

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 28,313
FECHA : ABRIL 11 DE 2006

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 02-015140-00008-0000 Fec: 2006-04-21 13:39:14
Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra: 2 PATENTES Eve 1 REGDEPOSITO
Act 329 OTI INFORMACION Folios: 38

MODIFICACION
~~CONFUSION~~ PATENTE DE INVENCION
~~EN FLUIDO DE HIDROCARBUROS~~
GELADOS PARA EL TRATAMIENTO DE
FORMACIONES SUBTERRANEAS

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	37204153	11/04/2006	2,417,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SON: NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

① SOLICITUD DE:

Corrección de Error Material XXX Modificación a una solicitud

② Nombre: **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.**
Dirección: P.O. BOX 1431
SOLICITANTE E-mail:
Domicilio: **DUNCAN, OKLAHOMA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA**

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:

02-015.140

Título:

"COMPOSICIONES Y PREPARACIONES DE UN FLUIDO DE HIDROCARBUROS GELADOS PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRANEAS".

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 sea tenido en cuenta para el estudio de la presente solicitud, las siguientes modificaciones: 1. Nuevo título. 2. Nuevo Capítulo Descriptivo. 3. Nuevo Capítulo 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. 06-28,313 Fecha: 11 de abril de 2.006

⑦ Anexos:

- X Comprobante de pago de la tasa
X Poderes, si fuere el caso. PROTOCOLO No. 18581 de 18 de agosto de 1998
X Certificado de Existencia y Representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas. (MISMO ANTERIOR)

⑧

NOMBRE **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**

FIRMA 

C.C. 17'192.062 de Bogotá T.P. 50.007

213 210

COMPOSICIONES Y PREPARACIONES DE UN FLUIDO DE HIDROCARBUROS GELADOS PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRANEAS

Anterioridades de la Invención

5 1. Campo de la Invención

Esta invención se refiere a fluidos gelados de hidrocarburo líquido y métodos para su uso y preparación.

2. Descripción de la Técnica Anterior

Hasta ahora, los líquidos de hidrocarburo gelados de alta viscosidad han sido utilizados para el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas, por ejemplo, en tratamientos de estimulación de fracturación hidráulica. En este tipo de tratamientos, un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado de alta viscosidad que tenga un material de sostén particulado, por ej: arena, que esté suspendido allí, es bombeado a través de un hoyo en una formación subterránea para simulación a una tasa y presión de modo que se formen una o más fracturas y extiendan en la formación. El material de sostén suspendido es depositado en las fracturas cuando el fluido de fracturación de hidrocarburo gelado se rompe y se regresa a la superficie. El material de sostén sirve para prevenir que las fracturas formadas se cierren, con lo cual permanecen los canales conductores a través de los cuales los fluidos producidos pueden fluir rápidamente al hoyo.

? geles de hidrocarburos líquidos
ESTIMULAR ?

Hasta ahora, las sales metálicas polivalentes de ésteres de ácido ortofosfórico han sido utilizados como agentes de gelación para formar fluidos de fracturación de hidrocarburo líquido gelado de alta viscosidad. Este tipo de fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados tiene incluidos un material de sostén de fracturas y rompedores demorados para hacer que los fluidos de fracturación se rompan en fluidos relativamente delgados, mediante lo cual el material de sostén es depositado en fracturas formadas y se produce el fluido de fracturación. Descripciones de dichos fluidos de fracturación de hidrocarburo

2 214
219
/

líquido gelado de alta viscosidad y métodos para su uso se describen en la Patente U.S. No. 4,622,155 expedida a Harris *et al* el 11 de noviembre de 1986, y en la Patente U.S. No. 5,846,915 expedida a Smith *et al* el 8 de diciembre de 1998. Los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados que describen las anteriores patentes utilizan sales metálicas polivalentes de hierro o aluminio férrico de ésteres de ácido fosfórico como agentes de gelación y rompedores demorados tales como óxido de magnesio quemado duro el cual es lentamente soluble en agua. Deirind

Si bien, los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados de alta viscosidad y métodos han sido utilizados exitosamente para formar fracturas en formaciones subterráneas, se han encontrado problemas como resultado del uso del agente de gelación, es, como la sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfórico. Es decir, en los últimos años, el taponamiento de torres de refinación cuyo petróleo procesado producido de formaciones fracturadas con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados ha causado abandonos costosos no planeados. El material de taponamiento es alto en fósforo y ha sido atribuido a los ésteres de fosfato usados como agentes de gelación. Los ésteres de fosfato contribuyen a fósforo volátil que se condensan en bandejas de la torre de destilación, causando el taponamiento. El fósforo volátil también puede transportarse a las superficies de las torres de destilación causando contaminación de los productos de hidrocarburo producidos. ??
Reducción

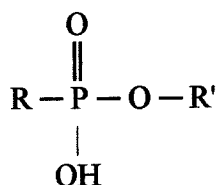
Por ello, se requieren métodos mejorados para usar y preparar hidrocarburos líquidos gelados que cuando se rompan y sean refinados, reduzcan sustancialmente el fósforo volátil en torres de destilación, agentes de gelación mejorados de hidrocarburo líquido y composiciones mejoradas de hidrocarburo líquido gelado. Más específicamente, en la fracturación de formaciones subterráneas productoras de petróleo en áreas donde el fósforo volátil es un problema en refinación, existe la necesidad de reducir la producción de fósforo volátil en las refinación a niveles donde no se requieren las interrupciones no programadas de la refinación que se describen arriba sin comprometer la compatibilidad de CO₂ con los fluidos de fracturación de petróleo gelado que se

usen. Concentraciones de CO₂ tan altas como 40-50% son usadas comúnmente en fluidos de fracturación de petróleo gelado las cuales forman mezclas miscibles con los fluidos. La presencia de CO₂ incrementa la recuperación de fluidos, minimiza la cantidad de fluido de fracturación basado en petróleo que deba recuperarse, y reduce costos en áreas donde CO₂ es menos costoso que el fluido de fracturación basado en petróleo.

Resumen de la Invención

La presente invención provee métodos mejorados para usar, y preparar hidrocarburos líquidos gelados, agentes de gelación mejorados de hidrocarburos líquidos y composiciones mejoradas de hidrocarburos líquidos gelados que cumplan con las anteriores necesidades y superen las deficiencias de la técnica anterior.

Los métodos mejorados de esta invención para fracturar formaciones subterráneas usando hidrocarburos líquidos gelados comprenden básicamente de los siguientes pasos. Se prepara un fluido de fracturación mejorado de hidrocarburo líquido gelado compuesto por un líquido de hidrocarburo, un agente de gelación compuesto por una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico, un material de sostén, agua y una cantidad de un rompedor de gel demorado efectivo para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo gelado. El éster de ácido fosfónico utilizado en el agente de gelación que minimiza el fósforo volátil en torres de destilación de refinerías tiene la fórmula:

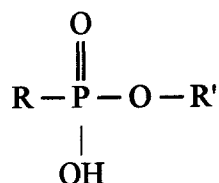


en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Una vez se prepara el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado, la formación subterránea que

4 2/6 6
22
/

vaya a ser fracturada es contactada con el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en la formación subterránea.

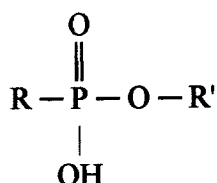
Los métodos mejorados de esta invención para preparar hidrocarburos líquidos gelados consisten básicamente en adicionar un éster de ácido fosfónico de la siguiente fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferiblemente, al menos una cantidad estequiométrica de una fuente metálica polivalente seleccionada de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio a un líquido de hidrocarburo. La fuente metálica polivalente reacciona con el éster de ácido fosfónico para formar una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de lo mismo. Al líquido hidrocarburo también se agregan agua y una cantidad de rompedor de gel demorado efectivo para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado.

hidrocarb
líquido

Los agentes de gelación mejorados de hidrocarburos líquidos están compuestos por una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico; el éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:

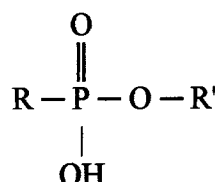


en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5

2/7 7
222hidrocarburo
líquido

Las composiciones mejoradas de hidrocarburo líquido mejorado de esta invención comprenden un líquido de hidrocarburo, un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de éster de ácido fosfónico producida de un éster de ácido fosfónico y una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio; el éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:



¿no existe?

en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, agua y un rompedor de gel demorado presente en una cantidad efectiva para romper la gel formada por el agente de gelación y el líquido de hidrocarburo.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proveer métodos y composiciones mejorados útiles para el tratamiento de formaciones subterráneas, así como en otras aplicaciones similares.

Otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán fácilmente aparentes para la persona versada en la técnica luego de leer la descripción de las siguientes realizaciones preferidas.

