

As. 114.908

Señor

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

E.

S.

D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-118686- -00006-0000

Fecha: 2013-03-12 16:49:41 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 70

REF: Expediente No. **10 118.686**– solicitud de patente de invención a favor de **TEXAS UNITED CHEMICAL COMPANY, LLC**. Título **MÉTODOS, SISTEMAS Y COMPOSICIONES PARA EL ENTRECRUZAMIENTO CONTROLADO DE FLUIDOS A BASE ACUOSA QUE CONTIENEN POLISACÁRIDOS PARA EL MANTENIMIENTO DE POZOS UTILIZANDO BORATOS ALTAMENTE SOLUBLES.**

RESPUESTA A EXAMEN DE FONDO

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, portador de la tarjeta profesional No. 57.492 del C.S.J., obrando como apoderado de la sociedad solicitante me permito dar respuesta al oficio número 22718 relacionado con la patentabilidad de la presente invención y notificado por fijación en lista el 18 de diciembre de 2012.

Con el ánimo de subsanar las objeciones planteadas por el señor Examinador, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio de 1-21 reivindicaciones, en donde no se amplía en ningún momento la materia inicialmente divulgada y encuentra entero sustento en la descripción.

1. Claridad

En primer lugar, notamos que el pliego reivindicatorio ha sido modificado y restringido en un esfuerzo por atender las objeciones de claridad y concisión señaladas por el señor Examinador. Concretamente se han eliminado las expresiones '*alrededor*', '*a cerca de*', y '*una o más regiones*', se han especificado los componentes de la invención y se han corregido las inconsistencias del preámbulo de la antigua reivindicación 18 y de la dependencia de la antigua reivindicación 20.

Por otra parte advertimos que el pliego reivindicatorio no revela ninguna ventaja o efecto de la composición o del método. Concretamente, las expresiones objetadas por el señor Examinador comprenden **características funcionales** que simplemente aclaran el alcance de la invención. Al

respecto, el Instructivo de Examen de Solicitudes de Patente y Modelo de Utilidad de su Despacho establece lo siguiente:

Las características técnicas funcionales son los elementos que conforman las invenciones, descritos en términos de su uso o su función. No definen la invención, pero explican la relación que hay entre sus diversas características estructurales.

(...)

Las reivindicaciones deben incluir características estructurales y funcionales cuando para la persona del oficio normalmente versada en la materia no sea obvio el funcionamiento de los elementos característicos y la relación entre estos.

(...)

Por otro lado, las reivindicaciones pueden incluir características estructurales y funcionales cuando para la persona del oficio normalmente versada en la materia sea obvio el funcionamiento de los elementos característicos y la relación entre estos.

Así las cosas, la totalidad del nuevo pliego reivindicatorio cumple satisfactoriamente con las disposiciones de su Oficina y de la Decisión 486, por lo que solicitamos respetuosamente aceptar las nuevas reivindicaciones y retirar las objeciones por claridad.

Descripción

De acuerdo con el requerimiento del señor Examinador, presentamos un nuevo capítulo descriptivo en donde se ha corregido un error de digitación en el párrafo 0042.

2. Novedad

Ahora en cuanto a las objeciones por novedad de la presente solicitud en vista de los documentos EP 1 331 358 (D1) y US2003/0060113 (D2), es preciso mencionar que dichas anterioridades no revelan todas y cada una de las características técnicas reivindicadas en la presente invención. Para demostrar lo anterior, nos referimos en primer lugar a las composiciones de la presente invención y al problema técnico que solucionan las mismas.

La reivindicación independiente 1 revela una composición para reducir el tiempo de entrecruzamiento de las soluciones acuosas de los polímeros orgánicos de entrecruzamiento, mientras que la reivindicación independiente 12 revela un método para el tratamiento de una formación subterránea. Estas configuraciones se caracterizan por comprender una solución de modificador de entrecruzamiento que contiene un primer y un segundo químico modificador de entrecruzamiento, en donde cuando la solución de modificador de entrecruzamiento es combinada con un agente de entrecruzamiento de boratos y dicha mezcla es combinada con un agente de entrecruzamiento suspendido o disuelto en una solución, la tasa de entrecruzamiento será reducida o acelerada, dependiendo de las sales particulares que se utilicen en la solución de modificador de

entrecruzamiento. En otras palabras, la presente invención contiene una mezcla de dos compuestos que permiten controlar (acelerar o retardar) el entrecruzamiento de un fluido de entrecruzamiento como por ejemplo goma guar. Esto es particularmente útil en el tratamiento de perforaciones subterráneas para recuperación de hidrocarburos, por ejemplo en la fracturación hidráulica en donde se requiere estabilidad térmica y propiedades reológicas adecuadas de los fluidos antes y después de bombear los fluidos al pozo.

Ahora bien, como observación inicial vale la pena señalar que los documentos del estado de la técnica no se relacionan con el problema técnico específico mencionado anteriormente y consecuentemente sus composiciones no contienen todos los elementos requeridos en la presente invención. Es decir, las composiciones del estado de la técnica se enfocan únicamente en la formación de fluidos de entrecruzamiento con viscosidad retenida durante periodos de tiempo prolongados y no controlan cuándo ocurre el entrecruzamiento.

Por una parte, D1 describe fluidos de polímeros de entrecruzamiento y concentrados de entrecruzamiento acuosos para el uso con dichos fluidos incluyendo aditivos que permiten el uso de las composiciones de entrecruzamiento acuosas a bajas temperaturas y mantienen el flujo de dichos fluidos en un rango limitado de temperaturas. Notablemente, no existe ninguna mención o sugerencia en esta anterioridad sobre el empleo de aditivos para específicamente controlar el tiempo hasta que el gel es sometido a entrecruzamiento.

En particular, D1 no revela la característica de la reivindicación 1 según la cual *'la composición de modificador de entrecruzamiento comprende un primer modificador de entrecruzamiento en una cantidad de 90% en volumen hasta 98% en volumen basada en la composición de modificador de entrecruzamiento, y un segundo modificador de entrecruzamiento en una cantidad de 2% en volumen hasta 10% en volumen basada en la composición de modificador de entrecruzamiento'*. Asimismo, esta referencia tampoco menciona la etapa de la reivindicación 16 que consiste en *'generar una solución de modificador de entrecruzamiento que comprende un primer modificador de entrecruzamiento en una cantidad de 90% en volumen hasta 98% en volumen basada en la composición de modificador de entrecruzamiento, y un segundo modificador de entrecruzamiento en una cantidad de 2% en volumen hasta 10% en volumen basada en la composición de modificador de entrecruzamiento'*.

Así las cosas, el documento D1 no revela todas y cada una de las características técnicas esenciales de las reivindicaciones independientes de la presente solicitud y consecuentemente no afecta la novedad de la misma. Notamos además que la anterioridad referenciada da poca o ninguna importancia al uso de una solución de modificador de entrecruzamiento de dos componentes en las proporciones reivindicadas para retardar o acelerar el entrecruzamiento de los fluidos de polímeros, por lo que el técnico versado en la materia no dispone de ninguna sugerencia o indicación en D1 que le permitiera desarrollar la presente invención a partir de sus enseñanzas.

