

FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

① **SOLICITUD DE:**

 Corrección de Error Material X Modificación a una solicitud

② Nombre: **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.**
SOLICITANTE Dirección: **P.O. BOX 1431**
Domicilio: **Duncan, Oklahoma, Estados Unidos de América**

③ Nombre: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO** IDENTIFICACIÓN
REPRESENTANTE Dirección: **Cra. 7 No. 74-64, Of. 506** C.C. X NIT
O APODERADO Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** C.E. OTRO
E-mail: No. **17'192.062** TP. **50.007**

④ Número de expediente:

Título

02-049.489

**"CONCENTRADOS DE FLUIDOS PARA
TRATAMIENTO DE FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS, FLUIDOS PARA TRATAMIENTO
Y MÉTODOS"**

⑤ Descripción de la corrección o modificación solicitada

Conforme a lo establecido en el Artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, solicito sean tenidas en cuenta para el estudio de la presente solicitud, las siguientes modificaciones: 1. Nuevo Capitulo Descriptivo y 2. Nuevo Capitulo de Reivindicaciones. Para que la presente petición sea viable, se anexan los nuevos capítulos señalados anteriormente. Estas modificaciones no implican ningún cambio sustancial, ni ampliación de la protección de la solicitud presentada inicialmente.

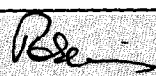
⑥ Comprobante de pago No. **06-64,024**

Fecha: **22 de agosto de 2.006**

⑦ Anexos:

- X Comprobante de pago de la tasa
 Poderes, si fuere el caso.
 Certificado de Existencia y Representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.

⑧ NOMBRE **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**

FIRMA 
C.C. 17'192.062 de Bogotá T.P. 50.007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 64,024
FECHA : AGOSTO 22 DE 2006

MODIFICACION
Patente de Invención:
"CONCENTRADOS DE FLUIDOS PARA
TRATAMIENTO DE FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS, FLUIDOS PARA
TRATAMIENTO Y MÉTODOS"

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 02-049489- -00010-0000
Fec: 2006-08-28 15:31:46 / Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 2 PATENTES
Eve: 1 REGDEPOSITO
Ant 608 MODIFICACION IT Folios 45

***** CONSIGNACION *****

DEBE HABER	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36046914	22/08/2006	2,809,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LEHAS COMERCIALES	95,000.00
		TOTAL :	\$ 95,000.00

SON: NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

198 3

CONCENTRADOS DE FLUIDOS PARA TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS, FLUIDOS PARA TRATAMIENTO Y MÉTODOS

Antecedentes de la Invención

1. Campo de la Invención

- 5 La presente invención se refiere a métodos y composiciones para el tratamiento de formaciones de pozos subterráneos, y más específicamente, a concentrados de fluidos de tratamiento mejorados y métodos de tratamiento para formaciones subterráneas.

2. Descripción de la Técnica Anterior

- 10 Formaciones subterráneas productoras de pozos perforados son frecuentemente tratadas para aumentar la permeabilidad o conductividad de los mismos. Un tipo de tratamiento de estimulación de la producción de este tipo incluye fracturar la formación utilizando un fluido de tratamiento viscoso. Es decir, la formación subterránea o zona de producción en ella, es fracturada
- 15 hidráulicamente con lo cual se producen allí una o más grietas o "fracturas". La fracturación puede hacerse en pozos que sean terminados en formaciones subterráneas prácticamente para cualquier propósito. Los candidatos normales para fracturación u otros procedimientos de estimulación, son los pozos de producción y mantenimiento en formaciones que contengan petróleo y/o gas. Sin
- 20 embargo, los pozos de inyección en operaciones de recuperación secundaria o terciaria para la inyección de los fluidos también pueden ser fracturados con el fin de facilitar la inyección de los fluidos.

- La fracturación hidráulica se hace inyectando un fluido de fracturación viscoso, en una formación o zona subterránea a una tasa y presión suficiente, para hacer que
- 25 la formación o la zona se rompa, con la consiguiente producción de una o más

99

22

fracturas. A medida que se crea la fractura, una porción del fluido contenido en el fluido de fracturación viscoso, se filtra dentro de la formación permeable y se acumula una torta de filtro compuesta por un agente de gelificación depositado en las paredes de la fractura, lo cual ayuda entonces a prevenir o reducir más pérdida de fluido del fluido de fracturación en la formación. El continuo bombeo del fluido de fracturación viscoso extiende las fracturas y un agente apuntalador tal como arena u otro material particulado se puede suspender en el fluido de fracturación e introducirlo en las fracturas creadas. El material apuntalador funciona para prevenir que las fracturas formadas se cierren con la reducción de la presión hidráulica que se aplicó, la cual fue aplicada para crear la fractura en la formación o zona, con lo cual permanecen los canales conductivos a través de los cuales los fluidos producidos pueden fluir fácilmente al pozo una vez se complete el tratamiento de fracturación.

El fluido de fracturación debe tener una viscosidad lo suficientemente alta para retener el material apuntalador en suspensión a medida que el fluido de fracturación fluye dentro de las fracturas creadas. Hasta ahora se ha utilizado un viscosante para gelificar un fluido de base, con lo cual se suministra un fluido de fracturación que tenga una alta viscosidad, necesaria para obtener los máximos beneficios del proceso de fracturación. Luego de que el fluido de fracturación de alta viscosidad haya sido bombeado en la formación y ocurra la fracturación de la formación, por lo general, el fluido de fracturación ha ocasionado que se revierta en un fluido de baja viscosidad, para ser retirado de la formación por medio de la rotura del gel. La ruptura de los fluidos de fracturación viscosados, se ha hecho comúnmente agregando un separador de viscosidad al fluido de fracturación, antes de bombearlo a la formación subterránea.

Los fluidos de fracturación utilizados hasta ahora han sido predominantemente líquidos basados en agua que contienen un agente de gelificación, compuesto por un polisacárido tal como goma de guar, polímeros

guar y derivados de guar tal como hidroxipropilguar, lo cuales son polímeros económicos solubles en agua, que pueden usarse para crear alta viscosidad en un fluido acuoso y son fácilmente reticulados, lo cual además aumenta la viscosidad del fluido. Si bien el uso de fluidos de fracturación de polisacárido gelificado y reticulado ha sido altamente exitoso, los fluidos de fracturación no han sido térmicamente estables a temperaturas por encima de 93°C-(200°F). Es decir, los fluidos gelificados y reticulados de alta viscosidad, pierden viscosidad con el tiempo a altas temperaturas. Para compensar la pérdida de viscosidad se ha aumentado la concentración del agente de gelificación, lo cual implica un mayor costo y causa aumento en la presión de fricción en la tubería, a través de la cual el fluido es inyectado en una formación subterránea, lo cual hace más difícil el bombeo de los fluidos de fracturación. Estabilizadores térmicos tales como tiosulfato de sodio han sido incluidos en los fluidos de fracturación, para la barrida de gases de combustión y con ello mejorar la estabilidad de los fluidos de fracturación a altas temperaturas. Sin embargo, el uso de estabilizadores térmicos también aumenta el costo de los fluidos de fracturación.

Otro problema que se ha experimentado en el uso de fluidos de fracturación de polisacáridos gelificados y reticulados, implica la fractura de dichos fluidos de fracturación una vez se hayan formado las fracturas. Separadores tales como oxidantes, enzimas y agentes de liberación de ácido que atacan los enlaces acetales en la estructura primaria del polímero polisacárido han sido utilizados con éxito.

Con el fin de que los fluidos de fracturación de polisacáridos gelificados y reticulados, utilizados hasta ahora lleven suficiente agente apuntalador, la concentración del agente de reticulación o enlace utilizado, ha tenido que aumentarse, lo cual a la vez aumenta el costo y la viscosidad del fluido de fracturación. Los fluidos de fracturación basados en agua que incluyen agentes de gelificación de polisacáridos gelificados y reticulados han tenido pérdida de fluido

considerablemente reducida en comparación con otros fluidos, lo cual reduce o elimina la necesidad de aditivos costosos de pérdida de fluido. Sin embargo, debido a que los polisacáridos gelificados y reticulados han tenido pesos moleculares altos, la torta de filtro producida del fluido de fracturación viscoso en las paredes de los pozos que penetran las formaciones y en las fracturas que se forman allí con frecuencia es muy difícil de remover.