218 6 8
225

Descripción de las Realizaciones Preferidas

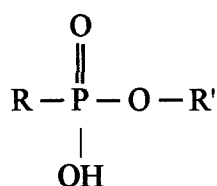
La presente invención provee métodos para el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por brocas con fluidos de hidrocarburo líquido gelado. Por ejemplo, los fluidos de hidrocarburos líquidos gelados se indican para uso en tratamientos de fracturación que se hacen en formaciones subterráneas mediante lo cual se estimula la producción de hidrocarburos de las formaciones subterráneas. Según la presente invención, un fluido de fracturación compuesto por un hidrocarburo líquido gelado o una mezcla de hidrocarburos que contengan un material de sostén y un rompedor de gel demorado es bombeada a través de un pozo dentro de una formación subterránea que vaya a ser estimulada. El fluido de fracturación es bombeado a una tasa y presión de modo que se forme una o más fracturas y se extiendan en la formación subterránea. El material de sostén que es suspendido en el fluido de fracturación es depositado en las fracturas cuando se rompe el gel y regresa a la superficie. El material de sostén queda en las fracturas y sirve para evitar que las fracturas se cierren con lo cual se forman canales conductores a través de los cuales pueden pasar fácilmente los fluidos producidos de la formación subterránea al pozo.

Tal como se menciona arriba, hasta ahora, los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados han sido formados con un agente de gelación compuesto por una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfórico. El éster de ácido fosfórico tiene el problema de que se descompone en las torres de destilación de las refinerías para formar fósforo volátil el cual se condensa en las bandejas de las torres de destilación causando taponamiento. También, el éster de ácido fosfórico puede ser volátil en sí, dependiendo de su peso molecular. Mediante la presente invención, se proveen métodos y composiciones mejorados para fracturar formaciones subterráneas con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados, en donde el agente de gelación empleado es una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico. Al contrario de los ésteres de ácido fosfórico utilizados hasta ahora, los ésteres de ácido fosfónico de la presente invención tienen una

219 7
224 9

estabilidad térmica mucho más alta y por lo tanto, no se descomponen ni desasocian tan fácilmente en las torres de destilación.

Así, los métodos mejorados de fracturación de formaciones subterráneas de la presente invención comprenden básicamente de los siguientes pasos. Se prepara un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado compuesto por un líquido de hidrocarburo, una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico, un material de sostén, agua y una cantidad de un rompedor de gel demorado efectivo para romper el fluido de fracturación del hidrocarburo líquido gelado. El éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Una vez se prepara el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado, la formación subterránea que vaya a ser fracturada es contactada con el fluido de fracturación bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en la formación subterránea.

El líquido de hidrocarburo utilizado para formar el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado puede ser cualquiera de los líquidos de hidrocarburo utilizados previamente, incluidos, más no limitados a: eliminax, kerosén, aceite diésel, aceite de gas (conocido también como condensado de gas), aceite combustible, otros destilados de petróleo y algunas mezclas de crudo. Generalmente se prefieren los fluidos de fracturación de hidrocarburo líquido diseñados específicamente para uso con CO₂. Este tipo de fluido de fracturación de hidrocarburo líquido es vendido en el comercio por Trysol Corporation of Sundre, Alberta, Canada, bajo el nombre de "FRACSOL™".

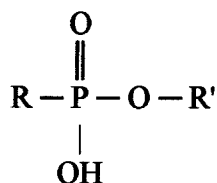
Como ya se dijo, el agente de gelación utilizado para la gelación del líquido de hidrocarburo con lo cual tiene una alta viscosidad suficiente para transportar el material de sostén y producir fracturas en una formación subterránea es una sal

metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico el cual tiene la fórmula que se indica arriba. Preferiblemente, la sal metálica polivalente del éster de ácido fosfónico es producida en el sitio del pozo agregando el éster de ácido fosfónico, y preferiblemente, al menos una cantidad estequiométrica de una sal metálica polivalente (preferiblemente una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio). Además, si el líquido de hidrocarburo no contiene agua o si se le agrega como componente en una solución de enlace cruzado o similar, se agrega agua al líquido de hidrocarburo en una cantidad de por ejemplo, 0,05% o más por peso del líquido de hidrocarburo. La presencia de agua permite que el agua soluble o los rompedores encapsulados se disuelvan o liberen lentamente. Ver por ejemplo, Smith et al. Patente U.S. No. 5,846,915 expedida el 8 de diciembre de 1995, cuyo contenido se incorpora en este contexto por referencia.

Cuando se utilice una sal de hierro férrico, preferiblemente la misma es seleccionada de sulfato férrico o cloruro férrico, prefiriéndose sulfato férrico. Típicamente, la sal de hierro férrico es mezclada con aminas, surfactantes y agua para formar una solución líquida de enlace cruzado. Un ejemplo de solución de enlace cruzado de hierro férrico es la solución "EA-3TM" comercializada por Ethox Chemicals, Inc. of Greenville, South Carolina. Cuando se utiliza un compuesto de aluminio, preferiblemente es seleccionado de cloruro de aluminio o isopropóxido de aluminio, prefiriéndose cloruro de aluminio. El compuesto metálico polivalente utilizado reacciona con el éster de ácido fosfónico para formar el agente de gelación líquido de hidrocarburo de esta invención, el cual gelatiniza el líquido de hidrocarburo. El éster de ácido fosfónico es agregado al líquido de hidrocarburo junto con la fuente metálica polivalente para formar el agente de gelación en el líquido de hidrocarburo en una cantidad en el rango entre 0,1% a 2,5% por peso del líquido de hidrocarburo.

Como se dijo arriba, el éster de ácido fosfónico puede utilizarse para formar el agente de gelación del líquido de hidrocarburo de esta invención tiene la fórmula:

221 H
9
226



5 en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Las técnicas que pueden utilizarse para la preparación de éster de ácido fosfónico útiles según esta invención se describen, por ejemplo en la Patente U.S.A No. 3,798,162 expedida a
10 Dickert Jr. El 19 de marzo de 1974, cuyo contenido se incorpora en este contexto por referencia.

En la técnica son bien conocidos los materiales de sostén que pueden utilizarse en los fluidos de fracturación. Por ejemplo, se pueden utilizar materiales de sostén tales como arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita
15 sinterizada, varios materiales de térmica particulada, perlas de vidrio y similares. El tamaño particular del material de sostén empleado depende de la formación en particular que se vaya a fracturar y otras variables. Generalmente, los tamaños de malla de partícula del material de sostén varían en el rango entre 2 a 200 en escala de tamiz (*U.S. Sieve Series*).

20 Según la presente invención se puede utilizar una variedad de rompedores de gel demorados para hacer que el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado se revierta en un fluido delgado el cual es producido luego de que se formen las fracturas en una formación subterránea. Los rompedores de gel pueden ser materiales que sean lentamente solubles en agua, la cual, como ya se
25 dijo, puede combinarse o estar presente en el líquido del hidrocarburo. La ruptura del gel no ocurre sino hasta que los rompedores lentamente solubles se disuelven en el agua. Ejemplos de dichos rompedores lentamente solubles se describen en la Patente U.S. No. 5,846,915 expedida a Smith et al., el 8 de diciembre de 1998, cuyo contenido se incorpora en este contexto por referencia. Tal como se indica
30 en la Patente No. 5,846,915, se prefiere el óxido de magnesio duro quemado tiene un tamaño de partícula el cual pasa a través de de un tamiz Tyle malla 200. El óxido de magnesio duro quemado y otros rompedores similares no están

presentes inmediatamente para la ruptura del gel debido a su naturaleza lentamente soluble. Otros rompedores, tales como carbonatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino, otros óxidos de metal térreo alcalino, hidróxidos de metal alcalino, aminas, ácidos débiles y similares pueden encapsularse con materiales de encapsulamiento lentamente solubles en agua u otros materiales de encapsulamiento. En la técnica se conoce este tipo de materiales los cuales sirven para demorar la ruptura del líquido de hidrocarburo gelado por un periodo de tiempo requerido. Ejemplos de materiales de encapsulamiento solubles en agua y otros materiales de encapsulamiento similares que se pueden utilizar incluyen, más no se limitan a materiales sólidos porosos tales como sílice precipitado, elastómeros, cloruro de polivinilideno (PVDC), nylon, ceras, poliuretanos, acrílicos hidrolizados parcialmente de enlace cruzado y similares. De los rompedores encapsulados o ~~solubles lentamente~~ arriba mencionados, se prefiere para uso de acuerdo con esta invención, óxido de magnesio duro quemado de Clearwater Inc. de Pittsburgh, Pennsylvania. Cuando se utiliza rompedor alcalino, como óxido de magnesio, el grupo ácido del éster de ácido fosfónico en el agente de gelación es neutralizado, lo cual aumenta inicialmente la viscosidad del líquido hidrocarburo gelado una vez se rompe el gel.

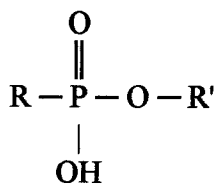
Otro tipo de rompedor que puede utilizarse cuando el agente de gelación es una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico de esta invención, o una sal metálica polivalente de hierro férrico del éster de ácido fosfórico utilizado hasta ahora, es un agente reductor que reduzca hierro férrico a hierro ferroso. Puesto que solo el hierro férrico puede formar un complejo de coordinación viscoso con un éter de ácido fosfónico o un éster de ácido fosfórico, el complejo puede desasociarse reduciendo el hierro férrico a estado ferroso. La disociación hace que se rompa el líquido de hidrocarburo gelado. Ejemplos de agente de reducción que se pueden utilizar incluyen, más no se limitan a cloruro estano, ácido tioglicólico (ácido 2-mercaptoacético), sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, (2-mercaptoetanol), ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionita sódica y sulfito sódico. De éstos, los agentes

de reducción preferidos para uso a una temperatura de aproximadamente 90°C son cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico y dimetilditiocarbamato sódico. El agente reductor más preferido es ácido tioglicólico el cual puede ser retardado por formación de sal o encapsulamiento.