Por otro lado, el documento D2 describe fluidos acuosos de entrecruzamiento para el tratamiento de pozos que incluyen agua, un agente gelificante de galactomanano, un agente de entrecruzamiento para el entrecruzamiento del agente gelificante, y un agente estabilizador de la viscosidad que se selecciona de formaldehído, ácido fórmico o una mezcla de los mismos. Ahora bien, dicho agente estabilizador de la viscosidad no es agregado al fluido para tratar pozos para retardar o acelerar el tiempo hasta que se entrecruce el agente gelificante (como en la presente invención) sino que tiene el propósito de retener la viscosidad del fluido durante periodos prolongados de tiempo a temperaturas elevadas una vez que los mismos se encuentran en las zonas subterráneas que circundan la perforación del pozo (D2, párrafos 7 y 8). Los ejemplos de D2 ratifican esta idea, mostrando que el objetivo es tratar y extender la viscosidad del fluido, pero de ninguna manera retardar el tiempo hasta que el fluido es entrecruzado y por consiguiente viscosificado como requiere la presente invención. Por demás, notamos que la referencia en discusión no menciona soluciones de modificadores de entrecruzamiento que tienen dos componentes y en las proporciones definidas en las reivindicaciones 1 y 16 para controlar el entrecruzamiento de los fluidos de polímeros.

En este sentido, el documento D2 tampoco revela todas y cada una de las características técnicas reivindicadas en la presente invención y consecuentemente no afecta la novedad de la misma. Adicionalmente, notamos que D2 no proporciona sugerencia alguna que permitiera al técnico versado en la materia desarrollar la presente invención, en cuanto el problema técnico y la solución de dicha referencia son radicalmente diferentes de los de la presente solicitud.

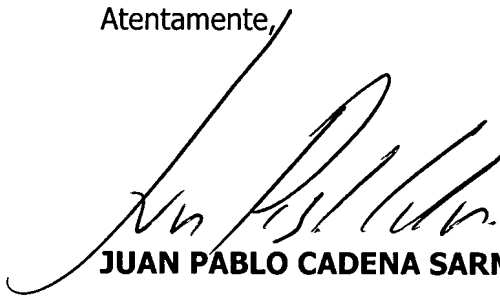
Finalmente, nos permitimos señalar que las composiciones y el método reivindicados en la presente solicitud incluyen ventajas significativas sobre el estado de la técnica y en general representa una valiosa contribución al campo de la invención. Por ejemplo, las composiciones y métodos de la invención permiten un control selectivo de las reacciones de entrecruzamiento en fluidos de tratamiento subterráneo acuosos, especialmente en un rango de pH amplio y en temperaturas superiores a 100°C, lo que no era factible con los equivalentes de la técnica.

Además, dicho control del entrecruzamiento permite que el fluido de fracturación sea bombeado hacia abajo en el pozo hasta la formación subterránea, antes de que la reacción de entrecruzamiento comience a ocurrir, con lo que se obtiene una mayor adaptabilidad, versatilidad o flexibilidad en el fluido de fracturación. Esto permite una reducción significativa en la cantidad de presión requerida para bombear los fluidos de tratamiento de pozos, resultando en una reducción en los requerimientos de equipos e inclusive en una reducción de los costos de mantenimiento de las bombas. Estas mejoras claramente constituyen aportes significativos al estado de la técnica y deben ser entendidos como indicativos adicionales de la altura inventiva de la presente invención.

En vista de lo anteriormente expuesto, respetuosamente solicitamos el retiro de las objeciones de la presente solicitud y la concesión del privilegio solicitado, ya que en opinión del solicitante cumple con todos los requisitos establecidos en la decisión 486.

Del Señor Director

Atentamente,



JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

T.P. No. 57.492 del C.SJ.

C.C. 80.410.337 de Usaquén

Calle 70 A No. 4 - 41

REIVINDICACIONES

1. Una composición para reducir el tiempo de entrecruzamiento de las soluciones acuosas de los polímeros orgánicos de entrecruzamiento, la composición comprendiendo:

un polímero orgánico viscoso entrecruzado mezclado con un fluido base acuoso;

un agente de entrecruzamiento de boratos que tiene una solubilidad en agua a 22°C que varía en un rango desde 0,01 kg/m³ hasta 10 kg/m³; y

una cantidad reductora de una composición de modificador de entrecruzamiento que acelera la tasa a la cual el agente de entrecruzamiento promueve la gelación del polímero orgánico de entrecruzamiento;

caracterizada porque

la composición de modificador de entrecruzamiento comprende un primer modificador de entrecruzamiento en una cantidad de 90% en volumen hasta 98% en volumen basada en la composición de modificador de entrecruzamiento, y un segundo modificador de entrecruzamiento en una cantidad de 2% en volumen hasta 10% en volumen basada en la composición de modificador de entrecruzamiento.

2. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque el polímero orgánico viscoso de entrecruzamiento es un polisacárido.
3. La composición de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizada porque el polisacárido es guar, celulosa, almidón, goma de galactomannan, xantano, succinoglicano, o escleroglucano, o un derivado de los mismos.
4. La composición de acuerdo con la Reivindicación 3, caracterizada porque el polisacárido es seleccionado del grupo que consiste de guar, hidroxipropilo de guar (HPG), carboximetilhidroxipropilo de guar (CMHPG), metilcelulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxibutilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxibutilmetilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboxietilcelulosa, carboximetilcelulosa o carboximetilhidroxietilcelulosa (CMHC).
5. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque el agente de entrecruzamiento de boratos es un borato de metal de tierra alcalina, un borato de metal de tierra alcalina-metal alcalino, o un borato de metal alcalino que contiene por lo menos dos átomos de boro por molécula.

6. La composición de acuerdo con la Reivindicación 5, caracterizada porque el agente de entrecruzamiento de boratos es seleccionado del grupo que consiste de ulexita, colemanita, probertita, y las mezclas de los mismos.
7. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque la concentración del agente de entrecruzamiento de boratos se encuentra en el rango desde $0,1 \text{ kg/m}^3$ hasta 5 kg/m^3 .
8. La composición de acuerdo con la Reivindicación 7, caracterizada porque la concentración del agente de entrecruzamiento de boratos se encuentra en el rango desde $0,25 \text{ kg/m}^3$ hasta $2,5 \text{ kg/m}^3$.
9. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque el primer modificador de entrecruzamiento es seleccionado del grupo que consiste de KCO_2H y $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, y el segundo modificador de entrecruzamiento es seleccionado del grupo que consiste de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCO_2H , NaCO_2H , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, KCl y KOH .
10. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque el modificador de entrecruzamiento es un depresor del punto de congelamiento.
11. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, la cual adicionalmente comprende un agente de suspensión en una cantidad que varía en el rango de 1 libra por 42 galones de barril a 10 libras por 42 galones de barril.
12. La composición de acuerdo con la Reivindicación 11, caracterizada porque el agente de suspensión es arcilla de paligorskite seleccionada del grupo que consiste de attapulgita, sepiolita, y las mezclas de los mismos.
13. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque el fluido adicionalmente contiene un aditivo seleccionado del grupo que consiste de moderadores, modificadores de la permeabilidad, aditivos de reducción de fluidos, biocidas e inhibidores de corrosión.
14. Una composición de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque la composición es un fluido de fracturación,

en donde el modificador de entrecruzamiento acelera la tasa a la cual la composición de entrecruzamiento que contiene boro, promueve la gelación del polímero orgánico, a valores de pH mayores de 8.
15. La composición del fluido de fracturación de acuerdo con la Reivindicación 14, la cual adicionalmente comprende un agente de soporte.