Otro problema que se ha encontrado en el uso de un fluido de fracturación basado en agua que incluye un agente de gelificación de polisacáridos gelificados y reticulados, es que debe mezclarse en tanques de retención durante un tiempo considerable, para que ocurra la hidratación del agente de gelificación. Durante el proceso de fracturación que se lleva a cabo en un pozo, generalmente el fluido de fracturación hidratado es bombeado de los tanques de almacenamiento, mezclado al momento con el agente apuntalador y otros aditivos y bombeado al pozo de perforación de la formación que está siendo fracturada. Si durante el trabajo, el perfil de la presión de fondo del pozo y otros parámetros que se obtienen en tiempo real indican que se requiere un cambio en las propiedades del fluido de fracturación, es decir, un cambio en la viscosidad del fluido de fracturación, para evitar que pase fuera de la fractura o algo similar, generalmente es imposible hacerlo ya que toma mucho tiempo para hacer un cambio y para que el fluido de fracturación cambiado llegue a la formación que está siendo fracturada. Otro problema relacionado con el bombeo del fluido de fracturación de los tanques de retención y combinación del material apuntalador, agente de reticulación o enlace u otros aditivos que se usen en el momento, es que el procedimiento requiere el uso de medidores y otros equipos similares costosos.

Finalmente, en muchas áreas ambientalmente sensibles, los fluidos de fracturación basados en agua que contienen agentes de gelificación de polisacáridos deben ser recuperados del pozo y dispuestos por medios

5 202 7
206

ambientalmente apropiados lo cual aumenta el costo total del tratamiento de fracturación.

Por ello, existe la necesidad de fluidos y métodos mejorados para el tratamiento de formaciones subterráneas, mediante los cuales los fluidos no sean
5 térmicamente inestables, no produzcan residuos insolubles, tengan altas capacidades de transporte del agente apuntalador, produzcan una torta de filtro fácilmente removible, no tengan que ser hidratados en tanques de retención por largos periodos de tiempo, se les pueda cambiar las propiedades durante el uso y puedan recuperarse y reutilizarse si se desea.

10 **Resumen de la Invención**

La presente invención proporciona concentrados de fluidos de tratamiento, para formaciones subterráneas, fluidos de tratamiento mejorados, los cuales pueden ser utilizados para fracturación, así como varios otros tratamientos y métodos de uso de los fluidos de tratamiento para formaciones subterráneas, los
15 cuales cumplen con las necesidades arriba descritas y superan las deficiencias de la técnica anterior.

Un concentrado de fluido para el tratamiento de una formación subterránea de ésta invención se compone básicamente de agua, y un polímero sustancialmente despolimerizado completamente hidratado. El concentrado de
20 fluido de tratamiento también puede incluir una variedad de aditivos requeridos en los fluidos de tratamiento producidos, utilizando el concentrado tal como compuestos de ajuste de pH, para ajustar el pH del fluido de tratamiento formado con el concentrado, regulador de pH, dispersantes, tensioactivos para prevenir la formación de emulsiones entre el fluido de tratamiento formado con el concentrado
25 y los fluidos de la formación subterránea, bactericidas y similares.

El concentrado de fluido de tratamiento es preparado en un lugar distante al sitio del pozo, para que sea tratado y transportado al sitio del pozo antes de su

uso. El concentrado es hidratado de una manera sustancialmente completa y puede almacenarse por largos periodos de tiempo antes de usarlo. Cuando se usa el concentrado se mezcla continuamente con agua y con los aditivos adicionales que se requieran y se bombea dentro de la formación subterránea, para ser
5 tratado por el camino de perforación del pozo donde penetra. Debido a que hay una demora en la mezcla del concentrado de fluido de tratamiento con agua adicional y otros aditivos y el bombeo del fluido de tratamiento formado en la formación subterránea, las propiedades del fluido de tratamiento pueden cambiarse periódicamente o continuamente durante el tiempo que tenga lugar el
10 bombeo del fluido de tratamiento.

Los fluidos de tratamiento mejorados de formación subterránea de esta invención están compuestos básicamente de agua, un polímero sustancialmente despolimerizado hidratado completamente, un compuesto de ajuste de pH para
ajustar el pH del fluido de tratamiento a un nivel óptimo para reticulación y un
15 agente de reticulación para reticulado del polímero despolimerizado sustancialmente, completamente hidratado. Si bien los fluidos de tratamiento mejorados de formación subterránea de ésta invención pueden utilizarse para llevar a cabo una variedad de tratamientos de pozos subterráneos, tales como fracturación de formaciones subterráneas, formación de paquetes de gravilla en
20 formaciones subterráneas, formación de bloques temporales en la perforación de pozos y como fluidos de terminación y fluidos de perforación, los fluidos de la invención son particularmente útiles como fluidos de fracturación para producir una o más fracturas en una formación subterránea. Cuando se utiliza como un fluido de fracturación, el fluido de tratamiento contiene generalmente un agente
25 reticulador y un material apuntalador, los cuales son mezclados con el fluido de tratamiento cuando éste se forma mezclando el concentrado de fluido de tratamiento que se describe arriba, con agua adicional. El polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado, utilizado en el concentrado y el fluido de tratamiento que se produce del mismo, es

7 2021 9

preferiblemente un polímero polisacárido despolimerizado y más preferiblemente, hidroxipropilguar despolimerizado.

Los métodos mejorados para el tratamiento de una formación subterránea penetrada por una broca de perforación, comprenden básicamente los siguientes
5 pasos: Se prepara un fluido de tratamiento gelificado y reticulado compuesto por agua, un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado, un compuesto de ajuste de pH para ajustar el pH del fluido de tratamiento a un pH óptimo para reticulado y un agente de reticulación para el reticulado del polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado. Luego, el fluido de
10 tratamiento gelificado y reticulado es introducido en la formación subterránea para ser tratado.

Otro método mejorado de tratamiento de una formación subterránea penetrada por una barrena de perforación en el cual se formen una o más fracturas comprende básicamente de los siguientes pasos: Se prepara un fluido
15 de fracturación gelificado y reticulado compuesto por agua, un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado, un compuesto de ajuste de pH para ajustar el pH del fluido de fracturación y un agente reticulador para el reticulado del polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado. Luego, la formación subterránea es contactada con el fluido de
20 fracturación gelificado y reticulado bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en la formación subterránea. Una vez se cree una fractura en la formación, se puede mezclar un material apuntalador con una porción del fluido de fracturación e introducirlo en la fractura creada para finalmente sostener la fractura creada en posición abierta luego de completar el tratamiento de fracturación.

25 Por lo tanto, un objeto general de la presente invención es proveer concentrados de fluidos mejorados para el tratamiento de formaciones subterráneas, fluidos de tratamiento y métodos de tratamiento.

205 200 10

Otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán fácilmente aparentes para las personas versadas en la técnica luego de leer la descripción de las realizaciones preferidas así:

Descripción de las Realizaciones Preferidas

- 5 Tal como se menciona arriba, la presente invención provee un fluido de tratamiento de formación subterránea el cual es preparado en el sitio del trabajo de manera muy rápida a partir de un concentrado de fluido para el tratamiento de formación subterránea, sustancialmente, completamente hidratado. El concentrado de fluido de tratamiento es producido en un lugar distante del sitio y puede almacenarse por largos periodos de tiempo antes o después de ser transportado al lugar del trabajo. El fluido de tratamiento mejorado de formación subterránea es preparado en el sitio del trabajo simplemente mezclando el concentrado de fluido de tratamiento completamente hidratado con agua adicional y cualquier aditivo requerido que no esté contenido en el concentrado. La
- 10 preparación del fluido de tratamiento incluye los pasos de medir el concentrado de fluido de tratamiento en un mezclador, en donde es mezclado con agua adicional y aditivos, los cuales también pueden medirse en el mezclador o de otra forma agregarse al fluido. La mezcla es luego bombeada sustancialmente simultáneamente fuera del mezclador y en la formación subterránea para ser tratada por medio de una barrena de perforación que la penetre. Desde cuando comienza el proceso de medición, mezclado y bombeo hasta cuando el fluido de tratamiento formado llega a la formación subterránea para ser tratado, implica un periodo de tiempo de sólo unos pocos minutos, el cual permite que se hagan los cambios que se requieran en las propiedades del fluido de tratamiento, en la
- 15 superficie, durante el tiempo en que el fluido de tratamiento está siendo bombeado. Por ejemplo, en un procedimiento de fracturación que se lleve a cabo en una formación subterránea, para estimular la producción de la formación subterránea, se pueden hacer cambios al fluido de fracturación durante el bombeo
- 20
- 25

206
206

del fluido en respuesta a parámetros de fondo de pozo monitoreados continuamente, para alcanzar los resultados de fracturación deseados, es decir, la viscosidad del fluido de fracturación, la cantidad del material apuntalador transportado por el fluido de fracturación y otras propiedades del fluido de fracturación pueden medirse continuamente en la superficie y cambiarse según se requiera para lograr resultados óptimos de tratamiento de fondo de pozo en tiempo real.

10 El concentrado de fluido para el tratamiento de una formación subterránea de ésta invención comprende básicamente agua y un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado.

