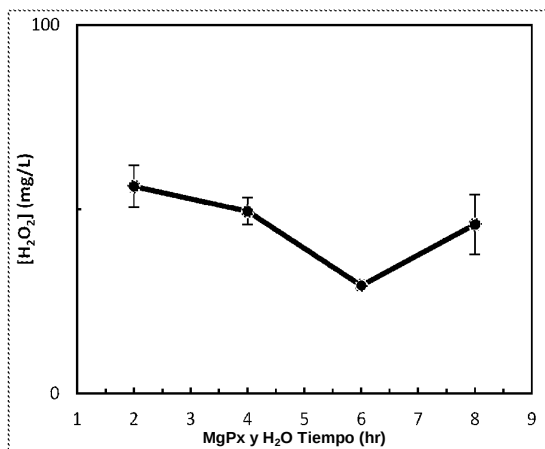
Ejemplo 1 Liberación Prematura



Ejemplo 1 Liberación Activada

**FIG 2**

Ejemplo 2 Liberación Prematura



Ejemplo 2 Liberación Activada

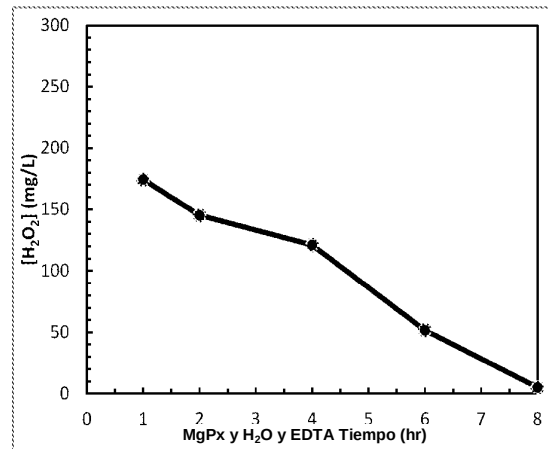
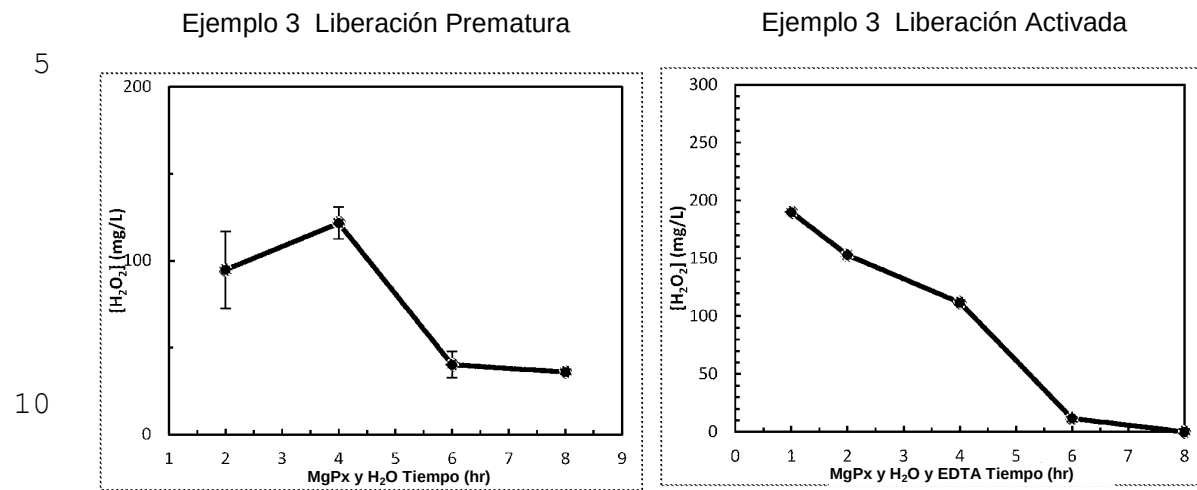
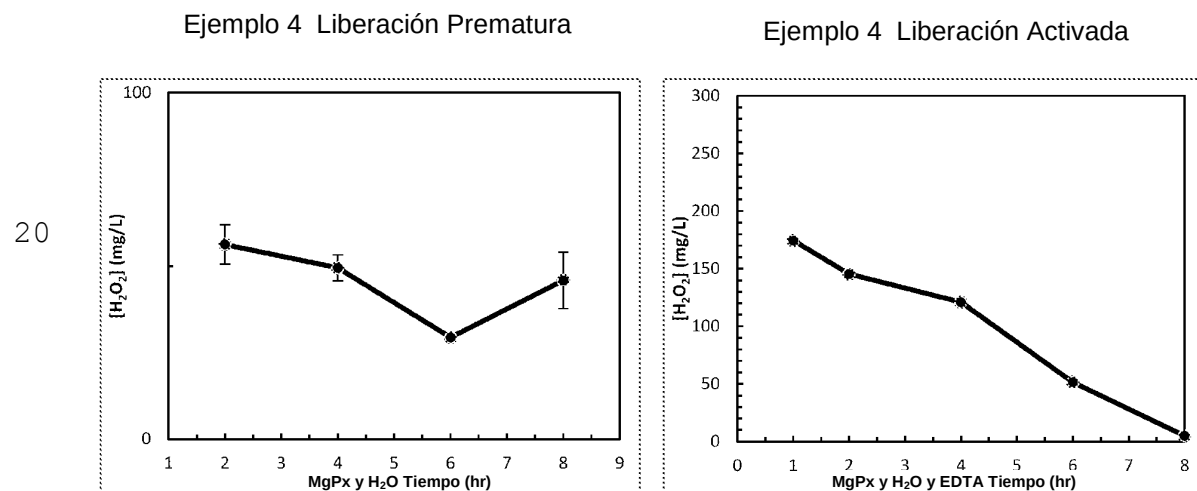