5 Tal como se menciona antes en relación con otros rompedores que pueden utilizarse, el agente reductor también puede retardarse encapsulándolo con un material de encapsulamiento lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento.

10 El rompedor de gel utilizado en un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado que contenga agua de esta invención, está presente generalmente en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del líquido hidrocarburo, más preferiblemente en el rango entre 0,05% a 1%

15 Un método preferido de fracturar una formación subterránea según la presente invención comprende los pasos de: (a) preparar un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado compuesto por un líquido hidrocarburo, una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico; el éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:

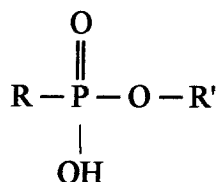


20 en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un material de sostén, 25 agua y una cantidad de rompedor efectivo para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido; y (b) contactar la formación subterránea con el fluido de fracturación de hidrocarburo gelado bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en la formación subterránea.

30 La sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio del éster de ácido fosfónico está presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango entre 0,1% a 2,5% por peso del líquido hidrocarburo en el fluido de fracturación,

más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,2% a 1%. El material de sostén está presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango entre 1 a 14 libras de material de sostén por galón de líquido hidrocarburo en el fluido de fracturación. Como se dijo arriba, se agrega o se contiene agua en el líquido hidrocarburo de modo que el rompedor de gel demorado utilizado se disuelva en el agua. El rompedor de gel demorado está presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del líquido hidrocarburo en el fluido de fracturación, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,05% a 1%

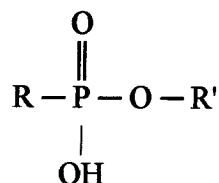
Un método preferido para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelado de esta invención consiste en agregar éster de ácido fosfónico a un líquido hidrocarburo, el éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, al menos una cantidad estequiométrica de una fuente metálica polivalente seleccionada de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio que reaccione con el éster de ácido fosfónico para formar una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio, agua y una cantidad de rompedor de gel demorado efectivo para romper el fluido de fracturación del hidrocarburo gelado.

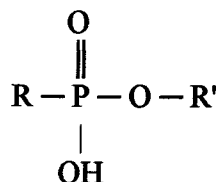
La sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio del éster de ácido fosfónico que se forma en el líquido de hidrocarburo está presente allí en una cantidad en el rango entre 0,1% a 2,5% por peso del líquido de hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,2% a 1%. El rompedor de gel demorado utilizado está presente en el líquido de hidrocarburo en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del líquido del hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,05% a 1%.

Un agente de gelación líquido de hidrocarburo preferido de esta invención comprende una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico; el éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



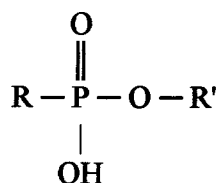
en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Un agente de gelación líquido de hidrocarburo más preferido comprende una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico; el éster tiene la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo metilo.

Una composición preferida de hidrocarburo líquido gelado de esta invención está compuesta por: un líquido de hidrocarburo; un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico producida de un éster de ácido fosfónico y una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio; el éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo metilo, agua y un rompedor de gel demorado presente en una cantidad efectiva para romper el gel formado por el agente de gelación y el líquido de hidrocarburo.

- 5 Tal como se menciona antes, el rompedor de gel demorado puede ser cualquier óxido de metal térreo alcalino incluido óxido de magnesio duro quemado, carbonatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, aminas y ácidos débiles que sean lentamente solubles en agua o encapsulados con un material de encapsulamiento
- 10 lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento. El rompedor de gel demorado también puede ser un agente reductor que reduzca el hierro férrico a hierro ferroso encapsulado con un material de encapsulamiento lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento. El rompedor de gel demorado está presente en el líquido de hidrocarburo gelado en
- 15 una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del líquido de hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,05% a 1%.

- Como lo entenderán las personas versadas en la técnica, el uso de los agentes de gelación mejorados de hidrocarburos líquidos y las composiciones de hidrocarburos líquidos gelados no se limita a formaciones subterráneas. Por
- 20 ejemplo, las composiciones de hidrocarburos líquidos gelados pueden usarse para formar paquetes de gravilla en los pozos, en operaciones de limpieza de tubería y en otras operaciones en las que se utilice un líquido de hidrocarburo gelado que posteriormente se rompa en un fluido delgado.

- Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más aún los métodos y
- 25 composiciones de la presente invención:

Ejemplo 1

Se preparó en el laboratorio un número de monoésteres de ácidos alquilsfónicos así: éster monometil de ácido dodecilsfónico sólido, éster monometil de ácido tetradecilsfónico sólido, éster monometil de ácido

hexadecilfosfónico sólido, éster monometil de ácido octadecilfosfónico sólido, éster monometil de ácido fosfónico C_{20-24} sólido, éster monobutilo de ácido de octadecilfosfónico sólido, éster monometil de ácido octilfosfónico líquido.

En la preparación de los anteriores ésteres se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio. Primero se prepararon ésteres de dimetilo (o dibutilo) de ácido alquilfosfónico cargando un frasco de fondo redondo de tres cuellos de 250 ml con 0,2 mole de 1-alkileno y 0,5 mole de fosfito de dimetilo o dibutilo. Luego el frasco se adaptó con un condensador de reflujo, termómetro, controlador de temperatura, retenedor de septo y purga de nitrógeno. La mezcla se agitó magnéticamente y se calentó a 150°C o el punto de ebullición de 1-alkileno, el que fuera más bajo. Durante 1 hora se agregaron 2,5 ml de peróxido de t-butilo con una jeringa. La mezcla se calentó a 150°C por otras 1,5 horas. El exceso de fosfito de dialquilo se retiró usando destilación al vacío.

El siguiente procedimiento de laboratorio se utilizó en la preparación de monometil (monobutil) ésteres que son líquidos a temperatura ambiente. Es decir, se prepararon monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquilfosfónico usando los dimetil (o dibutil) ésteres de ácido alquilfosfónico de acuerdo con el procedimiento descrito arriba, así: se cargó 0,045 mole de dimetil (o dibutil) éster de ácido alquilfosfónico a un frasco de fondo redondo de 100 ml. Al frasco se agregó una solución de 1,9 gramos (0,048 mole) de hidróxido de sodio en 38 ml de etanol y se le adaptó un condensador de reflujo. La mezcla se agitó magnéticamente y se calentó a reflujo durante 3 horas. Se agregaron 10 ml. de agua y 50 ml de hexano y se agitó la mezcla resultante. Las fases se separaron y se descartó la capa de hexano que contenía el dimetil o (dibutil) éster sin reaccionar. La capa acuosa se lavó 2 veces con 20 porciones de ml. de hexano y se descartó la capa de hexano. A la fase acuosa se agregaron 3,6 ml. de ácido clorhídrico al 38% (0,045 mole) seguidos por 40 ml. de agua. La mezcla se extrajo 3 veces con porciones de 20 ml. de hexano. Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con agua y se secaron en sulfato de magnesio anhidro. El solvente se removió usando un evaporador rotatorio. Los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquilfosfónico producidos fueron líquidos a temperatura ambiente.

También se prepararon monoésteres de ácido alquilfosfónico los cuales son sólidos a temperatura ambiente. Estos fueron los monometil ésteres de ácido alquil fosfónico C12 a C24. Se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio. Se cargó un frasco de fondo redondo de 100 ml con 0,05 mole de dimetil éster de ácido alquilfosfónico y se calentó el frasco para derretir el sólido. Se agregó una solución de 2,5 g (0,063 mole) de hidróxido sódico en 38 ml de metanol y el frasco se adaptó con un condensador de reflujo. La mezcla se agitó magnéticamente y se calentó a reflujo durante 3 horas. El frasco se enfrió y se agregaron 5 ml de ácido clorhídrico al 38% (0,062 mole), seguido por la adición de 125 ml de agua. La suspensión se extrajo en hexano. La solución de hexano se lavó con agua, se secó en sulfato de magnesio anhidro y se concentró en un evaporador rotatorio. Se dejó recristalizar el producto y luego se recogió en un embudo büchner, se lavó con hexano y se secó al aire.

Ejemplo 2

Se obtuvo un monometil éster de ácido octilfosfónico comercial que contenía 55-65% de monometil éster de ácido octilfosfónico, 20-30% de ácido octilfosfónico y 10-20% de dimetil éster de ácido octilfosfónico. 2 ml del monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y 2 ml de un enlazador cruzado de hierro férrico de Clearwater Inc. of Pittsburg, Pennsylvania, bajo el nombre comercial de "HGA-65TM" se agregaron a 200 ml de kerosén. El enlace cruzado inicial se observó luego de 20 segundos de agitación con un agitador aéreo. En gel de enlace cruzado fuerte se observó luego de 1 minuto.

Esta prueba muestra que el éster de ácido fosfónico no tiene que ser puro, es decir, que puede contener porciones del ácido fosfónico y del dialquil éster de ácido fosfónico.

Ejemplo 3

A 200 ml de kerosén se agregaron 2 ml del monometil éster de ácido octilfosfónico comercial descrito en el Ejemplo 2, junto con una composición de enlace cruzado de hierro férrico. La composición de enlace cruzado de hierro

229 19
✓
229
✓

férrico comprendía 240 gramos de agua desionizada, 60 gramos de pentahidrato de sulfato férrico y 33,3 gramos de trietanolamina.