15 El polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado puede hacerse por varios medios. El polímero puede hacerse formando un polímero hidratable que tenga un peso molecular relativamente alto, como resultado de la derivatización de un polisacárido y luego someterlo a extensa despolimerización, con lo cual la estructura primaria del polímero se divide en segmentos de polímero de cadena corta. La obtención de éste tipo de polímeros puede hacerse mediante técnicas de derivatización y despolimerización conocidas en la técnica o según se describe en la solicitud U.S. titulada "Galactomannan Compositions and Methods for Making and Using the Same", radicada el 11 de junio de 2001 (Jesse Magallanes, Sylvain Diguët, William Stivers) (referida en adelante como la solicitud Magallanes). De acuerdo con una realización de la invención, el polímero despolimerizado de la presente invención, puede prepararse agregando el polímero que vaya a ser despolimerizado a un recipiente reactor junto con una cantidad de peróxido de hidrógeno y agua. En una 25 realización preferida, el polímero galactomannan despolimerizado es preparado por los métodos descritos en la solicitud Magallanes, cuya descripción completa se incorpora en éste contexto por referencia. El recipiente reactor puede calentarse a una temperatura elevada tal como 38°C para iniciar la reacción, si la temperatura

ambiente es insuficiente para iniciar la reacción. Una vez iniciada, la reacción de despolimerización es exotérmica y la temperatura del recipiente reactor generalmente debe mantenerse entre 38-93°C por un tiempo suficiente para que el polímero se degrade al peso molecular deseado. Alternativamente, el polímero puede hacerse de monómeros de peso molecular bajo, que son polimerizados hasta que se alcance el peso molecular deseado. El polímero hidratable utilizado para formar segmentos de cadena corta, puede ser sustancialmente cualquier polisacárido y es preferiblemente un polímero derivado de guar seleccionado del grupo compuesto por hidroxipropilguar, carboximetilhidroxipropilguar, carboximetilguar, hidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa unida con glicidol o ácido vinil fosfónico, carboximetil celulosa, carboximetilhidroxietil celulosa y similares. De éstos se prefiere hidroxipropilguar despolimerizado. El polímero despolimerizado debe tener un peso molecular promedio entre 25,000 y 400,000 y preferiblemente tiene un peso molecular promedio entre 100,000 y 250,000. Preferiblemente, el polímero despolimerizado debe tener una relación de polidispersidad de entre 1 y 12 según se determina por la cromatografía de permeación de gel divulgada en "Practical High Performance Liquid Chromatography" editada por C.F. Simpson (Hyden & Son Ltd., 1976). La relación o índice de polidispersidad de polisacáridos u otros polímeros puede variar generalmente entre 2 y hasta 250. Se ha encontrado que el polímero despolimerizado de la presente invención exhibe las propiedades superiores, que se identifican aquí cuando se mantiene dentro de la relación de polidispersidad indicada. Si se desea para propósitos de transporte, almacenamiento u otro, el polímero despolimerizado puede almacenarse en forma seca y cuando se requiera, puede rehidratarse para formar el concentrado de fluido de tratamiento. El polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado se mezcla con agua en una cantidad en exceso de 6% por peso del concentrado para formar el concentrado de fluido de tratamiento. Preferiblemente, el polímero está presente en una cantidad entre 6% a, en exceso de 30% por peso, y más preferiblemente,

entre 6% y 20% por peso del concentrado. Generalmente, la viscosidad del concentrado de fluido de tratamiento puede ser entre 150 Pas (15,000 cps) a un exceso 350 Pas (35,000 cps) según se determine con un viscómetro de resorte Brookfield DV II + RV fabricado por Brookfield Engineering Laboratories de Middleboro, MA. La viscosidad se determina por mediciones realizadas a una temperatura de aproximadamente 24°C y una velocidad rotacional de 20 rpm usando un contrapeso LV3. También se pueden usar otros instrumentos similares para medir la viscosidad del concentrado de fluido.

El agua utilizada para formar el concentrado de fluido de tratamiento puede ser agua dulce, agua salada no saturada o agua salada saturada. Generalmente, el polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado utilizado en la presente invención se mezcla con agua en una cantidad entre 6% y 30% por peso del agua.

En algunos casos, podrá ser aconsejable agregar un agente de dispersión al polímero para dispersar el polímero hidratable despolimerizado cuando éste haya sido almacenado en forma seca y facilitar su rehidratación en agua. Se puede utilizar cualquiera de una variedad de agentes de dispersión que conozcan las personas versadas en la técnica. Se ha encontrado que un agente de dispersión especialmente indicado es un aceite de hidrocarburo liviano tal como aceite diesel, kerosén, olefinas o similares. Otro agente de dispersión es polietilenglicol. De éstos, se prefiere aceite diesel. Cuando se utiliza un agente de dispersión de aceite, se incluye con el polímero en una cantidad entre menos de 5% a, en exceso de 60% por peso del polímero.

Una variedad de otros aditivos se puede incluir en un concentrado de ésta invención en el momento de su fabricación. Dichos aditivos incluyen generalmente compuestos de ajuste de pH, para ajustar el pH del fluido de tratamiento a un pH óptimo o deseado para el reticulado, cuando se forma con el concentrado. Ejemplos de dichos compuestos que pueden utilizarse incluyen, más

no se limitan a ácido fórmico, ácido fumárico, ácido acético, anhídrido acético, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, varios carbonatos o cualquier otro agente de control de pH que se utilice comúnmente que no reaccione de manera adversa con el polímero, para prevenir su uso de acuerdo con el método de la presente invención. De éstos, se prefiere hidróxido de sodio. Cuando se usa, el compuesto de ajuste de pH se incluye en el concentrado en una cantidad entre 0,5% y 10% por peso del agua que haya allí.

10 En el concentrado también se puede incluir un regulador de pH. Ejemplos de regulador de pH que pueden usarse incluyen, más no se limitan a carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, diacetato de sodio o potasio, fosfato de sodio o potasio, fosfato monoácido de sodio o potasio, fosfato diácido de sodio o potasio y similares. Cuando se usa, el regulador de pH se incluye en el concentrado en una cantidad entre 0,5% y 10% por peso del agua que haya allí.

15 Otro aditivo que puede incluirse en el concentrado es un tensioactivo para prevenir la formación de emulsiones entre el fluido de tratamiento que se forma con el concentrado y los fluidos de la formación subterránea. Ejemplos de tensioactivos que pueden usarse incluyen, más no se limitan a alquil sulfonatos, alquil arilo sulfonatos, incluidos alquilo bencilo sulfonatos tales como sales de ácido dodecilbenceno sulfónico, cloruro de alquil trimetilamonio, alcoholes alquil etoxilados ramificados, mezclas de resina de fenol-formaldehído no iónico, cocobetainas, sulfosuccinato de dioctil sodio, imidazolinas, sulfatos alfa olefina, alcoholes alquil etoxilados lineales, cloruro de trialquil bencilamonio y similares. De éstos, se prefieren sales de ácidos dodecilbenceno sulfónico. Cuando se usa, el tensioactivo se incluye en el concentrado en una cantidad entre 0,01% y 1% por peso del agua en el fluido de tratamiento. Sustancialmente se puede utilizar cualquier otro tensioactivo que se sepa es indicado para uso en el tratamiento de

formaciones subterráneas y que no reaccione adversamente con el fluido de la presente invención.

Aún otro aditivo que puede incluirse en el concentrado es un estabilizador de arcilla. Ejemplos de estabilizadores de arcilla que pueden usarse incluyen, más
5 no se limitan a cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de tetrametil amonio y similares. Ejemplos de algunos estabilizadores de arcilla temporales indicados para uso en la presente invención se divulgan por ejemplos en las Patentes US Nos. 5,197,544; 5,097,904; 4,977,962; 4,974,678; 4,828,726, cuyas descripciones se incorporan en este contexto por referencia. De éstos, se
10 prefieren cloruro de potasio y cloruro de tetrametil amonio. Cuando se usa, el estabilizador de arcilla se incluye en el concentrado en una cantidad entre 2% y 20% por peso del agua que haya allí.

Cuando el concentrado de ésta invención se mezcla con agua adicional y cualquier otro aditivo deseado para formar un fluido de tratamiento subterráneo, no
15 se requiere tiempo de hidratación puesto que el concentrado ya está sustancialmente completamente hidratado. El agua adicional se mezcla con el concentrado en una relación agua: concentrado entre 4:1 y 20:1 dependiendo de la viscosidad final deseada en el fluido de tratamiento. El agua utilizada puede ser agua dulce, agua salada no saturada incluidas salmueras o agua marina o agua
20 salada saturada.