FIG 3

15

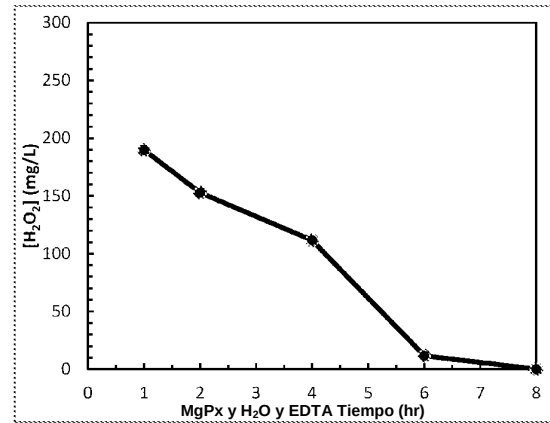
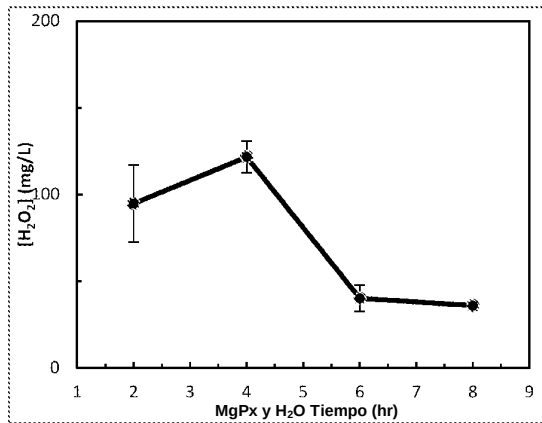
FIG 4

25

FIG 5

Ejemplo 5 Liberación Prematura

Ejemplo 5 Liberación Activada

**FIG 6**

Ejemplo 6 Liberación Prematura

Ejemplo 6 Liberación Activada

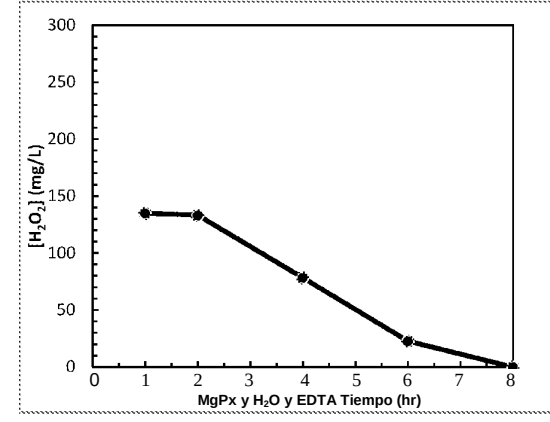
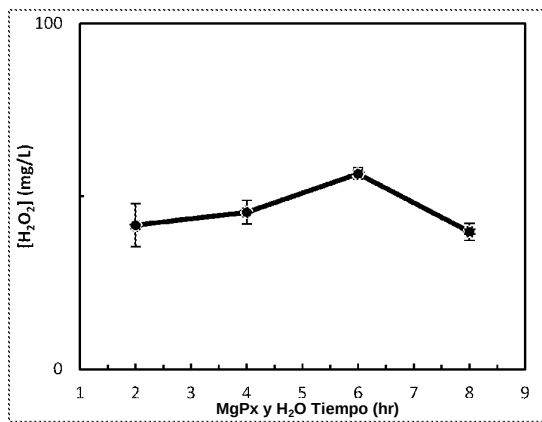
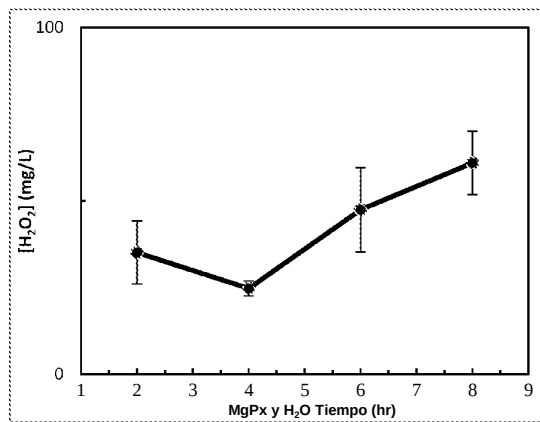


FIG 7

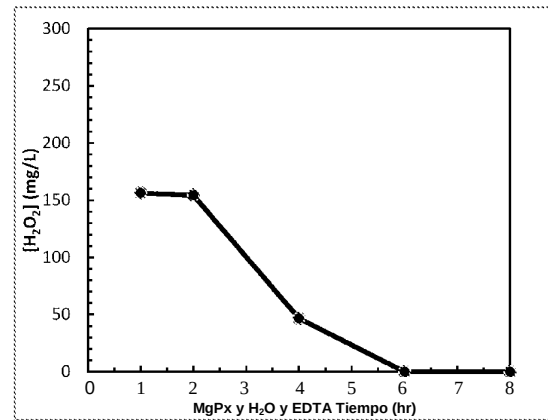
5

Ejemplo 7 Liberación Prematura



10

Ejemplo 7 Liberación Activada



15

20

25