Luego de la mezcla, la reacción de enlace cruzado fue más lenta que la que se observó en el Ejemplo 2, pero luego de 2 a 3 minutos se observó un buen
5 enlace cruzado.

Ejemplo 4

Al aceite diesel (*off road*) No. 2 se le agregó el monometil éster de ácido octilfosfónico descrito en el Ejemplo 2, junto con una composición de enlace cruzado de hierro férrico comercial de Ethox Chemicals, Inc. of Greenville, S.C.
10 vendida bajo el nombre comercial de "EA-3™" (ver Patente U.S. No. 6,149,693 expedida a Geib el 21 de noviembre de 2000). Se prepararon tres mezclas diferentes que tenían las cantidades de los componentes que se indican en la Tabla I siguiente. Luego de la mezcla, cada una de las mezclas se colocó en un viscómetro Modelo 50 a 68°C y se observaron con el tiempo las viscosidades de
15 las mezclas. La siguiente Tabla I muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA I

Viscosidades de aceite diesel gelado usando componentes de agente de gelación comerciales a 68°C

Tiempo minutos	Viscosidad Pa.s x 10 ⁻³ @ 170/seg		
	Mezcla A ¹	Mezcla B ²	Mezcla C ³
30	297	169	197
60	243	172	210
90	218	187	212
120	205	209	204
150	193	217	199
180	184	218	193
210	175	218	188
240	167	217	184
270	158	216	182
300	152	217	-

20 ¹ La mezcla A contenía 6 ml de ITC™ 996" comercial de Albright & Wilson, monometil éster de ácido octilfosfónico por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

230 20
18
235

² La mezcla B contenía 5 ml de ITC™ 996" comercial de Albright & Wilson, monometil éster de ácido octilfosfónico por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

5 ³ La mezcla C contenía 5 ml de ITC™ 996" comercial de Albright & Wilson, monometil éster de ácido octilfosfónico por litro de aceite diesel y 6 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

De la Tabla I se puede observar que el monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y el enlazador cruzado produjeron excelentes viscosidades y un rápido enlace cruzado.

10 Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, salvo que el monometil éster de ácido octilfosfónico se sintetizó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 y la tercera mezcla, es decir, la mezcla F incluía el rompedor de óxido de magnesio. La Tabla II siguiente muestra los resultados de estas pruebas:

15 **TABLA II**

Viscosidades de aceite diesel gelado usando monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado y una composición de enlace cruzado de hierro férrico comercial a 68°C

Tiempo minutos	Viscosidad Pa.s x 10 ⁻³ @ 170/seg		
	Mezcla D ¹	Mezcla E ²	Mezcla F ³
4	299	388	395
30	131	143	85
60	135	146	47
90	140	151	34
120	146	156	25
150	149	160	17
180	-	162	10
210	-	163	-
240	-	164	-

20 ¹ La mezcla D contenía 5 ml de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

25 ² La mezcla E contenía 5 ml de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

³ La mezcla F contenía 5 ml de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel y 1,2 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

21
231
236

De la Tabla II se puede observar que el monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado produjo excelentes geles. Además, la mezcla F que incluía rompedor de gel de óxido de magnesio demostró una mayor viscosidad como resultado de la neutralización del éster de ácido fosfónico por el rompedor
5 de óxido de magnesio que había allí luego de romperse el gel.

Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 salvo que el éster de ácido fosfónico utilizado era monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado. La Tabla III muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA III

Viscosidades de Aceite diesel gelado utilizando monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y composición de enlace cruzado de hierro férrico comercial a 68°C

Tiempo en minutos	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @ 170/seg							
	Mezcla G ¹	Mezcla H ²	Mezcla I ³	Mezcla J ⁴	Mezcla K ⁵	Mezcla L ⁶	Mezcla M ⁷	Mezcla N ⁸
3,5	36	121	70	162	107	179	235	292
30	145	199	190	183	165	177	175	186
60	171	176	169	195	166	187	172	181
90	177	186	169	208	167	192	173	177
120	187	197	175	213	169	194	174	172
150	189	203	179	218	175	200	178	176
180	191	209	189	221	181	202	178	174
195	193	209	190	222	181	203	181	174

¹ La Mezcla G contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 4,0 ml de composición de enlazador de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

² La Mezcla H contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5,0 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

³ La Mezcla I contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5,5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁴ La Mezcla J contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6,0 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁵ La Mezcla K contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6,5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁶ La Mezcla L contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 7,0 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁷ La Mezcla M contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 9,0 ml de composición de enlazador de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁸ La Mezcla N contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 11,0 ml de composición de enlazador de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

20
22

De la Tabla III se puede observar que monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y el enlazador cruzado de hierro férrico utilizado forman excelentes geles en aceite diesel a 68°C.

Ejemplo 7

- 5 Se repitió el procedimiento de prueba del Ejemplo 4, excepto que se utilizó monometil éster de ácido octadecilfosfónico; la temperatura del aceite diese se aumentó con el tiempo y dos de las cuatro mezclas geladas probadas contenían un rompedor de óxido de magnesio. La Tabla IV siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

234

TABLA IV

**Viscosidades de Aceite diesel gelado utilizando
Monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado y
Composición de enlace cruzado de hierro férrico comercial a varias temperaturas**

Tiempo en minutos	Mezcla O ¹		Mezcla P ²		Mezcla Q ³		Mezcla R ⁴	
	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg
0	33	236	32	165	26	210	27	260
30	66	243	66	200	67	245	55	295
60	67	247	68	220	68	250	88	320
90	67	247	68	222	68	253	117	355
120	67	247	68	227	68	255	141	375
150	86	254	85	265	86	280	145	390
180	132	44	129	60	131	45	152	310
210	145	37	145	42	145	35	162	150
240	146	36	146	42	146	32	173	27
270	-	-	-	-	-	-	174	16
300	-	-	-	-	-	-	183	15
330	-	-	-	-	-	-	193	14

¹ La Mezcla O contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

² La Mezcla P contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel y 0,24 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

³ La Mezcla Q contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁴ La Mezcla R contenía 0,04 M (14 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 12 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel y 0,48 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

22/10/13

Como se puede ver de la Tabla IV, el monometil éster de ácido octadecilfosfonico sintetizado y el enlazador cruzado de hierro férrico forman geles excelentes en aceite diesel en un amplio rango de temperatura. Además, el rompedor de óxido de magnesio neutralizó el éster de +ácido el cual aumentó con la viscosidad que se obtuvo a través de un amplio rango de temperaturas.

Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento de prueba del Ejemplo 4, excepto que se utilizó un reómetro Tempco Rheo-15 para medir viscosidades aparentes a varias temperaturas con fluidos que contenían 40% por volumen de CO₂. Una de las mezclas de prueba se formó con fluido de hidrocarburo *Off road diesel #2* y otra mezcla de prueba incluía óxido de magnesio. La Tabla V siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA V

Viscosidades de diesel gelado utilizando
Componentes de agente de gelación comercial
Y 40% por volumen de dióxido de carbono a varias temperaturas

Tiempo Minutos	Mezcla S ¹		Mezcla T ²		Mezcla U ³	
	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg
0	10	120	7	120	7	100
10	66	155	52	195	60	295
20	85	115	66	205	63	330
30	85	95	68	195	66	340
40	85	85	71	190	68	345
50	85	85	74	175	71	350
60	85	85	77	165	72	350
70	-	-	82	145	74	340
80	-	-	85	130	77	335
90	-	-	88	110	79	320
100	-	-	91	90	85	315
110	-	-	93	80	88	300
120	-	-	96	65	90	285
130	-	-	99	45	91	265
140	-	-	102	35	93	240
150	-	-	104	20	96	210

¹ La Mezcla S contenía 5 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel # 2* que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel # 2* que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

² La Mezcla T contenía 7 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de aceite diesel que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 7 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de aceite diesel que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

³ La Mezcla U contenía 7 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel # 2* que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel # 2* que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 0,240 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de diesel que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

De la Tabla V se puede observar que se formaron geles excelentes aunque los geles contenían 40% por volumen de dióxido de carbono. También se obtuvo un aumento en viscosidad cuando el gel incluyó únicamente rompedor de óxido de magnesio suficiente para neutralizar parcialmente el monometil éster de ácido fosfónico.