Con el fin de mejorar la viscosidad del fluido de tratamiento formado con el concentrado, un agente reticulador se mezcla con el agua y el concentrado. Los segmentos reticulados de cadena corta del polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado en el concentrado son sometidos a
25 reticulado por el agente reticulador produciendo de éste modo un fluido de tratamiento viscoso que tenga propiedades inesperadas. Estas propiedades inesperadas incluyen las siguientes: (1) El fluido de tratamiento que incluye los segmentos de polímero hidratados y reticulado extensamente despolimerizados

tiene una estabilidad térmica a temperaturas por encima de 93°C y preferiblemente entre 93°C y 135°C sin el uso de estabilizadores de gel. (2) Los polímeros convencionales hidratados de peso molecular alto utilizados en fluidos de tratamiento convencionales reticulados producen torta de filtro en las paredes de las brocas de pozo que producen las formaciones y en las fracturas que se forman allí lo cual es muy difícil de remover. Los fluidos de tratamiento reticulado de la presente invención producen una torta de filtro que contiene segmentos de polímero de peso molecular bajo, los cuales se ha descubierto que hacen fácilmente removible la torta de filtro. (3) Según se describe arriba, los fluidos de tratamiento de la presente invención no tienen que ser pre-hidratados y el fluido de tratamiento es mezclado con agua y aditivos adicionales en la superficie en un periodo de tiempo corto haciendo posibles los cambios de tiempo real en las propiedades del fluido de tratamiento a medida que el fluido es bombeado. (4) Los fluidos de tratamiento convencionales formados con polímeros hidratados reticulados producen residuos cuando se rompen, lo cual daña a menudo la formación de producción que se vaya a tratar. Es decir, cuando se hace que los fluidos de tratamiento de polímero hidratado reticulado, usados hasta ahora, se reviertan a fluidos delgados por los separadores químicos que hay allí, se forma considerable residuo en el fluido separado. Esto contrasta con los fluidos de tratamiento de la presente invención los cuales producen muy poco residuo cuando se reduce en viscosidad. El concentrado de fluido de tratamiento utilizado de acuerdo con ésta invención es procesado durante su manufactura para remover el residuo del concentrado. Como resultado, los fluidos de tratamiento que producen bajos residuos de ésta invención, producen fracturas a conductividades más altas que las que hasta ahora se han usado en fluidos de tratamiento. (5) Tal como se describe a continuación, los fluidos de tratamiento de ésta invención pueden, cuando se emplean ciertos polímeros y agentes de reticulación incluir sitios ácidos reticulados reversibles. Cuando se utilizan ciertos agentes reticulados, los enlaces de reticulación se separan simplemente

reduciendo el pH a un nivel por debajo de 9. En éste rango de pH, el fluido de tratamiento no es reticulado y aún los enlaces acetales que forman los sitios reticulados son estables y pueden volverse a someter a reticulado. Esta característica permite recuperar el fluido de tratamiento de una formación subterránea tratada y de la barrena de perforación, y reutilizarse en lugar de tener que disponer de él en lugares ambientalmente sensibles. La recuperación y reutilización de los fluidos de tratamiento de ésta invención los hace mucho más económicos de usar que los fluidos convencionales de la técnica anterior.

Los fluidos de tratamiento de formación subterránea mejorados de ésta invención están compuestos básicamente de agua, un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado y un agente reticulador para el reticulado del polímero despolimerizado hidratado. Tal como se menciona antes, el agua puede seleccionarse de agua dulce, agua salada no saturada incluidas salmueras y agua marina y agua salada saturada.

Tal como se indica arriba en relación con el concentrado de fluido de tratamiento, el polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado en el fluido de tratamiento puede ser un polisacárido despolimerizado y es preferiblemente un polímero derivado de guar despolimerizado sustancialmente, completamente hidratado seleccionado del grupo compuesto por hidroxipropilguar, carboximetilhidroxipropilguar, carboximetilguar, hidroxietilguar y carboximetilhidroxietilguar. De éstos, se prefiere hidroxipropilguar despolimerizado sustancialmente completamente hidratado. El polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado está generalmente presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,2% y 5% por peso del agua que hay allí.

Ejemplos de agentes de reticulación preferidos que pueden utilizarse en el fluido de tratamiento incluyen, más no se limitan a compuestos de boro, como por ejemplo, ácido bórico, octaborato tetrahidrato disódico, diborato de sodio y

pentaboratos, ulexita y colemanita, compuestos que pueden suministrar iones de circonio IV, como por ejemplo, lactato de circonio, lactato trietanolamina de circonio, carbonato de circonio, acetilacetato de circonio y diisopropilamina lactato de circonio, compuestos que puedan suministrar iones de titanio IV, como
5 por ejemplo lactato de titanio amonio, trietanolamina de titanio, acetilacetato de titanio, compuestos de aluminio como lactato de aluminio o citrato de aluminio o compuestos que puedan suministrar iones de antimonio. De éstos, se prefiere un compuesto de borato. El tipo exacto y cantidad del agente o agentes de reticulado utilizado depende del polímero despolimerizado específico que vaya a ser
10 sometido a reticulado, a condiciones de la temperatura de la formación y a otros factores conocidos por las personas versadas en la técnica. El agente reticulador utilizado se incluye en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 50 mg/L y 5.000 mg/L de agente de reticulado activo.

También como se menciona arriba en relación con el concentrado, en el
15 fluido de tratamiento se puede incluir un compuesto de ajuste de pH para ajustar el pH del fluido de tratamiento al pH óptimo para reticulado. El compuesto de ajuste de pH puede seleccionarse de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, ácido fumárico, ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico, anhídrido acético y similares. De éstos, se prefiere hidróxido de sodio. El compuesto de
20 ajuste de pH se incluye en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0% y 0,3% por peso del agua en el fluido de tratamiento.

Cuando se usa el agente reticulador preferido, es decir, un compuesto de borato, se utiliza el compuesto de ajuste de pH para elevar el pH del fluido de tratamiento por encima de 9. En ese pH, el compuesto de borato del agente
25 reticulador enlaza los segmentos de polímero hidratado de cadena corta. Cuando el pH del fluido de tratamiento reticulado cae por debajo de 9, los sitios reticulados ya no son sometidos a reticulado. De éste modo, cuando el fluido de fracturación reticulado de ésta invención contacta la formación subterránea que está siendo

17 2/4 19

tratada, el pH se reduce a un grado que comienza el proceso de separación. Con el fin de que un fluido de fracturación se revierta completamente en un fluido delgado (desreticulado) en un corto periodo de tiempo, en el fluido de tratamiento se puede incluir un desreticulador retardado que pueda reducir el pH del fluido de tratamiento. Ejemplos de desreticuladores retardadores que pueden utilizarse incluyen, más no se limitan a varias lactonas, ésteres, ácidos encapsulados y compuestos generadores de ácidos lentamente solubles, oxidizantes que producen ácidos en reacción con agua, metales reactivos a agua tales como aluminio, litio, magnesio y similares. De éstos, se prefieren los ésteres. El desreticulador se incluye en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0% y 1% por peso del agua que haya allí. Alternativamente, se puede utilizar cualquiera de los separadores o desreticuladores demorados utilizados convencionalmente, empleados con enlazadores de iones metálicos, por ejemplo, oxidizantes tales como clorito de sodio, bromato de sodio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, persulfato de sodio encapsulado, persulfato de potasio o persulfato de amonio y similares, así como peróxido de magnesio. Los separadores de enzimas que pueden emplearse incluyen análisis alfa y beta, amiloglucosidasa, invertasa, maltasa, celulasa y hemicelulasa. El separador o desreticulador específico utilizado, bien sea o no que esté encapsulado, así como la cantidad del mismo que se emplea, dependerá del tiempo de separación deseado, la naturaleza del polímero y el agente reticulador, características y condiciones de la formación y otros factores.

Cuando el fluido de tratamiento de formación subterránea de ésta invención sea utilizado para llevar a cabo un procedimiento de estimulación de fracturas, el material apuntalador (o de sostén) se incluye en al menos una porción del fluido de tratamiento a medida que el mismo, sea bombeado en la formación subterránea que se vaya a fracturar y en las fracturas que se creen allí. El material apuntalador se mide en el fluido de tratamiento a medida que se forma el fluido de tratamiento y, tal como se menciona arriba, la cantidad del material

18
2/5 210 20

apuntalador por volumen del fluido de tratamiento puede cambiarse según se requiera en tiempo real. Ejemplos de material apuntalador (o de sostén) que pueden utilizarse incluye, más no se limitan a resina recubierta o arena no recubierta, bauxita sinterizada, materiales de cerámica o perlas de vidrio. El material apuntalador utilizado está generalmente incluido en el fluido de tratamiento en una cantidad entre aproximadamente 0.454 Kg (1 lb) a aproximadamente 10.89 Kg (24 libras) de material apuntalador por 3,79 L (1 galón) del fluido de tratamiento.