16. Un método para el tratamiento de una formación subterránea, el método comprendiendo:
- generar un fluido de tratamiento que comprende una mezcla de un fluido base acuoso y un polímero orgánico viscoso de entrecruzamiento, que es por lo menos parcialmente soluble en el fluido base acuoso;
 - hidratar el fluido de tratamiento;
 - generar una composición de entrecruzamiento de boratos que comprende un agente de entrecruzamiento de boratos que tiene una solubilidad en agua a 22 °C que varía en un rango desde 0,01 kg/m³ hasta 10 kg/m³;
 - generar una solución de modificador de entrecruzamiento que comprende un primer modificador de entrecruzamiento en una cantidad de 90% en volumen hasta 98% en volumen basada en la composición de modificador de entrecruzamiento, y un segundo modificador de entrecruzamiento en una cantidad de 2% en volumen hasta 10% en volumen basada en la composición de modificador de entrecruzamiento;
 - mezclar la composición de entrecruzamiento de boratos y la solución de modificador de entrecruzamiento;
 - agregar la composición de entrecruzamiento de boratos mezclada al fluido hidratado de tratamiento, de manera de incrementar o disminuir el entrecruzamiento del fluido de tratamiento durante un periodo de tiempo deseado medido en minutos; y
 - suministrar el fluido de tratamiento al interior de la formación subterránea.
17. El método de acuerdo con la Reivindicación 16, caracterizado porque el agente de entrecruzamiento de boratos racionadamente solubles, es un borato de metal de tierra alcalina, un borato de metal de tierra alcalina-metal alcalino, o un borato de metal alcalino que contiene por lo menos 2 átomos de boro por molécula.
18. El método de acuerdo con la Reivindicación 17, caracterizado porque los boratos racionadamente solubles son seleccionados del grupo que consiste de ulexita, colemanita, probertita, y las mezclas de los mismos.
19. El método de acuerdo con la Reivindicación 16, caracterizado porque el primer modificador de entrecruzamiento es seleccionado del grupo que consiste de KCO_2H y $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, y el segundo modificador de entrecruzamiento es seleccionado del grupo que consiste de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCO_2H , NaCO_2H , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, KCl y KOH .
20. El método de acuerdo con la Reivindicación 16, el cual adicionalmente comprende el suministro de un agente de ruptura de peróxido orgánico o inorgánico al interior de la formación subterránea.
21. El método de acuerdo con la Reivindicación 20, caracterizado porque el agente de ruptura de peróxido orgánico o inorgánico es ligeramente soluble en agua.

[0001] **TÍTULO DE LA INVENCION**

[0002] **MÉTODOS, SISTEMAS Y COMPOSICIONES
PARA EL ENTRECRUZAMIENTO CONTROLADO
DE FLUIDOS PARA EL MANTENIMIENTO DE POZOS**

[0003] **INTER-REFERENCIA CON LAS APLICACIONES
RELACIONADAS**

[0004] La presente Aplicación reivindica prioridad sobre la Aplicación Provisional de Patente de los Estados Unidos, Serial No. 61/032.703, solicitada el 29 de febrero de 2008, cuyo contenido ha sido incorporado aquí por referencia.

[0005] **DECLARACIÓN EN REFERENCIA A INVESTIGACIONES O
DESARROLLOS FEDERALMENTE PATROCINADOS**

[0006] No aplica.

[0007] **REFERENCIA AL APÉNDICE**

[0008] No aplica.

[0009] **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

[0010] Campo de la Invención. Las invenciones aquí expuestas y enseñadas se relacionan generalmente a las composiciones y a los métodos para el control de la tasa de gelificación en los fluidos acuosos, útiles en el tratamiento de las formaciones subterráneas. De manera más específica, la presente exposición

se relaciona a las composiciones mejoradas para ser utilizadas en la gelificación controlada, o en el entrecruzamiento, de los polisacáridos en las soluciones con boratos racionadamente solubles, como también a los métodos para sus usos en las operaciones subterráneas de recuperación de hidrocarburos.

[0011] **Descripción del Arte Relacionado**

Muchos de los reservorios subterráneos que contienen y/o producen hidrocarburos, requieren de una o más operaciones de estimulación, tal como el fracturamiento hidráulico, con el propósito de ser efectivamente producido. Los boratos fueron uno de los iniciales agentes de entrecruzado utilizados para incrementar la viscosidad y las capacidades de transporte del agente de soporte de los fluidos acuosos de estimulación, basados en el guar, y han sido exitosamente utilizados en numerosos reservorios de temperaturas bajas a moderadas (< 200° F). Sin embargo, a medida que las capacidades de exploración de hidrocarburos se expendía, el número de reservorios subterráneos bajo desarrollo con temperaturas mayores a los 200° F se incrementaron, se descubrió que las sales de borato de tipo convencional utilizadas, y los resultantes fluidos de entrecruzamiento, proporcionaban inadecuada estabilidad reológica.

[0013] De esta manera, a medida que el avance de los fluidos de estimulación de pozos con alta temperatura (> 200° F) fueron desarrollados, se hizo énfasis en la maximización de la estabilidad térmica de las propiedades reológicas de los fluidos. En particular, los agentes de entrecruzamiento de titanio y de zirconio fueron desarrollados debido a su habilidad en proporcionar enlaces estables y un tanto controlados, en los medio ambientes subterráneos con altas temperaturas.

[0014] Los fluidos de fracturación que están entrecruzamiento con los iones de borato, titanio y/o zirconio (utilizando compuestos que generan estos iones en el fluido), en ocasiones contienen aditivos que están diseñados para retardar el cronometraje de las reacciones de entrecruzamiento. Dichos agentes de

retardo en los tiempos de entrecruzamiento, permiten que el fluido de fracturación sea bombeado hacia abajo en el pozo hasta la formación subterránea, antes de que la reacción de entrecruzamiento comience a ocurrir, de esta manera permitiendo una mayor adaptabilidad, versatilidad o flexibilidad en el fluido de fracturación. Adicionalmente, el uso de estos aditivos de control de la gelificación puede ser beneficioso desde un punto de vista operacional en las operaciones de terminación de pozos, particularmente debido a que su utilización permite una reducción en la cantidad de presión requerida para bombear los fluidos de tratamiento de pozos. Esto, a su vez, puede resultar en una reducción en los requerimientos de equipos y en una reducción en los costos de mantenimiento asociados con las bombas y con los equipos de bombeo. Ejemplos de anteriores agentes de retardo de los tiempos de entrecruzamiento que han sido reportados y que han sido incorporados en los fluidos de fracturación basados en agua, incluyen los poli-oles orgánicos, tales como el glutamato de sodio, el gluta-heptonato de sodio, el sorbitol, el glioxal, el manitol, los fosfonatos, y los ácidos amino-carboxílicos y sus sales (EDTA, DTPA, etc.).