Ejemplo 9

Se agregaron varios ésteres de ácido fosfónico sintetizado en varias cantidades a aceite diesel o kerosén, junto con varias cantidades de composiciones de enlazador cruzado de hierro férrico ETHOX "EA-3TM" y se observaron los geles resultantes. La Tabla VI siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

238

TABLA VI
Observaciones de varios geles
Formados con monometil ésteres de ácido alquilfosfónico
Y enlazadores cruzados comerciales

Líquido hidrocarburo utilizado	Éster	Cantidad de éster en líquido de hidrocarburo	Enlazador cruzado	Cantidad enlazador cruzado, ml/L de líquido de hidrocarburo	Observaciones
Gasel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	2,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	2	Gel elástico débil
Gasel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	33,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	3	Gel espuma fina débil
Gasel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	5,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	5	Gel espuma fina fuerte
Gasel off road	Monometil éster de ácido decilfosfónico	5,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	10	Gel elástico débil
Gasel off road	Monometil éster de ácido decilfosfónico	10,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	5	Gel espuma fina
Kerosén	Monometil éster de ácido hexadecilfosfónico	9,9 g/L	Ethox "EA-3 TM "	10	Gel espuma firma muy fuerte
Kerosén	Monometil éster de ácido octadecilfosfónico	8,0 g/L	Ethox "EA-3 TM "	6	Gel espuma fina muy fuerte
Kerosén	Monometil éster de ácido octadecilfosfónico ¹	10,0 ml/L	Compuesto de aluminio ²	0,8	Gel espuma fina bueno

por Albert & Wilson "ITC-966"

Enlazador cruzado de aluminio de Halliburton Energy Services, Inc. of Duncan, Oklahoma

238

Ejemplo 10

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, excepto que el rompedor de óxido de magnesio se incluyó en las tres mezclas probadas.

- 5 Además, uno de los geles se produjo utilizando un líquido hidrocarburo comercial de Trisol Corp. Of Sundre, Alberta, Canadá bajo el nombre de "FRASCOL™" al que se le adiciono 40% por volumen total de dióxido de carbono. La Tabla VII siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA VII

Tiempos de ruptura de varios geles con óxido de magnesio

Tiempo Minutos	Mezcla V ¹		Mezcla W ²		Mezcla X ³	
	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @170/seg
5	31	366	33	375	39	370
10	46	365	48	307	68	365
15	54	365	55	240	85	360
20	59	364	58	173	85	200
25	62	363	61	105	85	70
30	64	360	62	83	85	30
35	65	357	64	76	85	15
40	66	353	65	67	85	13
45	67	335	65	62	85	10
50	67	318	66	56	85	9
55	67	302	66	51	85	5
60	68	293	66	47	85	2
90	68	185	66	34	-	-
120	68	97	67	25	-	-
150	68	74	67	17	-	-
180	68	67	67	11	-	-
210	68	60	-	-	-	-
240	68	54	-	-	-	-
270	68	47	-	-	-	-
300	68	35	-	-	-	-
330	68	25	-	-	-	-
360	68	18	-	-	-	-
390	68	14	-	-	-	-
420	68	12	-	-	-	-

¹ La Mezcla V contenía 5 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel*, 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel* y 2,4 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel *off-road*. El aceite diesel *off-road* contenía agua.

² La Mezcla W contenía 5 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel*, 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel* y 1,2 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel *off-road*. El aceite diesel *off-road* contenía agua.

³ La Mezcla X contenía 7 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de líquido hidrocarburo "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de líquido hidrocarburo "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono y 1,1 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de líquido hidrocarburo "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono. La mezcla X también contenía agua.

De la Tabla VII se puede observar que se obtuvieron rompedores progresivos completos con la presencia de óxido de magnesio. El éster de ácido fosfónico sintetizado requirió considerablemente menos rompedor y aún demostró una tasa de ruptura más rápida que el éster de ácido fosfónico comercial. El gel contenía 60% por volumen de líquido hidrocarburo "FRACSOL™" y 40% por volumen de dióxido de carbono y también alcanzó una ruptura progresiva y completa como resultado de la presencia del óxido de magnesio.

Ejemplo 11

Se prepararon muestras de prueba de líquido de hidrocarburo gelado combinando 0,02M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3™" por un litro de aceite diesel *off-road*. A las muestras de prueba se agregaron varios agentes de reducción para reducir hierro férrico en hierro ferroso y con ello, romper los geles. En seguida se midieron las viscosidades de las muestras de la prueba para determinar la efectividad de los agentes de reducción en la ruptura de los geles. La Tabla VIII siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA VIII

**Tiempos de ruptura de gel de aceite diesel¹
que contenía varios agentes de reducción @ 90°C**

Agente de reducción utilizado	Viscosidad, Pa.s x 10 ⁻³ @ 170/seg a la vez				
	0	2 horas	21 horas	45 horas	242 horas
Blanco – Ningún agente reductor	60	66	66	66	66
Dihidrato de cloruro estano	7	3	-	-	-
Sodio de ácido trioglicólico	45	3	-	-	-
Sodio de dietildiocarbamato	141	18	3	-	-
Sulfato de hidrazina de dimetildiocarbamato	123	42	30	3	-
Clorhidrato de hidroxilamina	45	96	57	33	3
	75	69	15	3	-

¹ Se agregó 0,02 M (0,64%/peso) de monometil éster de ácido hexadecil fosfónico por litro de aceite diesel *off road*, 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3™" por litro de aceite diesel *off-road* y 0,01M de agente reductor por litro de aceite diesel *off-road*. [0,1 molar para dihidrato de cloruro estano = 22,56 g/L; 0,1M para ácido tioglicólico (ácido mercaptoacético) = 9,21 g/L; 0,1 M para dietildiocarbamato sódico = 22,53 g/L; 0,1 M para dimetildiocarbamato sódico = 14,32 g/L; 0,1 m de clorhidrato de hidroxilamina = 6,95 g/L]. los geles de aceite diesel *off-road* contenían agua

De la Tabla VIII se puede observar que los agentes reductores que comprendían cloruro estanoso, ácido tioglicólico dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico y sulfato de hidracina pueden ser utilizados como rompedores eficientes de agente reductor para los geles de hidrocarburo de esta invención, a 90°C.

Se evaluaron otros agentes reductores pero se encontraron demasiado débiles con geles de fosfonato a 90°C. Sin embargo, debe entenderse que otros agentes reductores podrían ser agentes reductores preferidos a temperaturas más altas donde se requiera una tasa más baja de reacción. Los agentes reductores adicionales incluyen, más no se limitan a hipofosfito sódico, yoduro de potasio, 2-mercaptoetanol (tioglicol), ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionita sódica, sulfito sódico y sales de lo anterior.

Ejemplo 12

Se disolvieron varios monometil ésteres de ácido alquifosfónico en un aceite minera de punto de ebullición alto en cantidades de modo que se formaran soluciones de 0,1 M. Cada una de las soluciones se destiló de acuerdo con ASTM D-86 y se les analizó fósforo a los destilados obtenidos por metodología de Plasma Acoplada Inductivamente (ASTM D-4951). La Tabla IX siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA IX

Fósforo volátil formado de la destilación de monometil ésteres de ácido alquifosfónico en aceite mineral

Éster	Fósforo en destilado, ppm
Monometil éster de ácido octilfosfónico	148
Monometil éster de ácido decilfosfónico	38
Monometil éster de ácido dodecilfosfónico	12
Monometil éster de ácido tetradecilfosfónico	6
Monometil éster de ácido hexadecilfosfónico	5
Monometiléster de ácido octadecilfosfónico	3
Monometil éster de ácido alcanofosfónico C ₂₀₋₂₄	<1

La Tabla IX muestra una clara tendencia en la cual el fósforo volátil producido por los monometil ésteres de ácido alquil-fosfónico es una función de

peso molecular. El monometil éster de ácido tetradecilfosfónico muestra una reducción de 96% en fósforo volátil sobre monometil éster de ácido octilfosfónico. El hecho de que el monometil éster de ácido alquilfosfónico C_{20-24} no tuviera fósforo volátil detectable demuestra que la descomposición debida a hidrólisis ha sido eliminada bajo las condiciones de prueba.

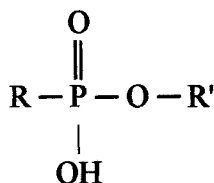
De la Tabla IX es aparente que los monometil ésteres de ácido alquilfosfónico de C14 (tetradecil) o más se prefieren para minimizar los fósforos volátiles. De éstos, el monometil éster de ácido tetradecilfosfónico es el más preferido para reducir el fósforo volátil conservando al mismo tiempo buenas propiedades de solubilidad a temperatura ambiente.

Por ello, la presente invención es idónea para llevar a cabo los objetos y alcanzar los beneficios y ventajas mencionados, así como los que son inherentes a la misma. Si bien las personas versadas en la técnica se pueden hacer varios cambios a los métodos y composiciones, dichos cambios están abarcados dentro del espíritu de esta invención tal como se define por las reivindicaciones adjuntas.

244/ 32 34
219

REIVINDICACIONES:

1. Un agente de gelación líquido de hidrocarburo que comprende una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico; dicho éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



caracterizado en que R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono

2. Un agente de gelación según la reivindicación 1, en donde R es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono y/o R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono.

3. Una composición de fluido de hidrocarburo líquido gelado que comprende:

un líquido de hidrocarburo;

un agente de gelación según la reivindicación 1 ó 2;

agua, y

un rompedor de gel demorado presente en una cantidad efectiva para romper el gel formado por dicho agente de gelación y dicho líquido de hidrocarburo

4. La composición según la reivindicación 3 en donde dicho líquido hidrocarburo es una olefina, kerosén, aceite diesel, fuel oil, destilado de petróleo o crudo.

5. La composición según la reivindicación 3 ó 4, en donde dicha sal de hierro férrico es seleccionada de sulfato férrico o cloruro férrico y dicho compuesto de aluminio es seleccionado de cloruro de aluminio, sulfato de aluminio e isopropóxido de aluminio.