Tal como se mencionó arriba en relación con el concentrado, componentes adicionales que pueden incluirse en el fluido de tratamiento de esta invención y que pueden ser parte del concentrado de fluido de tratamiento utilizado para formar el fluido de tratamiento de tratamiento incluyen un regulador de pH seleccionado del grupo compuesto por carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, diacetato de sodio o potasio, fosfato de sodio o potasio, fosfato monoácido de sodio o potasio, fosfato diácido de sodio o potasio y similares. De éstos, se prefiere carbonato de sodio. El regulador de pH está generalmente presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0% y 0,3% por peso de agua que haya allí.

El fluido de tratamiento así como el concentrado también pueden incluir un tensioactivo para evitar que la formación de emulsiones entre el fluido de tratamiento y los fluidos de la formación subterránea sea contactada por el fluido de tratamiento. Ejemplos de dichos tensioactivos incluyen, más no se limitan a alquil sulfonatos, alquil aril sulfonatos incluidos alquil bencilo sulfonatos, tales como sales de ácido dodecilbenceno sulfónico, cloruro de alquil trimetilamonio, alcoholes alquil etoxilados ramificados, mezclas de resina aniónica de fenol-formaldehido, cocobetainas, sulfosuccinato de dioctil sodio, imidazolinas, sulfatos alfa olefina, alcoholes alquil etoxilados lineales, cloruro de trialquil bencilamonio y similares. De éstos, se prefieren sales de ácidos dodecilbenceno sulfónico. El

tensioactivo está generalmente presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,01% y 1% por peso del agua que haya allí.

5 El fluido de tratamiento y el concentrado también pueden incluir un estabilizador de arcilla seleccionado, por ejemplo, del grupo compuesto por cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de tetrametil amonio y similares. De éstos, se prefieren cloruro de potasio y cloruro de tetrametil amonio. Cuando se usa, el estabilizador de arcilla está generalmente presente en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,5% y 10% por peso del agua que haya allí.

10 Otros aditivos pueden incluirse en el fluido de tratamiento de la formación subterránea de ésta invención que no esté normalmente en el concentrado de fluido de tratamiento utilizado para formar el fluido de tratamiento. Por ejemplo, en aplicaciones donde un agente de control de pérdida de fluido debe incluirse en el fluido de tratamiento, un agente de control de pérdida de fluido puede medirse en el mezclador durante la mezcla del tratamiento de fluido. Ejemplos de agentes de control de pérdida de fluido que pueden utilizarse incluyen, más no se limitan a
15 harina de sílice, almidones, ceras y resinas. El agente de control de pérdida de fluido se incluye en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 0% y 1% por peso del agua que haya allí.

20 El fluido de tratamiento de la formación subterránea también puede incluir compuestos para retardar el movimiento del material apuntalador introducido en el fluido dentro de la fractura creada. Por ejemplo, materiales en forma de fibras, hojuelas, cintas, perlas, virutas, plaquetas y similares compuestas de vidrio, cerámica, compuesto de carbono, polímeros naturales o sintéticos o metales y similares pueden mezclarse con el fluido y material apuntalador introducido en la
25 formación subterránea para retardar o prevenir el movimiento del material apuntalador introducido. Una descripción más detallada de los materiales anteriores se divulga por ejemplo en las Patentes U.S. 5,330,005; 5,439,055 y 5,501,275 cuyas descripciones se incorporan en éste contexto por referencia.

Alternativamente, o en adición a los materiales anteriores, un material aglomerante (con cierta pegajosidad) se puede mezclar con el fluido o el material apuntalador para recubrir al menos una porción del material apuntalador u otros materiales sólidos arriba identificados de modo que el material recubierto y el
5 particulado adyacente al mismo se adhieran para formar aglomerados que apuntalarán la fractura creada para prevenir el contraflujo del material particulado. El compuesto aglomerante también puede introducirse en la formación con el fluido de tratamiento antes o después de la introducción del material apuntalador en la formación. El material recubierto es efectivo para inhibir el contraflujo del
10 material particulado fino en el paquete apuntalador que tiene un tamaño aproximado al del material apuntalador a menos de 600 de malla. El material apuntalador recubierto u otro material son efectivos para consolidar los particulados finos en la formación en forma de aglomerados para prevenir el movimiento de los particulados finos durante la producción de los fluidos de la
15 formación, de la broca del pozo posterior al tratamiento. Una descripción más detallada del uso del anterior compuesto aglomerante (de cierta pegajosidad) y los métodos de uso del mismo se describe en las Patentes U.S. Nos. 5,775,415; 5,787,986; 5,833,000; 5,839,510; 5,871,049; 5,853,048 y 6,047,772 cuyas descripciones se incorporan en éste contexto por referencia.

20 Aditivos adicionales que pueden incluirse en los fluidos de tratamiento de esta invención y conocidos por las personas versadas en la técnica, incluyen, más no se limitan a inhibidores de escala, demulsificadores, estabilizadores de arcilla, bactericidas, activadores de separadores y similares.

25 Un método mejorado de ésta invención para el tratamiento de una formación subterránea penetrada por pozos perforación comprende los siguientes pasos: (a) preparar un fluido de tratamiento gelificado y reticulado que comprende agua, un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado y un agente reticulador para el reticulado de dicho polímero despolimerizado

21
218 221

hidratado; y (b) contactar dicha formación subterránea con dicho fluido de tratamiento gelificado reticulado.

Otro método mejorado de la presente invención para el tratamiento de una formación subterránea penetrada por pozos de perforación, mediante el cual se forma una o más fracturas en dicha formación, comprende los siguientes pasos:

(a) preparar un fluido de fracturación gelificado y reticulado compuesto de agua, un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado, un agente reticulador para reticulado de dicho polímero despolimerizado hidratado y un material apuntalador; y (b) contactar dicha formación subterránea con dicho fluido de fracturación gelificado y reticulado, bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en dicha formación subterránea.

El agua utilizada para preparar los fluidos gelificados y reticulados de los anteriores métodos puede ser agua dulce, agua salada no saturada incluidas salmueras, agua marina y agua salada saturada. El polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado puede ser un polisacárido sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado y es preferiblemente un polímero derivado de guar sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado seleccionado del grupo compuesto por hidroxipropilguar, carboximetilhidroxipropilguar, carboximetilguar, hidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa injertada, carboximetil celulosa, carboximetilhidroxietil celulosa y similares. De éstos, se prefiere hidroxipropilguar despolimerizado. El polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado se incluye en el fluido de tratamiento o fluido de fracturación en una cantidad entre aproximadamente 0,2% y 5% por peso del agua que haya allí.

El agente de reticulación utilizado en el fluido de tratamiento y fluido de fracturación es seleccionado preferiblemente del grupo de compuestos de boro como por ejemplo, ácido bórico, octaborato tetrahidrato disódico, diborato de sodio y pentaboratos, compuestos que puedan suministrar iones de circonio IV, como

por ejemplo, lactato de circonio, lactato trietanolamina de circonio, carbonato de circonio, acetilacetato de circonio y diisopropilamina lactato de circonio, compuestos que puedan suministrar iones de titanio IV, como por ejemplo amonio lactato de titanio, trietanolamina de titanio, acetilacetato de titanio, compuestos de aluminio como lactato de aluminio o citrato de aluminio o compuestos que puedan suministrar iones de antimonio. De éstos, se prefiere un compuesto de borato. El agente reticulador utilizado se incluye en el fluido de tratamiento en una cantidad entre 50 mg/L y 5.000 mg/L de reticulador activo.

10 El fluido de fracturación también incluye un material apuntalador el cual puede ser una resina recubierta o arena no recubierta, bauxita sinterizada, materiales cerámicos, perlas de vidrio y similares. El material apuntalador se incluye en el fluido de fracturación en una cantidad entre 0,454 Kg y 10,9 Kg de material apuntalador por m³ del fluido de tratamiento.

15 El fluido de tratamiento o de fracturación también puede incluir un compuesto de ajuste de pH, para elevar el pH del fluido. El compuesto de ajuste de pH puede seleccionarse de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, ácido fórmico, ácido fumárico, ácido acético, anhídrido acético, ácido clorhídrico y similar. De éstos, se prefiere hidróxido de sodio. El compuesto de ajuste de pH se incluye en el fluido de tratamiento o fracturación en una cantidad entre 0% y 0,3% por peso del agua en el fluido de tratamiento.

20 El fluido de tratamiento o de fracturación también puede incluir un regulador de pH seleccionado del grupo compuesto por carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, diacetato de sodio o potasio, fosfato de sodio o potasio, fosfato monoácido de sodio o potasio, fosfato diácido de sodio o potasio y similares. De éstos, se prefiere carbonato de sodio. El regulador de pH está generalmente presente en el fluido de tratamiento o fracturación en una cantidad entre 0% y 0,3% por peso del agua que haya allí.