[0015] Un número adicional de clases de aditivos y de compuestos de retardo de los tiempos han sido previamente utilizados en el control de los tiempos de retardo, y en la viscosidad final de los fluidos de tratamiento, tales como los fluidos de fracturación, han sido previamente reportados. Tal como puede imaginarse, los aditivos y los métodos de control de la gelificación varían, dependiendo en si el agente de entrecruzamiento es un entrecruzado basado en borato o un entrecruzado de metal de transición (por ejemplo, Zr o Ti). Generalmente, los agentes utilizados para retardar el entrecruzado del guar y los fluidos de tipo de guar, son materiales orgánicos poli-funcionales que tienen capacidades de quelación y que pueden formar fuertes enlaces con el agente de entrecruzado. Diversas clases de agentes han sido descritos hasta la fecha, especialmente para el entrecruzado controlado por el zirconio y el titanio. Por ejemplo, un agente de retardo híbrido que tiene la denominación comercial de TYZOR®(DuPont) para el retardo en el desarrollo de la viscosidad en los fluidos de fracturación, basados en el entrecruzado de los derivados del guar con una variedad de entrecruzadores comunes de titanio y de zirconio, bajo un

amplio rango de factores de pH y bajo una variedad de condiciones de fluidos, han sido descritos por Putzig, *et al* [SPE, Documento No. 105066.2007]. Otros agentes de retardo para dichos entrecruzadores orgánicos basados en metales de transición, incluyen los ácidos hidro-carboxílicos, tales como los descritos en la Patente de los Estados Unidos Nos. 4.797.216 y 4.861.500, asignadas a Hodge, ácidos poli-hidroxi-carboxílicos seleccionados que tienen de 3 a 7 átomos de carbón, según lo descrito por la Conway en la Patente de los Estados Unidos No. 4.470.915, y los alcanolaminas tales como los agentes de retardo basados en la trietanolamina, disponibles bajo la denominación comercial de TYZOR®(E.I. duPont de Nemours y Co., Inc.). Sin embargo, el uso de muchos de estos entrecruzadores basados en metales de transición, y en los aditivos retardadores de los tiempos a menudo muy costosos, han sido asociados ocasionalmente con daños significativos (a menudo mayores de 80%) a la permeabilidad del paquete del agente de soporte, cuando es utilizado en las operaciones de fracturamiento hidráulico, especialmente en las formaciones que tienen elevadas temperaturas [Penny, G.S., SPE 16900 (1987); *Investigación de los Efectos de los Fluidos de Fracturación Sobre la Conductividad de los Agentes de Soporte*, Reporte Final, (1987) STIM-LAB Inc. Consorcio de Agentes de Soporte (1988)].

[0016] Un número de enfoques para el control del proceso de entrecruzado en los fluidos que comprenden de entrecruzadores de borato completamente solubles también han sido descritos. Por ejemplo, un número de compuestos de poli-hidroxi tales como los azúcares, los azúcares reducidos, y los polioles tales como el glicerol, han sido reportados como agentes retardadores de los tiempos para los entrecruzadores basados en el boro. Los agentes funcionales basados en los aldehídos y en los di-aldehídos para los boratos completamente solubles, tales como aquellos descritos en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5.082.579 y 5.160.643, asignados a Dawson, también han sido reportados. Sin embargo, una cuantiosa cantidad de estos agentes de control de la gelación para ser utilizados en las composiciones de entrecruzado y basadas en el boro, son altamente dependientes en la temperatura y en el factor pH, y no pueden ser confiablemente utilizados en los medios ambientes

subterráneos que tienen elevados factores de pH, por ejemplo, un factor pH mayor de 9 y/o temperaturas mayores de alrededor de 200° F.

[0017] El mecanismo para retardar los tiempos en los entrecruzadores del polímero orgánico, en los fluidos que comprenden de entrecruzadores basados en boratos y racionadamente solubles, han sido documentados hasta cierta amplitud. Tal como ha sido descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 4.619.775, asignada a Mondshine, las únicas características de solubilidad de los boratos basados en los metales de tierra, alcalinos, o en los boratos de los metales de tierra, alcalinos, les permite ser utilizados en el entrecruzamiento controlado de los sistemas acuosos que contienen polímeros de guar. La tasa de entrecruzamiento podría ser controlada por medio del adecuado ajuste de una o más de las siguientes variables – factor inicial de pH del sistema acuoso, las concentraciones relativas de uno o más de los boratos racionadamente solubles, las temperaturas del sistema acuoso, y el tamaño de partícula del borato. Sin embargo, existen ciertas limitaciones en el anteriormente mencionado arte para los boratos racionadamente solubles que son incorporados en las suspensiones de entrecruzamiento basadas en agua para las operaciones de fracturamiento – tamaño de partículas/concentraciones de los sólidos de borato, e inicial factor pH de la solución de guar.

[0018] En el presente, el método primario para variar los tiempos de entrecruzamiento de un fluido de tratamiento que utiliza los boratos racionadamente solubles, es con la modificación, únicamente, en el tamaño de la partícula del borato. Los requerimientos operacionales para los tiempos retardados del entrecruzamiento, tan rápidos como 30-45 segundos, no han sido logrados con la presente tecnología. Partículas más pequeñas algunas veces pueden reducir los tiempos de entrecruzamiento, pero aún con la molienda y con la clasificación del aire, el tamaño a menudo no es suficientemente fino o suficientemente pequeño como para producir los deseados rápidos tiempos de entrecruzamiento. Adicionalmente, los sólidos de borato con solubilidad limitada exhiben un cambio mayor a medida que el factor pH de la solución basada en guar es cambiada. Por ejemplo, cuando la alcalinidad es incrementada desde un factor pH más ácido hasta un factor pH de 10.0, los tiempos de entrecruzamiento son más rápidos. A valores de

factores de pH mayores de alrededor de 10.0, los tiempos de entrecruzamiento se reversan y se hacen más lentos a medida que la alcalinidad es incrementada. Como resultado, los valores de los factores de pH más altos (por ejemplo, de 11.6) que han sido utilizados para proporcionar estabilidad a la viscosidad del gel a temperaturas elevadas, exhiben tiempos de entrecruzamiento mayores de 12 minutos, aún con sólidos de boratos muy finos. La aceleración de los tiempos de entrecruzamiento utilizando partículas más finas con mayor área de superficie, o las concentraciones incrementadas de los boratos racionadamente solubles, no son factibles debido a la gelificación del concentrado de entrecruzamiento ocasionado por mayor cantidad de sólidos y su subsiguiente interacción.

[0019] En vista de lo anterior, existe la necesidad de composiciones, sistemas, y métodos para proporcionar un más preciso control o retardos sobre la reacción de entrecruzamiento de los fluidos de tratamiento subterráneo de los boratos acuosos, tales como los fluidos de fraccionamiento. Las invenciones expuestas y enseñadas aquí están dirigidas a mejorar las composiciones y los métodos para el control selectivo de las tasas de las reacciones de entrecruzamiento dentro de los fluidos acuosos de tratamiento subterráneo, especialmente a variables niveles de factores de pH y sobre un amplio rango de las temperaturas de la formación, incluyendo las temperaturas de la formación mayores de 200° F.

[0020] **BREVE RESUMEN DE LA INVENCION**

[0021] La presente exposición proporciona novedosas composiciones y sistemas para producir una controlada interacción del entrecruzamiento retardado en una solución acuosa, como también a métodos para la manufactura y uso de dichas composiciones, las composiciones comprenden de un polímero orgánico de entrecruzamiento y de un aditivo de entrecruzamiento que consiste de agentes de entrecruzamiento de boratos racionadamente solubles, suspendidos en un modificador acuoso de entrecruzamiento de sales completamente solubles, de ácidos, o de componentes alcalinos que son capaces de ajustar la tasa a la cual ocurre la

gelificación del polímero orgánico, sin alterar de manera substancial el factor pH final u otras características del sistema de entrecruzamiento.