6. Una composición según las reivindicaciones 3, 4 ó 5, en donde dicha sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de dicho éster de ácido

245 25
23
200

fosfónico está presente en dicho líquido hidrocarburo en una cantidad en el rango entre 0,1% a 2,5% por peso de dicho líquido hidrocarburo.

7. Una composición según las reivindicaciones 3, 4, 5 o 6, en donde dicho rompedor de gel demorado es un óxido de metal térreo alcalino, carbonato de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino, acetato de meta alcalino, hidróxido de metal alcalino, una amina o un ácido débil que es lentamente soluble o encapsulado con un material de encapsulamiento lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento.

8. Una composición según la reivindicación 7, en donde dicho rompedor de gel demorado es óxido de magnesio duro quemado, lentamente soluble en agua.

9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en donde dicho rompedor de gel demorado es un agente reductor que reduce hierro férrico en hierro ferroso, preferiblemente encapsulado con un material de encapsulamiento lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento.

10. Una composición según la reivindicación 9, en donde dicho agente reductor es cloruro estanoso, ácido tioglicólico o una sal de lo mismo, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, clorhidrato de hidroxilamina, tioglicol, ácido ascórbico o una sal de lo anterior, tiosulfato sódico o sulfito sódico.

11. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en donde dicho rompedor de gel está presente en dicho líquido hidrocarburo gelado en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso de dicho líquido hidrocarburo.

12. Un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado que comprende un fluido de hidrocarburo líquido gelado según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, y un material de sostén

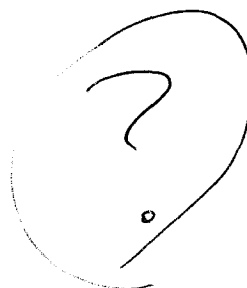
13. Un método para fracturar una formación subterránea que comprende contactar dicha formación subterránea con un fluido de fracturación de

~~246~~

hidrocarburo gelado según la reivindicación 12, bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en dicha formación subterránea.

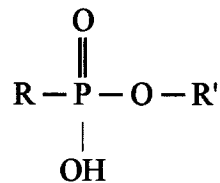
14. Un método para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelado según la reivindicación 3, que comprende agregar un éster de ácido fosfónico a un líquido hidrocarburo, el éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:

US



247
35

37
252



5

en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferiblemente, al menos una cantidad estequiométrica de una fuente metálica polivalente seleccionada de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio que reacciona con dicho éster de ácido fosfónico para formar una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de lo mismo, agua y una cantidad de un rompedor de gel demorado efectivo para romper dicho fluido de fracturación de hidrocarburo gelado.

10
15

36 210 38
253
/

Resumen de la Descripción

- Se proveen métodos y composiciones mejoradas para el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por brocas de pozo. Un método de la
- 5 invención para fracturar una formación subterránea comprende los pasos de preparar un fluido de fracturación de hidrocarburo gelado compuesto por un líquido hidrocarburo, una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico, un material de sostén, agua y un rompedor de gel demorado , y
- 10 luego contactar la formación subterránea con el fluido de fracturación del hidrocarburo líquido gelado bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en la formación subterránea.

FORMULARIO UNICO 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

02-015.140

**"COMPOSICIONES Y PREPARACIONES DE UN
FLUIDO DE HIDROCARBUROS GELADOS PARA
EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS"**

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 sea tenido en cuenta para el estudio de la presente solicitud las siguientes modificaciones: 1. Nuevo título. 2. Nuevo Capitulo Descriptivo y 3. 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. **06-28,313** Fecha: **11 de abril de 2.006**

⑦ Anexos:

X Comprobante de pago de la tasa

X Poderes, si fuere el caso. **PROTOCOLO No. 18581 DE 18/08/1998**

X Certificado de Existencia y Representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas. **(MISMO ANTERIOR).**

254
253
250

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

2020

Bogotá, D. C., 26 de Julio de 2006

Doctor

HUMBERTO RUBIO CAMACHO

Representante **HALLIBURTON ENERGY SERVICES**

ASUNTO	Radicación No.	02-15140
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio	8376
	Folios	007

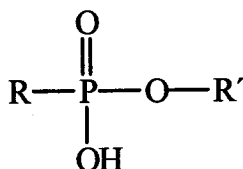
Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica

1) Documentos estudiados:

- a) Para el presente estudio se tendrán en cuenta el capítulo descriptivo, comprendido en los folios 218 a 248 de la solicitud en estudio. Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante a este capítulo ya que no implican ampliación de la solicitud inicial.
- b) Para el presente estudio se tendrá en cuenta el capítulo reivindicatorio que comprende 14 reivindicaciones en los folios 249 a 252 de la solicitud en estudio. Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante a este capítulo ya que no implican ampliación de la solicitud inicial, conforme lo establece el artículo 34 de la Decisión 486.
- c) Conforme lo establece los artículos 9, 10 y 11 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, la presente solicitud en estudio fue presentada el 22 de febrero de 2002, y en el momento de la radicación **SI** se reclamo prioridad de la primera solicitud presentada en Estados Unidos US 09/792109

2) Objeto de la invención

- a) Las reivindicaciones 1 a 14 de la solicitud en estudio se refieren a un agente de gelación de hidrocarburo que comprende una sal polimetálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico, dicho éster de ácido fosfónico tiene la fórmula



Caracterizado en que R es un grupo alquilo de 8 a 24 átomos de carbono y

- b) El anterior producto busca mejorar el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por pozos de perforación
- c) Según la Clasificación Internacional de Patentes, la codificación para esta solicitud corresponde a C 10 G 3/00

3) Claridad de la Solicitud

- a) El artículo 28 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina de Naciones establece

"La descripción deberá divulgar la invención de manera suficientemente clara y completa para su comprensión y para que una persona capacitada en la materia técnica correspondiente pueda ejecutarla"

La descripción no es clara toda vez que se evidencia que quién redacta la solicitud en español no conoce en lo más mínimo la técnica usual, por lo que todo el documento está plagado de errores de traducción. Por ejemplo, no existen en español "los líquidos de hidrocarburos gelados"; deben estar refiriendo a "hidrocarburos líquidos gelificados". Es absurdo que "arena, que este suspendido (sic) allí, es bombeado (sic) a través de un hoyo en una formación subterránea para **simulación** (sic)". No existen los "rompedores demorados". Y un muy largo etcétera. Lo anteriormente relatado comprende apenas un párrafo de la solicitud.

En general la solicitud es un total caos, y se evidencia un desconocimiento total del tema de quién redacta en español, así como del traductor. Es imposible poder hacer un análisis con una solicitud tan mal presentada.

- b) El artículo 30 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que

"Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción. Las reivindicaciones podrán ser independientes o dependientes. Una reivindicación será independiente cuando defina la materia que se desea proteger sin referencia a otra reivindicación anterior. Una reivindicación será dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriéndose a una reivindicación anterior. Una reivindicación será dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriéndose a una reivindicación anterior.- Una reivindicación que se refiera a dos o más reivindicaciones anteriores se considerará reivindicación dependiente múltiple."

El capítulo reivindicatorio no es claro toda vez que:

- i) La solicitud es un total caos, porque ni el traductor ni quién redacta la solicitud en español conocen absolutamente nada del tema, llevando a presentar una solicitud de la peor forma, con profundos errores, con

- ii) Las reivindicaciones 13 y 14 corresponden al uso que se le va a dar a las composiciones que el solicitante considera como nuevas. Aunque las encabeza como método es un simple uso que se le va a dar a las composiciones. Por tanto, deberán eliminarse todas esas reivindicaciones y centrarse en el producto o procedimiento que el solicitante considera nuevo.
- iii) La reivindicación 14 se presenta incompleta. Un lector desprevenido no está en obligación de considerar lo contenido en el folio 252 como continuación de la reivindicación 14, toda vez que se dispone del espacio suficiente en el folio 251 para que la reivindicación se encuentre allí completa.

De acuerdo a lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad de acuerdo a lo establecido en el Art. 30 de la Decisión 486.

4) Determinación del Estado de la Técnica

El artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión establece:

"El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida."

"Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido este incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40."

Consultadas las bases de datos y los archivos con que cuenta la entidad, especialmente bajo las clasificaciones **C 10 G 3/00**, **C 09 K 7/06** y las más cercanas a ellas, se encontró que antes del 23 de febrero de 2001 (fecha para determinar el estado de la técnica) habían sido publicados los documentos que se enumeran en la siguiente tabla los cuales se relacionan con composiciones para el tratamiento de formaciones subterráneas.

De acuerdo con lo establecido en el artículo 16 se determinó el estado de la técnica y se encontró el siguiente antecedente:

Nº	Documento	Título	Fecha de Publicación
D1	US 4622155	Method for fracturing subterranean formations	1986.11.11
D2	US 5529125	Acid treatment method for siliceous formations	1996.06.25
D3	US 3798162	Lubricating compositions containing metal phosphonates	1974.03.19

253
~~256~~
257

5) Evaluación de los requisitos de patentabilidad

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

"Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial".

En cumplimiento con este artículo, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invención reivindicada en la solicitud en estudio.

a) Evaluación de la novedad en referencia a un nuevo uso

El art. 21 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

"Los productos o procedimiento ya patentados, comprendidos en el estado de la técnica, no serán objeto de nueva patente, por el simple hecho de atribuirse un uso distinto al originalmente comprendido por la patente inicial."