Otro componente que puede incluirse en el fluido de tratamiento o de fracturación es un tensioactivo para prevenir la formación de emulsiones entre el fluido de tratamiento o fracturación y los fluidos de la formación subterránea. Ejemplos de tensioactivos que pueden usarse incluyen, más no se limitan a alquil sulfonatos, alquil arilo sulfonatos, incluidos alquilo bencilo sulfonatos tales como sales de ácido dodecibenceno sulfónico, cloruro de alquil trimetilamonio, alcoholes alquil etoxilados ramificados, mezclas de resina de fenol-formaldehído no iónico, cocobetainas, sulfosuccinato de dioctil sodio, imidazolinas, sulfatos alfa olefina, alcoholes alquil etoxilados lineales, cloruro de trialquil bencilamonio y similares. De éstos, se prefieren sales de ácidos dodecibenceno sulfónico. El tensioactivo se incluye en el fluido de tratamiento o fracturación en una cantidad entre 0% y 0,1% por peso del agua que haya allí.

Aún otro componente que puede incluirse en el fluido de tratamiento o de fracturación es un estabilizador de arcilla. Ejemplos de estabilizadores de arcilla incluyen, más no se limitan a cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de tetrametil amonio y similares. De éstos, se prefieren cloruro de potasio y cloruro de tetrametil amonio. Cuando se usa, el estabilizador de arcilla se incluye en el concentrado en una cantidad entre 0,5% y 10% por peso del agua que haya allí.

Aún otro componente que puede incluirse en el fluido de tratamiento o fluido de fracturación es un agente de control de pérdida de fluido como por ejemplo harina de sílice, almidones, ceras y resinas. El agente de control de pérdida de fluido se incluye en el fluido de tratamiento en una cantidad entre aproximadamente 0% y 1% por peso del agua que haya allí.

Un componente final que usualmente se incluye en el fluido de tratamiento o fluido de fracturación es un separador o desreticulador para hacer que el fluido se revierta rápidamente en un fluido delgado. Ejemplos de separadores o desreticuladores indicados incluyen, más no se limitan a un separador o

desreticulador retardado que pueda reducir el pH del fluido de tratamiento para hacer que el reticulado del polímero se revierta. Ejemplos de separadores o desreticuladores retardados que pueden utilizarse incluye, más no se limitan a varias lactonas, ésteres, ácidos encapsulados, compuestos generadores de ácido lentamente solubles, oxidizantes que producen ácidos en reacción con agua, metales reactivos en agua como aluminio, litio y magnesio y similares. De éstos, se prefieren los ésteres. Alternativamente, cualquiera de los separadores convencionales empleados con reticuladores de iones metálicos se pueden usar, como por ejemplo, clorito de sodio, bromato de sodio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, persulfato de sodio encapsulado, persulfato de potasio o persulfato de amonio y similares, así como peróxido de magnesio. Separadores de enzimas que pueden emplearse incluyen amilasas alfa y beta, amiloglucosidasa, invertasa, maltasa, celulasa y hemicelulasa. El separador o desreticulador se incluye en el fluido de tratamiento o fracturación en una cantidad entre 0% y 1% por peso de agua que haya allí.

Los fluidos de tratamiento de formación subterránea de la presente invención también pueden incluir sustancialmente cualquiera de los agentes de espuma conocidos convencionalmente que no reaccionen adversamente con los constituyentes del fluido, de modo que un compuesto gaseoso tal como nitrógeno, aire, dióxido de carbono u otro compuesto de gasificación pueda combinarse con el fluido para formar una espuma para ser introducida en la formación subterránea. El compuesto gaseoso puede mezclarse con el fluido en una cantidad entre 5% a más de 90% para formar un fluido de tratamiento espumoso para uso en la estimulación de una formación subterránea. Cuando produce la espuma, el fluido de la presente invención provee los mismos beneficios que se encuentran en el uso de otros fluidos de tratamiento espumosos. El fluido espumoso resulta en que se introduce menos polímero en la formación, puede proveer control mejorado de pérdida de fluido y puede proveer un gas auxiliar (o de ayuda) cuando se retire el fluido de tratamiento de la perforación del pozo al término del tratamiento.

29
35
111 225

A continuación se presentan los siguientes ejemplos con el fin de ilustrar más aún los concentrados de fluidos para el tratamiento de formaciones subterráneas, fluidos de tratamiento y métodos de esta invención.

Ejemplo 1

5 La capacidad del polímero despolimerizado de la presente invención de proveer control de pérdida de fluido estático a un fluido de tratamiento introducido en una formación subterránea simulada y la permeabilidad recuperada posterior al tratamiento en comparación con fluidos de tratamiento convencionales se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se preparan núcleos de

10 material sintético que comprende una cerámica con una permeabilidad de 5 micrones en largos de aproximadamente 3,5 a 4 cm. Los núcleos tienen un diámetro aproximado de 2,37 cm. Los núcleos son saturados al vacío en salmuera API filtrada. Los núcleos individuales son luego montados en un dispositivo de camisa Hassler tal como se ilustra en la Figura 1. La dirección de

15 flujo de izquierda a derecha se designa como la dirección de producción y de derecha a izquierda se designa como la dirección de tratamiento para estimular las direcciones relativas de movimiento en el tratamiento de una formación subterránea real. Se instala un espaciador hueco adyacente al núcleo para que actúe como cavidad de perforación. La presión de sobrecarga en la camisa

20 Hassler es administrada para mantener presión diferencial de la presión de tratamiento que esté siendo utilizada. El núcleo es calentado y luego se mantiene durante toda la prueba a una temperatura de 52°C. Luego el núcleo es lavado con 25 ml de salmuera API filtrada en la dirección de producción. La permeabilidad inicial a la salmuera API se determina luego en la dirección de producción

25 mediante flujo con una presión diferencial de 138 Kpa. Las tasas son medidas cada 25 ml de producción para determinar la permeabilidad inicial. El fluido que se vaya a probar es luego introducido en un reservorio en comunicación con las líneas de flujo de la dirección del tratamiento. Se pone una presión diferencial alta

de aproximadamente 1380 Kpa a través del núcleo, en la dirección del tratamiento a medida que el fluido de tratamiento fluye en el núcleo. La presión diferencial se anota en la siguiente tabla para cada prueba. El volumen de fluido de pérdida de esfuerzo y todos los volúmenes de producción se recolectaron en intervalos de tiempo suficientes para determinar la pérdida de fluido. Una vez se completa la fase de pérdida de fluido de la prueba, se mide la permeabilidad de retorno o recuperación inyectando 500 ml de salmuera API en el núcleo en dirección de la producción. No se intenta exprimir ni remover químicamente la torta de filtro creada del fluido de prueba de la cara del núcleo. La permeabilidad recuperada se determina luego de los datos de flujo recopilados. La Tabla I muestra la permeabilidad recuperada. Cada fluido individual probado es preparado de los polímeros identificados en la Tabla mediante hidratación por tiempo suficiente para formar un polímero completamente hidratado y luego, si está presente, un reticulador que comprende una fuente de borato, es mezclado con el fluido en la cantidad indicada.

224

TABLA I

Pruebas de Pérdida de Fluido Estático y de Permeabilidad Recuperada

No. de prueba	Polímero	Concentración polímero Kg/m ³	pH	Concentración enlazador cruzado mg/L	Pérdida de fluido		% Permeabilidad recuperada
					Calc. Esfuerzo	Cw	
1	Guar	4,98 Kg/m ³	ND	0	-134	7,416x10 ⁻⁴	50,6
2	Guar	4,98 Kg/m ³	8,4	115	6,6x10 ⁻²	2,754x10 ⁻⁴	79,6
3	Hidroxipropilguar	4,98 Kg/m ³	8,2	315	2,69x10 ⁻²	4,722x10 ⁻⁴	86,9
4	Hidroxipropilguar	4,98 Kg/m ³	8,4	315	1,8x10 ⁻³	7,87x10 ⁻⁵	89,8
5	HPG despolimerizado	4,98 Kg/m ³	9	105	9,45x10 ⁻³	3,148x10 ⁻⁴	92,95
6	HPG despolimerizado	4,98 Kg/m ³	9	315	1,96x10 ⁻³	2,791x10 ⁻⁴	96,3

224

Los anteriores datos ilustran claramente que para pérdida de fluido similar, en comparación con fluidos de tratamiento convencionales, el uso del polímero despolimerizado de la presente invención resulta en permeabilidad recuperada mejorada de la formación.