[0022] De conformidad con una primera incorporación de la presente exposición, se describen las composiciones para el control de la tasa de gelificación de un fluido de tratamiento de pozos que contiene polímeros orgánicos, en donde las composiciones comprenden de un polímero orgánico, de entrecruzamiento de un agente de entrecruzamiento de boratos racionadamente solubles, y de una composición modificadora de entrecruzamiento capaz de controlar la tasa a la cual el aditivo de entrecruzamiento promueve la gelificación del polímero orgánico de entrecruzamiento, en donde el modificador de entrecruzamiento es una sal, un químico ácido o alcalino, o una combinación de estos. De conformidad con adicionales aspectos no limitantes de esta incorporación, el modificador de entrecruzamiento es seleccionado del grupo que consiste de KCO_2H , $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCO_2H , KCO_2H , NaCO_2H , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NaCO_2H , y las combinaciones éstos. En un adicional aspecto de esta incorporación, la composición puede adicionalmente comprender de un agente de quelación.

[0023] En una adicional incorporación de la presente exposición, las composiciones del fluido de tratamiento de pozos se describen comprendiendo de una solución acuosa que consiste de un polímero orgánico de entrecruzamiento, de un aditivo de entrecruzamiento que contiene un agente de entrecruzamiento de boratos racionadamente solubles, en donde el modificador de entrecruzamiento es capaz de controlar la tasa a la cual los boratos racionadamente solubles promueven la gelificación, o el entrecruzamiento, del polímero orgánico de entrecruzamiento, a valores del factor pH mayores de alrededor de 7. De conformidad con este aspecto de la presente exposición, el modificador de entrecruzamiento es una sal, un químico alcalino o un químico ácido, o una combinación de estos.

[0024] En aún otra incorporación de la presente exposición, se describen los métodos de tratamiento de una formación subterránea, en donde el método genera un fluido de tratamiento de pozos que comprende de una mezcla de

una solución acuosa y de un material polímero orgánico e entrecruzable que es parcialmente soluble en la solución acuosa; hidratar el polímero orgánico en la solución acuosa; formular un aditivo de entrecruzamiento que comprende de un agente de entrecruzamiento que contiene boratos, y de modificadores de entrecruzamiento; adicionar el aditivo de entrecruzamiento al fluido hidratado de tratamiento, de manera de entrecruzar el polímero orgánico en una manera controlada; y de entregar el fluido de tratamiento al interior de una formación subterránea.

[0025] De conformidad con adicionales incorporaciones de la presente exposición, se describen las composiciones para el controlable entrecruzamiento de las soluciones acuosas de tratamiento de pozos, en donde las composiciones comprenden de un polímero orgánico entrecruzable y que promueve la viscosidad; de un agente de entrecruzamiento de boratos racionadamente solubles; y de un agente modificador de entrecruzamiento capaz de controlar la tasa a la cual el agente de entrecruzamiento promueve la gelificación del polímero orgánico de entrecruzamiento que promueve la gelación del polímero orgánico de entrecruzamiento, a un factor de pH mayor de alrededor de 7, en donde el agente modificador de entrecruzamiento es una sal, un agente ácido, o un agente básico, o combinaciones de éstos. En adicional conformidad con aspectos de esta incorporación, el modificador de entrecruzamiento tiene un estado de valencia de +1 o de +2. De conformidad con aspectos adicionales de ésta incorporación, el modificador de entrecruzamiento es seleccionado a partir del grupo que consiste de KCO_2H , $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCO_2H , KCO_2H , NaCO_2H , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NaCO_2H , y las combinaciones éstos.

[0026] De conformidad con adicionales incorporaciones de la presente exposición, se describe una composición de fluido de fracturación para ser utilizada en una formación subterránea, en donde el fluido de fracturación comprende de un líquido acuoso, tal como una salmuera acuosa; y una composición de modificador de entrecruzamiento, en donde la composición de modificador de entrecruzamiento es capaz de controlar la tasa a la cual el agente de entrecruzamiento de los boratos racionadamente solubles entrecruza

el polímero orgánico a valores del factor de pH mayores de alrededor de 7. De conformidad con aspectos de ésta incorporación, el modificador de entrecruzamiento es una sal, un químico alcalino o un químico ácido, o una combinación de estos. En adicional conformidad con esta incorporación, la composición puede adicionalmente comprender de uno o más agentes de quelación y/o de reductores de fricción.

[0027]

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0028] La descripción escrita de las estructuras específicas y de las funciones establecidas más adelante, no se presenta para limitar el campo de acción de lo que los Solicitantes han inventado o del campo de acción de las reivindicaciones anexas. En lugar de esto, la descripción escrita es proporcionada para enseñar a cualquier persona entrenada en el arte a hacer y para utilizar la invención para la cual se solicita protección de patente. Aquellas personas entrenadas en el arte podrán apreciar que no todas las características de una incorporación comercial de las invenciones están descritas o mostradas, para los propósitos de claridad y de comprensión. Las personas con entrenamiento en éste arte también podrán apreciar que el desarrollo de una actual incorporación comercial que incorpora aspectos de las presentes invenciones, requerirá de la implementación de numerosas decisiones específicas para lograr el propósito final del desarrollista, para la incorporación comercial. Dichas implementación de decisiones específicas puede incluir, y posiblemente no se encuentre limitada al cumplimiento con factores relacionados al gobierno, relacionados a los negocios y relacionados a los sistemas, y otras restricciones, las cuales pueden variar debido a su implementación específica, a la localización y al factor tiempo. Mientras que el esfuerzo de un desarrollista puede ser complejo y consumir tiempo en un sentido absoluto, dichos esfuerzos serían una tarea de rutina para aquellas personas entrenadas en éste arte y que tienen el beneficio de ésta exposición. Se deberá entender que las invenciones expuestas y enseñadas aquí son susceptibles a numerosas y variadas modificaciones y formas alternativas. Por último, el uso de un término singular, tal como, pero no limitado a, "un", no tiene la intención de limitar el número de ítems. También, el uso de términos

relacionales, tales como, pero no limitados a, "parte superior", "parte inferior", "izquierda", "derecha", "superior", "inferior", "abajo", "arriba", "lado", y similares, son utilizados en la descripción escrita para los propósitos de claridad, y no tienen la intención de limitar el campo de acción de las invenciones o de las reivindicaciones anexas.

[0029] Los Solicitantes han creado composiciones y métodos relacionados para el controlado del entrecruzamiento de los polímeros orgánicos de entrecruzamiento, en los fluidos para el tratamiento de pozos, utilizando suspensiones basadas en agua y que contienen boratos racionadamente solubles, y composiciones modificadoras de entrecruzamiento, como también la aplicación de dichas composiciones y métodos a un número de operaciones de recuperación de hidrocarburos.

[0030] De conformidad con aspectos de la presente exposición, se describen las composiciones de fluidos y los sistemas para el tratamiento de pozos, para ser utilizados en conjunción con las composiciones y los métodos de éstas invenciones, y los cuales son útiles para el control de la tasa de entrecruzamiento de los fluidos, en una variedad de condiciones ambientales subterráneas, a través de un amplio rango de factores de pH. Estas composiciones de fluido para el tratamiento de pozos, tales como las composiciones de los fluidos de fracturación, comprenden de al menos un líquido de base acuosa, un polímero orgánico de entrecruzamiento, un agente de entrecruzamiento que contiene boratos racionadamente solubles, y una composición de modificador de entrecruzamiento, en donde el modificador de entrecruzamiento es capaz de controlar la tasa a la cual el aditivo de entrecruzamiento que contiene boratos racionadamente solubles promueve la gelificación del polímero orgánico, a valores estabilizados del factor de pH mayores de alrededor de 7.