D2 (US 5529125) enumera el mismo compuesto que el solicitante considera como nuevo en el capítulo reivindicatorio. El hecho que el solicitante considere un uso diferente al inicialmente contemplado no quiere decir que la legislación permita su protección. En efecto, no puede protegerse por el simple hecho de atribuirse un uso distinto al contemplado originalmente. D3 relaciona también este tipo de producto.

b) Evaluación de la novedad y el del Nivel Inventivo

El art. 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

"Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica." "El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida."

"Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fechas de prioridad cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40."

El art. 18 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

"Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en el arte en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica".

El documento D1 (US 4622155) muestra un agente de gelificación de hidrocarburos formados por compuestos de aluminio y derivados del ácido fosfórico. Aunque si bien existen algunas diferencias en las formula estructurales, el principio es el mismo y podría considerarse que D1 es una anticipación de la presente solicitud.

Ahora bien, para un técnico medio resulta evidente obtener lo contenido en la presente solicitud partiendo de los documentos D1 a D3. Los argumentos del solicitante lejos están de ser un sustento técnico valido para que se le conceda el privilegio solicitado.

c) Resumen

En conclusión los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se podrían ver afectados así:

Nº	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US 4622155	1 - 12	Novedad
			Nivel inventivo
D2	US 5529125	1 - 12	Nivel inventivo
D3	US 3798162	1 - 12	Novedad
			Nivel inventivo

6) Notificación

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación de la presente comunicación debe responder a la notificación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto por el numeral 5.2, literal e) del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en la lista, de fecha

03 AGO. 2006

Concepto Técnico N°	EXAMINADOR TÉCNICO Código No.	EXAMINADOR JURÍDICO Código No.
---------------------	----------------------------------	-----------------------------------

258
2.55

1
3,798,162
COMPOSITIONS CONTAINING
L PHOSPHONATES
r, and Carleton N. Rowe, Lower
p, Pa., assignors to Mobil Oil Cor-
poration-in-part of abandoned applica-
tion No. 259,604
Filed 1/44, 3/38, 5/24

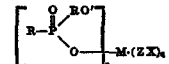
OF THE DISCLOSURE
nature properties of organic fluids are
thereto a small amount of a gold
tributylphosphonate complexed with a
copper or another metal hydrocarbyl
phosphate which may or may not be so

TO RELATED APPLICATIONS
a continuation-in-part of U.S. appli-
cation No. 259,604, filed Sept. 9, 1970 and now
U.S. Pat. 3,798,162

OF THE INVENTION
ld of the invention
lates in one of its aspects to novel
means. More particularly, it relates to
containing anti-wear amounts of metal
uncomplexed or complexed with a
phosphonate. In another of its aspects, the
invention is a novel method of protecting rubbing
surfaces of machinery or engines operating
wherein metal slides against metal may
wear or corrosion. Often the lubricants
metal surfaces deteriorate under such
a result, do not prevent wear at the
metal contact. Consequently, the per-
formance of the engine will suffer, and in
some cases the engine may become com-
pletely inoperative.

many attempts to devise additive sys-
tems to provide satisfactory protection, but
none have been successful. The metal phos-
phates of the present invention are believed
to overcome some of the deficiencies of prior
additives by providing lubricating oil compositions
with wear characteristics.
The present invention describes a class of metal phosphonates
as having properties which prevent
wear at high temperatures. These additives
diorgano hydroxyorganophosphonates
are described.
U.S. Pat. (2,792,374) are disclosed the alkali
metal alkyl alkylphosphonic acids as de-
scribed.
U.S. Pat. (2,982,727) discloses lubricat-
ing compositions containing certain salts of oxygen-
ated phosphorus. The esters are phos-
phates described in U.S. 2,758,971.

2
SUMMARY OF THE INVENTION
In accordance with the invention there are provided
lubricant compositions comprising a major amount of a
lubricant and an amount sufficient to impart anti-wear
properties thereto of a compound of the formula:

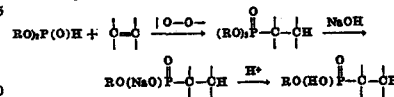


wherein R is hydrocarbyl containing from 14 to about
30 carbon atoms, R' is hydrocarbyl containing from 1 to
about 6 carbon atoms, X is a basic nitrogen-containing
compound, Z is from 1 to 4, q is 0 or 1, M is a metal
selected from the group consisting of Groups I-B, II-B,
and IV-A of the Periodic Table and n is the valence of
M, q being 1 and n being 3 when M is gold.
When used for anti-wear action, these compounds
may be present in the lubricant in a concentration of
from about 0.001 to about 10%, preferably from about
0.1 to about 5% by weight thereof.

DESCRIPTION OF SPECIFIC EMBODIMENTS
As has already been stated, R' of the above formula
contains from 1 to about 6 carbon atoms. Preferably, R'
will contain from 1 to 3 carbon atoms and more prefer-
ably R' will be the methyl group. Thus, among those
compounds contemplated will be the following:

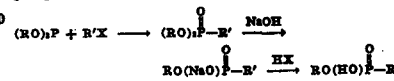
R'	R	M
Methyl	Tetradecyl	Cu, Ag, Pb, Zn or Hg.
Do.	Hexadecyl	Same as above.
Do.	Octadecyl	Do.
Do.	Dodecyl	Do.
Do.	Octadecyl	Do.
Do.	Dodecyl	Do.
Do.	Hexadecyl	Do.
Do.	Tetradecyl	Do.

The above and other compounds may be prepared by
known means. One such means involves, first, the prepa-
ration of the phosphonic acid by reacting a hydrogen
phosphonate [(RO)₂P(O)H] and an olefin under the
influence of a free-radical catalyst, hydrolyzing one of
the methyl groups in a basic medium and acidifying,
essentially as follows:



The metal salts of this invention may then be formed by
making the NH₄⁺ salts of the phosphonic acid in solution
and then displacing the NH₄⁺ ion with the appropriate
metal ion. The metal complex can be formed, in one way,
by running the reaction in an excess of the basic com-
pound.

As an alternative to the above scheme for making the
phosphonic acid, the following may be used:



Many methods exist for producing the salts of this
invention from the acid. Initially, ammonia or ammonium

hydroxide may be reacted with the acid to form the inter-
mediate ammonium phosphonate. This in turn is reacted
with, for example, a gold or copper compound, preferably
in the form of its halide (e.g., auric chloride), to yield
the final salt or the metal complex when excess base is
present.

More specifically the reaction between the ammonium
phosphonate and the metal halide to form the salt is
carried out, usually, at room temperature, or with
moderate heating, using equimolar amounts of reactants.
The reaction, which usually is run in water, produces a
solid product which may be isolated from the reaction
medium by any conventional means of separation.

For the most part, the metal phosphonates of this in-
vention, as well as the complexes thereof, appear to func-
tion as most conventional additives do. That is, it is be-
lieved that they undergo chemical decomposition during
use and that such decomposition products actually react
with the metal of the surfaces being lubricated and form
a film which reduces mechanical wear.

Several of the phosphonates of the present invention,
however, do not depend for their effectiveness of forming
a film on the metal by chemical means. It has been ob-
served that the gold complexes and the silver and copper
salts or their complexes, actually have their metal ions
reduced to the free metal, which in turn forms a very thin
film of such free metal on the surface being lubricated.
The film thus deposited is a fixed, almost permanent solid
lubricant. In other words, the solid films are formed,
thereby permitting the surfaces of the lubricated parts
to move against each other with minimal wear, or no
wear at all. Even if the solid film does wear, no substrate
metal is lost (assuming some film is always present)
because it is not chemically involved in the formation of
the copper or gold film.

With respect to the gold, silver, and copper compounds,
it is theorized that, since they deposit a coating of a solid
that is softer than the metal substrate, this may provide
improved lubrication by providing a softer, more yielding
surface. However, no evidence has been found that this
phenomenon of deposition is operative with the use of
the other phosphonates disclosed herein.

The gold, silver and copper compounds of this inven-
tion are initially soluble in the oil phase. Breakdown dur-
ing lubrication begins the deposition of the metallic solid
upon the substrate metal of the mechanism being lubri-
cated. Thus, the gold, silver and copper compounds can
actually function two ways in keeping the sliding metal
surfaces from wearing.

The phosphonates of this invention are preferably used
in lubricating oil compositions. These include mineral oils,
both paraffinic and naphthenic, and synthetic oils. These
synthetic oils include synthetic ester lubricating oils such
as esters of 2,2-disubstituted, 1,3-propanediol, trimethylol-
propane, or pentaerythritol with monocarboxylic acids
having from 4 to about 25 carbon atoms. The synthetic
oils also include polyolefin fluids, polyalkoxane fluids, poly-
glycol ether fluids and polyphenyl ether and polyphenyl
thioether fluids. Suitable thickeners may be added to the
liquid compositions to produce greases or other thickened
forms of lubricants. Other additives, such as antioxidants
and detergents, may also be present, collectively or
alternatively.

The basic nitrogen-containing compound useful in form-
ing the complexes of this invention may be selected from
a wide range of materials. They include primary, second-
ary, and tertiary alkyl amines, wherein the alkyl group
contains from 1 to about 30 carbon atoms, primary,
secondary and tertiary aryl amines, the aryl group con-
taining from 6 to about 30 carbon atoms, the polyalkylene
polyamines such as ethylene diamine, diethylene triamine,
triethylene tetraamine, tetraethylene pentamine, pentaethyl-
ene hexamine, nonaethylene decamine, and the like. Also
included are heterocyclic amines, both cycloaliphatic and
aromatic.