5

Ejemplo 2

Con el fin de evaluar el desempeño de los diversos fluidos, se hacen pruebas dinámicas de pérdida de fluido usando el polímero despolimerizado de la presente invención en comparación con los fluidos de tratamiento convencionales de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se preparan muestras de núcleo para que se ajusten en una célula modificada API de flujo lineal. Cada muestra tiene un área de 64,5 cm². Se separan dos segmentos de núcleo dejando un espacio de 0,762 cm para dejar que el fluido pase a través de la célula para las condiciones de prueba dinámica. Luego se prepara el fluido de prueba incluida la adición de cualquier agente reticulador. El fluido de prueba es bombeado a través de 103,6m de una tubería de acero de 0,492 cm de diámetro para proveer preacondicionamiento y un corte promedio al fluido de prueba. La tasa de corte en el fluido es de aproximadamente 1.800 seg⁻¹. El fluido es luego introducido en una sección de tubería de 1,574 cm de diámetro inmersa en un baño caliente para estimular la tasa de corte más baja de un fluido en una fractura. La tasa de corte es de aproximadamente 50 seg⁻¹. El fluido es calentado a una temperatura de prueba de aproximadamente 82°C a medida que pasa a través de la tubería. El fluido de prueba es luego introducido en la celda de flujo donde tiene lugar la pérdida de fluido dinámica. Se usa una fuerza de presión diferencial de 6895 Kpa para dirigir el fluido a través de los núcleos. Luego se continúa la prueba durante 60 minutos para permitir la determinación de los coeficientes de pérdida de fluido con base en los volúmenes de fluido recolectados. La Tabla II siguiente muestra los resultados. Para la muestra 1, los fluidos de prueba comprendieron una concentración de 0,4882m³ de concentrado de fluido de tratamiento de polímero despolimerizado y agua corriente que contiene 2% KCl por 3,785 m³ de fluido el cual fue sometido a reticulado con una fuente de borato a un pH de

- aproximadamente 10,1. Para la muestra 2, el fluido comprendió guar hidratado en agua corriente con $0,00757 \text{ m}^3$ por $3,785 \text{ m}^3$ de fluido de una solución de cloruro de tetrametil amonio al 50% y un separador que comprendía $0,1133 \text{ Kg}$ de persulfato de sodio y $,1133 \text{ Kg}$ de persulfato de sodio encapsulado por $3,785 \text{ m}^3$ de fluido el cual fue sometido a reticulado con una fuente de borato a un pH por encima de 9,5. Para la muestra 3, el fluido comprendió guar hidratado en agua corriente con $0,00757 \text{ m}^3$ por $3,785 \text{ m}^3$ de fluido de una solución de cloruro de tetrametil amonio al 50% y un separador que comprendía $0,0567 \text{ m}^3$ por $3,785 \text{ m}^3$ de fluido de una solución de clorito de sodio y $0,0114 \text{ m}^3$ por $3,785 \text{ m}^3$ de fluido de una solución de ácido de cobre etilendiaminotetraacético la cual fue sometida a reticulado con una fuente de borato a un pH por encima de 9,5.

227

TABLA II

Coeficientes de Pérdida de fluido dinámica con galletas de núcleo de arenisca de Ohio (0,1 a 0,3 md)

Muestra	Polímero	Concentración de polímero % por peso	Separador	$C_w \text{ m/5}^{0,5}$	Esfuerzo m^3/m^2
1	HPG despolimerizado	1,49	Ninguno	$7,39 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-4}$
2	Guar	0,3	Persulfato	$1,29 \times 10^{-4}$	0
3	Guar	0,3	Cloruro de sodio activado	$1,40 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-4}$

Los resultados ilustran que la presente invención provee un fluido de tratamiento con una pérdida de fluido dinámica más baja que los fluidos de tratamiento convencionales.

Ejemplo 3

5 Con el fin de determinar la conductividad de un paquete apuntalador, se usó la siguiente prueba para estimular producción a través de un paquete apuntalador para determinar la conductividad de la fractura. Se abrió la celda de prueba de cada prueba en el Ejemplo 2 y el espacio entre los dos segmentos del núcleo se rellenoó con material apuntalador de arena de Ottawa de malla 20/40 a una
10 concentración específica de Kg/m². Luego se cerró la célula de prueba y se colocó en una prensa donde se pudiera aplicar tensión de cierre y se pueda estimular temperatura del reservorio calentando la celda a 82°C. La conductividad del paquete apuntalador luego se midió durante un periodo de al menos 48 horas hasta que se obtuvo un valor estable haciendo fluir agua a través del núcleo y del
15 paquete apuntalador dentro de la celda de prueba. La Tabla III siguiente muestra los resultados de las pruebas. Las muestras se comparan con una determinación de línea de base determinada colocando material apuntalador entre dos segmentos de núcleo con la concentración de material apuntalador designada sin que ningún fluido de fracturación haya pasado a través del núcleo.

229 34 22

TABLA III

Valores de conductividad del Paquete apuntalador

Muestra	Concentración mat. apuntalador Kg/m ²	Esfuerzo de cierre kPa	Conductividad md-m	Porcentaje de línea de base %
1	9,76	13790	836	65
		27580	519	74
		41370	165	62
2	9,76	13790	205	16
		27580	119	17
		41370	64	24
3	9,76	13790	770	60
		27580	308	44
		41370	149	56

Los resultados ilustran que el fluido de tratamiento de la presente invención alcanza una conductividad superior del paquete apuntalador en comparación con los fluidos de tratamiento convencionales sin necesidad de usar ningún separador en el fluido de tratamiento.

Ejemplo 4

Con el fin de evaluar el desempeño del fluido de tratamiento de la presente invención en un trabajo de campo real, se trataron dos pozos de acuerdo con los métodos de la presente invención. Cada uno de los pozos en la formación Cottage Grove tenía una profundidad aproximada de 2438,4m y una temperatura de fondo de pozo de aproximadamente 68°C. Se hizo un tratamiento con un separador adicionado en el fluido de tratamiento y se hizo otro tratamiento sin ningún separador adicional. En el primer trabajo, se prepararon 19,9m³ de concentrado de fluido de tratamiento con un hidroxipropilgumar despolimerizado el

33
230
230

cual se utilizó para preparar $11,4\text{m}^3$ de gel lineal la cual se usó para hacer un tratamiento de minifractura en el pozo y $113,4\text{m}^3$ de fluido reticulado el cual se usó para realizar el tratamiento principal y colocar el material apuntalador. El fluido incluía hidróxido de sodio en una cantidad suficiente para elevar el pH del fluido a aproximadamente 12,1 y un reticulador de borato para el reticulado del polímero despolimerizado. Se varió el voltaje constante del material apuntalador de una concentración de entre 0,453 Kg a $2,27\text{ Kg/m}^3$ para un total de cantidad inyectada de 22680 Kg. Un separador convencional que comprendía persulfato de amonio encapsulado se mezcló con el fluido gelificado reticulado en una cantidad de entre 0,907 a 1,814 Kg por $3,79\text{m}^3$ de fluido. El tratamiento se hizo a una tasa promedio de aproximadamente $2,067\text{m}^3$ por minuto y se colocó con éxito la cantidad total de material apuntalador.

La producción de petróleo durante los dos meses siguientes al tratamiento sobrepasó la producción de pre-tratamiento por encima de 200%.

El segundo trabajo utilizó el mismo polímero despolimerizado. Se usaron aproximadamente $17,5\text{m}^3$ de concentrado de fluido de tratamiento para preparar $113,6\text{m}^3$ de fluido reticulado que se usa para hacer un tratamiento de fracturación en el pozo. El fluido incluía hidróxido de sodio en una cantidad suficiente para ajustar el pH a un nivel de aproximadamente 12,1 y un reticulador de borato para el reticulado del polímero despolimerizado. Se varió el voltaje constante del material apuntalador de una concentración de entre 453 Kg a $2,27\text{ Kg/m}^3$ de fluido. El fluido no incluía ningún separador.

La producción de petróleo durante los dos meses posteriores al tratamiento sobrepasó la producción de pre-tratamiento por encima de 100%.

Por lo anterior, la presente invención está bien adaptada para alcanzar los objetos y ventajas mencionados así como los inherentes a los mismos. Las

35
232
3A

REIVINDICACIONES:

1.- Un concentrado de fluido de tratamiento de formación subterránea caracterizado porque comprende:

5 a)- agua seleccionada del grupo compuesto por agua dulce, agua salada no saturada y agua salada saturada, y

10 b)- un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado que tiene un índice de polidispersidad de entre 1 a 12 y es un polímero derivado de guar despolimerizado seleccionado del grupo compuesto por hidroxipropilguar, carboximetilhidroxipropilguar, carboximetilguar, hidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa injertada, carboximetil celulosa y carboximetilhidroxietil celulosa.

15 c)- un compuesto de ajuste de pH, seleccionado del grupo compuesto por hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, ácido fumárico, ácido fórmico, ácido acético, anhídrido acético y ácido clorhídrico.