[0031] De conformidad con una incorporación de la presente exposición, las composiciones y los sistemas de entrecruzamiento controlado pueden ser utilizadas en las operaciones de recuperación de los hidrocarburos subterráneos, en donde la composición o el sistema se encuentra en contacto

con una formación subterránea en la cual la temperatura varía en el rango de alrededor de 150° F (66° C) a cerca de 500° F (260° C), incluyendo la temperatura de la formación que varía en el rango de alrededor de 170° F (77° C) a cerca de 450° F (232° C), y de alrededor de 200° F (93° C) a cerca de 400° F (204° C), inclusive.

[0032] Los típicos polímeros orgánicos de entrecruzamiento, algunas veces referidos aquí de manera equivalente como "agentes de gelificación", los cuales pueden ser incluidos en los fluidos de tratamiento y en los sistemas anteriormente descritos, particularmente los fluidos y los sistemas acuosos, y que pueden ser utilizados en conexión con las invenciones actualmente expuestas, típicamente comprenden de bio-polímeros, de polímeros sintéticos, o de una combinación de estos, en donde los "agentes de gelificación" o los polímeros orgánicos de entrecruzamiento son ligeramente solubles en agua (en donde ligeramente solubles significa tener una solubilidad de al menos 0.01 kgr/m³). Sin limitaciones, estos polímeros orgánicos de entrecruzamiento pueden servir para incrementar la viscosidad del fluido de tratamiento durante su aplicación. Una variedad de agentes de gelificación pueden ser utilizados en conjunción con los métodos y las composiciones de las presentes invenciones, incluyendo, pero no limitadas a los polímeros hidratables que contienen uno o más grupos funcionales, tales como el hidroxilo, el cis-hidroxilo, los ácidos carboxílicos, los derivados de los ácidos carboxílicos, el sulfato, el sulfonato, el fosfato, el fosfonato, el amino, o la amida. Los agentes de gelificación también pueden ser bio-polímeros que comprenden de polisacáridos naturales, derivados y modificados, y de los derivados de estos que contienen una o más de las unidades monosacáridos seleccionadas a partir del grupo que consiste de galactosa, manosa, glucoside, glucosa, xilosa, arabinosa, fructosa, ácido glucurónico, o sulfato de piranosilo. Agentes de gelificación adecuados que pueden ser utilizados de conformidad con la presente exposición incluyen, pero no se encuentran limitados al guar, el hidroxipropilode guar (HPG), la celulosa, la celulosa de carboximetilo(CMC), la celulosa de hidroxietilo carboximetilo (CMHEC), el hidroxietilcelulosa (HEC), el carboximetilhidroxipropilo guar (CMHPG), otros derivados de la goma de guar, el xantano, las gomas de galactomannan y las gomas que comprenden de galactomannan, la celulosa, y otros derivados de la celulosa, los derivados de éstos, y las combinaciones de

éstos, tales como los diversos éteres de carboxi-alquil-celulosa, tales como la carboxi-etile-celulosa; los éteres mezclados tales como los carboxi-alquilo-éteres; el hidroxí-alquilo-celulosa tales como el hidroxí-propilo-celulosa; los alquilo-hidroxí-alquilo-celulosas tales como el metil-hidroxí-propil-celulosa; los alquil-celulosa tales como el metil-celulosa, el etil-celulosa y el propil-celulosa; los alquilo-carboxilo-alquilo-celulosas tales como el etil-carboxi-metil-celulosa; los alquilos-alquil-celulosa tales como el metil-etilo-celulosa, el hidroxí-alquilo-celulosas tales como el hidroxí-propil-metil-celulosa; las combinaciones de éstos, y similares. Preferiblemente, de conformidad con una limitante incorporación de la presente exposición, el agente de gelificación es el guar, el hidroxí-propilo de guar (HPG), o el carboxi-metilo-hidroxí-propil guar (CMHPG), solo o en combinación.

[0033] Polímeros naturales adicionales adecuados para ser utilizados como polímeros orgánicos de entrecruzamiento / agentes de gelificación de conformidad con la presente exposición incluyen, pero no se encuentran limitados a la goma de algarrobilla, a la goma de tara (*Cesalpina spinosa lin*), la goma de konjac (*Amorphophallus konjac*), el almidón, la celulosa, la goma de karaya, la goma de xantano, la goma de tragacanth, la goma arábiga, la goma Gatti, la goma de tamarindo, el carrageenan y los derivados de estos. Adicionalmente, los polímeros sintéticos y los copolímeros que contienen cualquiera de los anteriormente mencionados grupos funcionales, también pueden ser utilizados. Ejemplos de dichos polímeros sintéticos incluyen, pero no se encuentran limitados al poli-acrilato, el poli-meta-acrilato, el poli-acrilamida, el polivinil alcohol, el anhídrido maleico, los copolímeros de éter de metil-vinilo, y los polivinil-pirrolidona.

[0034] Generalmente hablando, la cantidad de agente de gelificación / polímero orgánico de entrecruzamiento que puede ser incluida en el fluido de tratamiento para ser utilizada en conjunción con las presentes invenciones, depende en la viscosidad deseada. De esta manera, la cantidad a incluir será una cantidad efectiva para lograr un deseado efecto de viscosidad. En ciertas incorporaciones ejemplares de las presentes invenciones, el agente de gelificación puede estar presente en el fluido de tratamiento en una cantidad en

el rango de alrededor de 0.1% a cerca de 60% por peso del fluido de tratamiento. En otras incorporaciones ejemplares, el agente de gelificación puede estar presente en el rango de alrededor de 0.1% a cerca de 20% por peso del fluido de tratamiento. En general, sin embargo, la cantidad de polímero orgánico de entrecruzamiento incluido en los fluidos de tratamiento de pozos, aquí descrita, no es particularmente crítica a condición de que la viscosidad del fluido sea lo suficientemente alta como para mantener las partículas del agente de soporte u otros aditivos, suspendidos durante el paso de inyección de fluido al interior de la formación subterránea. Así, dependiendo en la aplicación específica del fluido de tratamiento, el polímero orgánico de entrecruzamiento podrá ser agregado al fluido acuoso de base, en concentraciones que varían en el rango de alrededor de 15 a 60 libras por mil galones (pptg), por volumen de la totalidad del fluido acuoso (1.8 a 7.2 kgr/m^3). En un adicional alcance no limitante de las presentes invenciones, la concentración puede variar de alrededor de 20 pptg (2.4 kgr/m^3) a cerca de 40 pptg (4.8 kgr/m^3). En aspectos adicionales y no restrictivos de la presente exposición, el agente de gelificación / polímero orgánico de entrecruzamiento presente en el fluido acuoso de base, puede variar en el rango de alrededor de 25 pptg (alrededor de 3 kgr/m^3) a cerca de 40 pptg (cerca de 4.8 kgr/m^3) de la cantidad total de fluido. Cualquier persona entrenada en el arte, con el beneficio de esta exposición, podrá reconocer el apropiado agente de gelificación y la cantidad del agente de gelificación a ser utilizado para alguna aplicación en particular. Preferiblemente, de conformidad con un aspecto de la presente exposición, la composición de fluido o el sistema de tratamiento de pozos, podrán contener alrededor de 1.2 kgr/m^3 (0.075 lb/ft^3) a cerca de 12 kgr/m^3 (0.075 lb/ft^3) del polímero orgánico de entrecruzamiento / agente de gelificación, preferiblemente de alrededor de 2.4 kgr/m^3 (0.15 lb/ft^3) a cerca de 7.2 kgr/m^3 (0.45 lb/ft^3).