4
Illustrative of the alkylamines that may be used are
the mono-, di-, and trimethylamines, the mono-, di-, and
triethylamines and the like. The mono-, di-, and triphenyl-
amines illustrate aryl amines that one can employ.
Pyridine is a useful heterocyclic aromatic amine.

The following specific embodiments will serve to il-
lustrate the practice of this invention. It will be under-
stood that no limitation on the scope of the invention is
intended by such illustrations.

EXAMPLE 1

About 45 g. (0.2 mole) of 1-hexadecene and about 55
g. (0.5 mole) of dimethyl phosphite were placed in a
250 ml. reaction flask equipped with a stirrer, thermome-
ter, reflux condenser, addition funnel, and a nitrogen inlet
tube. The system was flushed well with nitrogen; the re-
action mixture was stirred and warmed to about 150° C.

About 2.0 g. of di-t-butylperoxide was added slowly to
the reaction mixture over about 3/4 hour. The heating and
stirring were continued during the addition and for 1 1/4
hours thereafter. The excess dimethyl phosphite was re-
moved by vacuum distillation. 69.5 (0.2 mole) of di-
methyl n-hexadecylphosphonate was recovered.

About 67 g. (0.2 mole) of the above dimethyl n-hexa-
decylphosphonate was mixed with a solution of about 10
g. (0.25 mole) of sodium hydroxide in about 150 ml. of
methanol. The mixture was stirred and warmed at reflux
temperature for about 3 hours. The mixture was allowed
to cool to room temperature and about 0.25 mole of HCl
as concentrated hydrochloric acid solution was slowly
added to the stirred mixture. This was followed by the ad-
dition of 500 ml. of water. The product was recovered on
a suction filter and washed twice, each time by stirring
in a beaker with 500 ml. of water, then recovering by
suction filtration. The crude product was recrystallized
from a hexane-petroleum ether mixture to give the pure
methyl n-hexadecylphosphonate.

About 9.6 g. (0.03 mole) of the above methyl n-hexa-
decylphosphonate was mixed with a solution of 5 ml. am-
monium hydroxide (28-30% sp. g. 0.9). About 3.9 g.
(0.1 mole) H₂SO₄ was dissolved in 20 ml. of water
and added to the phosphonate solution. An excess of am-
monium hydroxide was added and the mixture was ex-
tracted twice with diethyl ether. The solvent was re-
moved from the ether extract by distillation. The solid
product was washed twice by stirring with water and de-
canting. The last of the water was removed from the prod-
uct by azeotropic distillation with benzene and finally
removing the benzene. A phosphonate was formed in
which the gold was Au³⁺ and which was complexed with
four parts of ammonia per part of gold phosphonate.

EXAMPLE 2

About 232 g. (0.75 mole) of 1-dodecene and about 247
g. (2.25 moles) of dimethyl phosphite were placed in a
2 liter reaction flask equipped with a stirrer, thermometer,
reflux condenser (with a drying tube attached to the out-
let) and an addition funnel. The flask was purged with
nitrogen before adding the reagents. The mixture was
stirred and warmed to about 150° C. While maintaining
the temperature, about 3 g. of di-t-butylperoxide was
added in small increments over about one hour. The tem-
perature of the stirred mixture was maintained at about
150° C. for another hour after the peroxide addition was
completed.

The mixture was allowed to cool and the apparatus
was adapted for vacuum distillation. The excess dimethyl
phosphite was removed by distillation up to a pot tem-
perature of about 100° C. and an estimated pressure of
10-20 mm. Hg. 311 g. of dimethyl n-dodecylphosphonate
was recovered.

About 300 g. (0.72 mole) of the above dimethyl n-
dodecylphosphonate was mixed with a solution of about
40 g. (1 mole) of sodium hydroxide in about 450 ml. of
methanol. The mixture was stirred and warmed at reflux

3,798,162

5

1° C.) for about 3½ hours and then the temperature was kept between 100° and 110° C. until a product liquid 83 ml. of aqueous solution and 400 ml. water was This produced an unfilterable emulsion of 2 volumes of acetone were added to a suction filter. The product was a solution of benzene and petroleum, 299 g. of methyl n-dodecylphosphonate

0.2 mole, about 8.1 g.) of the dodecylphosphonate was dissolved in 95% ethanol. An equivalent amount of the desired metal [e.g., 0.1 mole AgNO₃, 0.1 mole CuCl₂, etc.] was ethanol solution of the phosphonate was bathed for 10–15 minutes. After the product was isolated by filtration and recrystallization.

methyl n-dodecylphosphonate was dissolved in an amount of ammonium hydroxide with the metal ion.

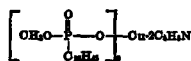
TESTING OF PRODUCTS

The data in the following table were obtained in the Four-Ball Test. In this test, three steel balls are held in a ball cup. A fourth rotating vertical shaft is brought into contact with the balls and is rotated against them at 600 r.p.m. The test lubricant is added to the end of the test, the steel balls are removed, and the size of the scar and rate of distance represents the effectiveness of the anti-wear agent.

The data below was obtained by placing a phosphonate in n-hexadecane (except for Example 7) and running the above noted test under the

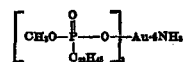
6

EXAMPLE 5

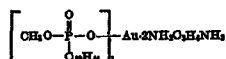


Similarly, additional complexes of gold phosphonates were prepared generally according to Example 1. Analyses indicated the following structures:

EXAMPLE 6



EXAMPLE 7



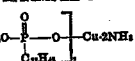
The compounds of Examples 3 to 7 were also tested in the Four-Ball Test described above. The phosphonate to be tested was placed in a base grease prepared by adding a modified clay thickener to polydecene fluid. The test was run for 30 minutes at 200° F. under a 20 kg. load at 600 r.p.m. Following are illustrative results:

Example	Percent phosphonate	Wear scar, mm.	Wear rate, cc./cm.
None	0.401	0.79×10 ⁻¹¹	
8	7.5	.338	.81×10 ⁻¹¹
9	7.5	.354	.89×10 ⁻¹¹
7	7.5	.358	.89×10 ⁻¹¹

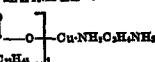
Percent phosphonate	Temp., ° F.	Load, kg.	R.p.m.	Time, min.	Wear scar, mm.	Wear rate, cc./cm.
None	200	30	600	30	0.775	12.9×10 ⁻¹¹
1.81	200	30	600	30	.349	.88×10 ⁻¹¹
1.81	200	30	600	30	.302	.76×10 ⁻¹¹
1.81	200	30	600	30	.370	.91×10 ⁻¹¹
1.81	200	30	600	30	.488	1.77×10 ⁻¹¹
0.475	200	30	600	30	.308	.80×10 ⁻¹¹
0.475	200	30	600	30	.351	.90×10 ⁻¹¹

These were prepared in a manner similar to Example 2. These, however, were hydrogen-containing compounds, and hydrogen, phosphorus, nitrogen, and oxygen the following structures:

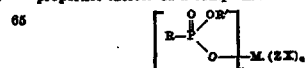
EXAMPLE 3



EXAMPLE 4



We claim:
1. Lubricant compositions comprising a lubricating oil or grease and an amount sufficient to impart anti-wear properties thereto of a compound of the formula



wherein R is a hydrocarbyl group containing from 14 to about 30 carbon atoms, R' is a hydrocarbyl containing from 1 to about 6 carbon atoms, X is selected from the group consisting of alkylamines having from 1 to about 30 carbon atoms, arylamines having from 6 to about 30 carbon atoms, ammonia and polyalkylene polyamines, Z is from 1 to 4, q is 1, M is a metal selected from the group

3,798,162

7

consisting of Group I-B, Group II-B and Group IV-A of the Periodic Table and n is the valence of M, q being 1 and n being 3 when M is gold.

2. The composition of claim 1 wherein the metal is selected from the group consisting of copper, silver, zinc, mercury and lead.

3. The composition of claim 1 wherein the metal is gold.

4. The composition of claim 1 wherein the metal is copper.

5. The composition of claim 1 wherein the metal is silver.

6. The composition of claim 1 wherein R is dodecyl.

7. The composition of claim 1 wherein R' is methyl.

8. The composition of claim 1 wherein M is Cu, Z is 2, and X is NH₃.

9. The composition of claim 1 wherein M is Au, Z is 2, and X is NH₃C₂H₅NH₂.

10. The composition of claim 1 wherein M is Au, Z is 4, and X is NH₃.

11. The composition of claim 2 wherein R is dodecyl and R' is methyl.

8

12. The composition of claim 2 wherein R is hexadecyl and R' is methyl.

13. The composition of claim 11 wherein the metal is gold.

14. The composition of claim 11 wherein the metal is copper.

15. The composition of claim 11 wherein the metal is silver.

References Cited

UNITED STATES PATENTS

2,382,043	8/1945	Farrington et al.	252—32.5
2,758,971	8/1956	Mikeska	252—32.5
2,837,481	6/1958	Hotten et al.	252—32.5

PATRICK P. GARVIN, Primary Examiner

A. H. METZ, Assistant Examiner

U.S. Cl. X.R.

260—430

259
256

260