20 d)- un regulador de pH seleccionado del grupo compuesto por carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, diacetato de sodio, diacetato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, fosfato diácido de sodio y fosfato diácido de potasio.

2.- El concentrado de la reivindicación 1, en el cual dicho polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado es hidroxipropilguar despolimerizado

38
233
38
236

- 3.- El concentrado de la reivindicación 1 en el cual dicho polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado está presente en dicho concentrado en una cantidad mayor que 6% por peso de dicha agua en el concentrado.
- 5 4.- El concentrado de la reivindicación 1, en el cual dicho polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado está presente en dicho concentrado en una cantidad entre 6% y 30% por peso de dicho concentrado.
- 10 5.- El concentrado de la reivindicación 1 en el cual dicho polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado está presente en dicho concentrado en una cantidad entre 6% y 20% por peso de dicho concentrado.
- 6.- El concentrado de la reivindicación 1 en el cual dicho compuesto de ajuste de pH es hidróxido de sodio.
- 15 7.- El concentrado de la reivindicación 1 en el cual dicho compuesto de ajuste de pH está presente en dicho concentrado en una cantidad entre 0% y 0,3% por peso de dicha agua en el concentrado.
- 8.- El concentrado de la reivindicación 1, en el cual dicho regulador de pH es carbonato de sodio.
- 20 9.- El concentrado de la reivindicación 1 en el cual dicho regulador de pH está presente en dicho concentrado en una cantidad entre 0,5% y 10% por peso de dicha agua en el concentrado.
- 10.- El concentrado de la reivindicación 1, que además comprende un tensioactivo para prevenir la formación de emulsiones entre el fluido de

37
234
39
237

tratamiento que se forma con dicho concentrado y los fluidos de formación subterránea, seleccionado del grupo compuesto por alquil sulfonatos, alquil arilo sulfonatos, incluidos alquilo bencilo sulfonatos tales como sales de ácido dodecilbenceno sulfónico, cloruro de alquil trimetilamonio, alcoholes alquil etoxilados ramificados, mezclas de resina de fenol-formaldehído no iónico, cocobetainas, sulfosuccinato de dioctil sodio, imidazolinas, sulfatos alfa olefina, alcoholes alquil etoxilados lineales, cloruro de trialquil bencilamonio

5

11.- El concentrado de la reivindicación 10, en el cual dicho tensioactivo es una sal de ácido dodecilbenceno sulfónico.

10

12.- El concentrado de la reivindicación 10, en el cual dicho tensioactivo está presente en dicho concentrado en una cantidad entre 0,01% y 1% por peso de dicha agua en el concentrado.

13.- El concentrado de la reivindicación 1, que además comprende un estabilizador de arcilla seleccionado del grupo compuesto por cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio, cloruro de tetrametil amonio y estabilizadores de arcilla temporales.

15

14.- El concentrado de la reivindicación 18, en el cual dicho estabilizador de arcilla es cloruro de potasio.

20

15.- El concentrado de la reivindicación 14, en el cual dicho estabilizador de arcilla está presente en dicho concentrado en una cantidad entre 2% y 20% por peso de dicha agua en el concentrado.

16.- Un fluido de tratamiento de una formación subterránea caracterizado porque comprende:

a).- agua seleccionada del grupo compuesto por agua dulce, agua salada no saturada y agua salada saturada, y

b).- un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado que tiene un índice de polidispersidad de entre 1 a 12 y es un polímero derivado de guar despolimerizado seleccionado del grupo compuesto por hidroxipropilguar, carboximetilhidroxipropilguar, carboximetilguar, hidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa injertada, carboximetil celulosa y carboximetilhidroxietil celulosa.

c).- un compuesto de ajuste de pH, seleccionado del grupo compuesto por hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, ácido fumárico, ácido fórmico, ácido acético, anhídrido acético y ácido clorhídrico.

d).- un regulador de pH seleccionado del grupo compuesto por carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, diacetato de sodio, diacetato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, fosfato diácido de sodio y fosfato diácido de potasio, y

e).- un agente de reticulación para el reticulado de dicho polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado en el cual dicho agente reticulado es seleccionado del grupo consistente de compuestos de boro, compuestos que suministren iones de circonio IV, compuestos que suministren iones de titanio IV, compuestos de aluminio y compuestos que suministren iones de antimonio.

17.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, en el cual dicho agente reticulado es un compuesto de boro.

39
236 239 41

18.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, en el cual dicho agente reticulado está presente en dicho fluido de tratamiento en una cantidad entre 50 mg/L y 5000 mg/L. ‡

5 19.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 21, que además comprende un material apuntalador seleccionado del grupo compuesto por resina recubierta o arena no recubierta, bauxita sinterizada, materiales de cerámica y perlas de vidrio.

10 20.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, en el cual dicho polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado es hidroxipropilguar sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado.

15 21.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, en el cual dicho polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado está presente en dicho fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,2% y 5% por peso de dicha agua en el fluido.

22.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, en el cual dicho agente reticulado es un compuesto de boro.

20 23.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, en el cual dicho agente reticulado está presente en dicho fluido de tratamiento en una cantidad entre 50 mg/L y 5000 mg/L.

24.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, que además comprende un material apuntalador seleccionado del grupo compuesto por resina recubierta o arena no recubierta, bauxita sinterizada, materiales de cerámica y perlas de vidrio.

40
237
42
210

- 25.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 24, en el cual dicho material apuntalador está presente en dicho fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,453 Kg y 10,89 Kg de material apuntalador por m³ de dicho fluido de tratamiento.
- 5 26.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, que además comprende un compuesto aglomerante o de pegajosidad .
- 10 27.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, que además comprende un tensioactivo para prevenir la formación de emulsiones entre el fluido de tratamiento que se forma con dicho concentrado y los fluidos de formación subterránea, seleccionado del grupo compuesto por alquil sulfonatos, alquil arilo sulfonatos, incluidos alquilo bencilo sulfonatos tales como sales de ácido dodecilbenceno sulfónico, cloruro de alquil trimetilamonio, alcoholes alquil etoxilados ramificados, mezclas de resina de fenol-formaldehido no iónico, cocobetainas, sulfosuccinato de dioctil sodio, imidazolinas, sulfatos alfa olefina, alcoholes alquil etoxilados lineales, cloruro de trialquil bencilamonio.
- 15 28.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 27, en el cual dicho tensioactivo es una sal de ácido dodecilbenceno sulfónico.
- 20 29.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 26, en el cual dicho tensioactivo está presente en dicho fluido de tratamiento en una cantidad entre 0% y 0,1% por peso de dicha agua en el fluido.
- 25 30.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, que además comprende un estabilizador de arcilla seleccionado del grupo compuesto por cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio, cloruro de tetrametil amonio y estabilizadores de arcilla temporales.

7

31.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 30, en el cual dicho estabilizador de arcilla es cloruro de potasio.

32.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 40, en el cual dicho estabilizador de arcilla está presente en dicho fluido de tratamiento en una cantidad entre 0,5% y 10% por peso de dicha agua en el fluido.

33.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16, que además comprende un agente de control de pérdida de fluido seleccionado del grupo compuesto por harina de sílice, almidones, ceras y resinas.

34.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 33, en el cual dicho agente de control de pérdida de fluido está presente en dicho fluido de tratamiento en una cantidad entre 0% y 1% por peso de dicha agua en el fluido.

35.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16 que además comprende un desreticulador retardado para hacer que dicho fluido de tratamiento se revierta en un fluido delgado seleccionado del grupo compuesto por desreticuladores de lactona, desreticuladores de éster, desreticuladores de ácido encapsulados, desenlazadores generadores de ácido solubles lentamente, oxidizantes que producen ácidos con reacción y metales reactivos a agua.

36.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 35, en el cual dicho desreticulador retardado está presente en dicho fluido en una cantidad entre 0% y 1% por peso de dicha agua en el fluido.

37.- El fluido de tratamiento de la reivindicación 16 que además comprende un separador retardado para hacer que dicho fluido de tratamiento se revierta en un fluido delgado seleccionado del grupo de oxidizante, oxidizantes encapsulados y separadores de enzimas compuestos de persulfato de

43
240
45
243

CONCENTRADOS DE FLUIDOS PARA TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS, FLUIDOS PARA TRATAMIENTO Y MÉTODOS

Resumen de la Descripción

5

La presente invención provee concentrados de fluidos, fluidos de tratamiento y métodos. Los concentrados de fluido de tratamiento se comprenden básicamente de agua y de un polímero sustancialmente despolimerizado, completamente hidratado. Los fluidos de tratamiento que se forman agregando 10 agua a los concentrados de fluidos de tratamiento comprende básicamente de agua, un polímero sustancial despolimerizado y un agente reticulado para el reticulado del polímero despolimerizado hidratado.