[0035] Las composiciones del modificador de entrecruzamiento útiles en las formulaciones del fluido de tratamiento de la presente exposición, comprenden de uno o más aditivos de control de entrecruzamiento, los cuales son seleccionados a partir del grupo que consiste de agentes acídicos, de agentes alcalinos, de sales, de las combinaciones de cualquiera de estos agentes (por

ejemplo, las sales y los agentes alcalinos), cuyas combinaciones también pueden servir como agentes depresores del punto de congelamiento. Los agentes depresores del punto de congelamiento, en sí mismos, también pueden ser opcionalmente incluidos en la composición del aditivo de entrecruzamiento, de conformidad con la presente exposición, de manera separada y distintiva de los modificadores de entrecruzamiento.

[0036] Los agentes ácidos que pueden ser utilizados como modificadores de entrecruzamiento, de conformidad con la presente exposición, incluyen los ácidos orgánicos e inorgánicos, como también las combinaciones de éstos. Agentes ácidos ejemplares y adecuados para ser utilizados aquí, incluyen el ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), el ácido bórico (H_3BO_3), el ácido carbónico (H_2CO_3), el ácido hidrocórico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3), el gas del ácido hidrocórico (HCl(g)), el ácido perclórico (HClO_4), el ácido hidro-brómico (HBr), el ácido hidro-iódico (HI), el ácido fosfórico (H_3PO_4), el ácido fórmico (HCO_2H), el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido fluoro-sulfúrico (FSO_3H), el ácido fluoro-antimónico (HFSbF_5), el ácido sulfónico de p-tolueno (pTSA), el ácido tri-fluoro-acético (TFA), el ácido triflico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), el ácido etano-sulfónico, el ácido metano-sulfónico (MSA), el ácido málico, el ácido maléico, el ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), el ácido salicílico, el ácido sulfónico tri-fluoro-metano, el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido tartárico, y sulfato pesado expresado por la fórmula general XHSO_4 (en donde X es un metal alcalino, tal como Li, Na, y K).

[0037] Los agentes alcalinos que pueden ser utilizados como modificadores de entrecruzamiento de conformidad con la presente exposición incluyen, pero no se encuentran limitados a, los agentes alcalinos orgánicos e inorgánicos (bases), como también a las combinaciones de estos. Agentes alcalinos ejemplares y adecuados para ser utilizados aquí incluyen, pero no se encuentran limitados a, los compuestos heterocíclicos que contienen hidrógeno y aminas, tales como el amoníaco, la amina de metilo, la piridina, la imidazola, la histidina, y el benzimidazola; los hidróxidos de los metales alcalinos y los metales de tierra y alcalinos, incluyendo, pero no limitados a, el hidróxido de potasio (KOH), el hidróxido de sodio (NaOH), el hidróxido de bario (Ba(OH)_2), el hidróxido de cesio (CsOH), el hidróxido de estroncio (Sr(OH)_2), el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), el hidróxido de litio (LiOH), y el hidróxido de rubidio (RbOH);

los óxidos tales el óxido de magnesio (MgO), el óxido de calcio (CaO), y el óxido de bario; los carbonatos y los bi-carbonatos de los metales alcalinos, los metales de tierra alcalinos, y los metales de transición incluyendo el bicarbonato de sodio (NaHCO_3), el carbonato de sodio (Na_2CO_3), el carbonato de potasio (K_2CO_3), el bicarbonato de potasio (KHCO_3), el carbonato de litio (LiCO_3), el carbonato de rubidio (Rb_2CO_3), el carbonato de cesio (Cs_2CO_3), el carbonato de berilio (BeCO_3), el carbonato de magnesio (MgCO_3), el carbonato de calcio (CaCO_3), el carbonato de estroncio (SrCO_3), el carbonato de bario (BaCO_3), el carbonato de manganeso (II) (MnCO_3), el carbonato de hierro (II) (FeCO_3), el carbonato de cobalto (CoCO_3), el carbonato de níquel (II) (NiCO_3), el carbonato de cobre (II) (CuCO_3), el carbonato de zinc (ZnCO_3), el carbonato de plata (Ag_2CO_3), el carbonato de cadmio (CdCO_3), y el carbonato de plomo (Pb_2CO_3); las sales de fosfato tales como el fosfato di-hidrógeno de potasio (KH_2PO_4), el fosfato mono-hidrógeno de di-potasio (K_2HPO_4) y el fosfato de potasio tri-básico (K_3PO_4); los acetatos de los metales alcalinos, los metales de tierra alcalinos, y los metales de transición, tales como el acetato de potasio ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), el acetato de sodio, el acetato de litio, el acetato de rubidio, el acetato de cesio, el acetato de berilio, el acetato de magnesio, el acetato de calcio, el acetato de magnesio-calcio, el acetato de estroncio, el acetato de bario, el acetato de aluminio, el acetato de manganeso (III), el acetato de hierro (II), el acetato de hierro (III), y el acetato de cobalto, el acetato de níquel, el acetato de cobre (II), el acetato de cromo, el acetato de zinc, el acetato de plata, el acetato de cadmio, y el acetato de plomo (II); los formatos de los metales alcalinos, los metales de tierra alcalinos, y los metales de transición, tales como el formato de potasio (KCO_2H), el formato de sodio (NaCO_2H), y el formato de cesio (CsCO_2H); y los alcóxidos (bases conjugadas de un alcohol), incluyendo pero no limitados a, el alcóxido de sodio, el alcóxido de potasio, el tert-butóxido de potasio, el iso-propóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), el iso-propóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, en donde *i*-Pr es el grupo iso-propilo ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), y el tetra-etilo-orto-silicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).

[0038] Las sales que pueden ser utilizadas como los modificadores de entrecruzamiento de conformidad con la presente exposición incluyen, pero no se encuentran limitados a, las sales inorgánicas tales como las sales de

metales alcalinos, las sales de los metales de tierra alcalinos, y las sales de los metales de transición tales como las sales de halido como el cloruro de sodio, el cloruro de potasio, el cloruro de magnesio, el cloruro de calcio, y el cloruro de zinc; como también como las sales orgánicas tales como el citrato de sodio. El término “sal(es)”, tal como aquí se utiliza, denota tanto las sales acídicas formadas con los ácidos orgánicos y/o inorgánicos, como también como sales básicas formadas con las bases orgánicas y/o inorgánicas. Sales de adición ácida, ejemplares, incluyen los acetatos como el acetato de potasio, los ascorbatos, los benzoatos, los benzeno-sulfonatos, los bi-sulfatos, los boratos, los butiratos, los citratos, los camforatos, los camfor-sulfonatos, los fumaratos, los hidro-cloruros, los hidro-bromuros, los hidro-ioduros, los lactatos, los maleatos, los metano-sulfonatos, los naftaeleno-sulfonatos, los nitratos, los oxalatos, los fosfatos, los propionatos, los salicilatos, los succinatos, los sulfatos, los tartaratos, los tiocinatos, los tolueno-sulfonatos (también conocidos como tosilatos), y similares.

[0039] Sales básicas ejemplares incluyen las sales de amoníaco, las sales de los metales alcalinos tales como las sales de sodio, de litio, y de potasio, las sales de los metales de tierra alcalinos tales como las sales de magnesio y las sales de calcio, las sales con bases orgánicas (por ejemplo, las aminas orgánicas) tales como las di-ciclo-hexil-aminas, las t-buti-aminas, y las sales con ácidos de amina tales como la arginina, la lisina y similares. Los grupos básicos que contienen nitrógeno, de los compuestos orgánicos, también pueden ser cuaternizados con agentes tales como los halidos de los alquilos inferiores (por ejemplo, los cloruros de metilo, los cloruros de etilo, y los cloruros de butilo, los bromuros y los iodidos), los sulfatos di-alquilos (por ejemplo, los sulfatos de di-metilo, de di-etilo, de di-butilo), los halidos de cadena larga (por ejemplo, los cloruros de decilo, de laurilo, de estearilo, los bromuros y los iodidos), los halidos de aralquilos (por ejemplo, los bromuros de benzilo y los bromuros de fenetilo), y otros, de manera de formar sales orgánicas.

[0040] Tal como aquí se utiliza, el término “metal alcalino” se refiere a las series de elementos que comprenden el Grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos, y el término “metal de tierra alcalino” se refiere a las series de

elementos que comprenden el Grupo 2 de la Tabla Periódica de los Elementos, en donde el Grupo 1 y el Grupo 2 son las clasificaciones de la Tabla Periódica de conformidad con la *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada*, (2002). Los modificadores de entrecruzamiento preferibles y adecuados para ser utilizados en las composiciones descritas aquí, son los carbonatos de los metales alcalinos, los formatos de los metales alcalinos, los acetatos de los metales alcalinos, y los hidróxidos de los metales alcalinos. Típicos modificadores de entrecruzamiento incluyen el carbonato de potasio, el formato de potasio, el acetato de potasio, el hidróxido de potasio, y las combinaciones de estos. De conformidad con un aspecto de la presente exposición, el modificador de entrecruzamiento es una sal monovalente, un agente ácido, o un agente alcalino que reduce el punto de escurrimiento de la composición acuosa, tal como las sales de litio, las sales de sodio, las sales de potasio, o las sales de cesio, los agentes ácidos, o los agentes alcalinos. De conformidad con un adicional aspecto de la presente exposición, el modificador de entrecruzamiento es una sal divalente, un agente ácido, o un agente alcalino, que reduce el punto de escurrimiento de la composición acuosa, tales como las sales de magnesio o de calcio, los agentes ácidos y los agentes alcalinos.

[0041] Los agentes depresores del punto de congelamiento que también pueden ser utilizados como un modificador de entrecruzamiento, de conformidad con aspectos de la presente exposición, incluyen, pero no se encuentran limitados a, las sales de metales, incluyendo las sales de los metales alcalinos, las sales de los metales de tierra alcalinos, y las sales de los metales de transición de los ácidos orgánicos, los detergentes de los sulfonatos lineales, las sales de los metales del ácido caprílico, del ácido succínico, o las sales de estos, las sales de los metales de N-lauril-sarcosina, los naftalenos de alquilo, los poli-meta-acrilatos, tales como el Viscoplex® [Rohm RohMax] y el LZ® 7749B, 7742, y 7748 [todos de la Lubrizol Corp.] , el acetato de vinilo, el fumarato de vinilo, los co-polímeros de estireno/maleato, y otros agentes depresores del punto de congelamiento conocidos en el arte.

[0042] La cantidad del modificador de entrecruzamiento presente en las composiciones aditivas de entrecruzamiento varía en el rango de alrededor de

0.01% por peso a alrededor de 80% por peso de la cantidad total de la solución, y preferiblemente de alrededor de 0.1% por peso a cerca de 65% por peso. La cantidad del modificador de entrecruzamiento a ser utilizada, puede ser determinada basado en la relación del modificador de entrecruzamiento al agente de entrecruzamiento de los boratos racionadamente solubles, y varía de alrededor de 1:1 a cerca de 10:1, de manera preferible de alrededor de 1:1 a cerca de 5:1, incluyendo las relaciones entre estos rangos, tales como de alrededor de 2:1 a cerca de 2.5:1, de alrededor de 3:1 a cerca de 3.5:1, de alrededor de 4:1 a cerca de 4.5:1, inclusive.

[0043] El fluido base de los fluidos de tratamiento de pozos que pueden ser utilizados en conjunción con las composiciones y los métodos de estas invenciones, preferiblemente comprenden de un fluido con base acuosa, aunque opcionalmente también podrían comprender de un fluido basado en aceite, o de una emulsión, según se considere apropiado. El fluido de base puede ser de cualquier fuente, a condición de que no contenga compuestos que puedan afectar adversamente otros componentes en el fluido de tratamiento. El fluido base puede comprender de un fluido originado de una fuente natural o sintética. En ciertas incorporaciones ejemplares de las presentes invenciones, un fluido con base acuosa puede comprender de agua fresca o de agua salada, dependiendo en la densidad particular de la composición requerida. El término "agua salada" tal como aquí se utiliza, puede incluir "sistemas de salmueras" de agua salada insaturada o de agua salada saturada, tales como la salmuera de NaCl, o de KCl, como también de salmueras pesadas que incluyen CaCl_2 , CaBr_2 , y KCO_2H . Los sistemas de salmueras adecuados para ser utilizados aquí, pueden comprender de alrededor de 1% a cerca de 75% por peso de una sal apropiada, incluyendo alrededor de 3% por peso, alrededor de 5% por peso, alrededor de 10% por peso, alrededor de 15% por peso, alrededor de 20% por peso, alrededor de 25% por peso, alrededor de 30% por peso, alrededor de 35% por peso, alrededor de 40% por peso, alrededor de 45% por peso, alrededor de 50% por peso, alrededor de 55% por peso, alrededor de 60% por peso, alrededor de 65% por peso, alrededor de 70% por peso, y alrededor de 75% por peso, sin limitaciones, como también de concentraciones que se ajusten entre cualquiera

de dos de estos valores, tales como de alrededor de 21% por peso a cerca de 66% por peso de sal, inclusive. Generalmente hablando, el fluido base estará presente en el fluido de tratamiento de pozos en una cantidad que varía en el rango de alrededor de 2% a cerca de 99.5% por peso. En otras incorporaciones ejemplares, el fluido base puede estar presente en el fluido de tratamiento de pozos en una cantidad que varía en el rango de alrededor de 70% a cerca de 99% por peso. Dependiendo en la viscosidad deseada del fluido de tratamiento, mayor o menor cantidad del fluido base podría ser incluida, según se considere apropiado. Cualquier persona entrenada en el arte, con el beneficio de ésta exposición, podrá reconocer un fluido base apropiado, y una cantidad apropiada para ser utilizada en alguna aplicación escogida.

[0044] De conformidad con los métodos ejemplares de la presente exposición, un fluido acuoso de fracturación, como un ejemplo no limitante, es primeramente preparado por medio del mezclado de uno o más polímeros orgánicos de entrecruzamiento, en un fluido acuosos de base. El fluido acuoso de base puede ser, por ejemplo, agua, salmuera (por ejemplo, salmueras de NaCl o de KCl), espumas de base acuosa o mezclas de agua-alcohol. El fluido con base de salmuera puede ser cualquier tipo de salmuera, de tipo convencional o a ser desarrollada, la cual sirve como un medio adecuado para diversos componentes. A manera de conveniencia, en muchos casos el fluido basado en salmuera puede ser la salmuera disponible en el sitio utilizado en el fluido de terminación, como un ejemplo no limitante.

[0045] Cualquier adecuado aparato de mezclado puede ser utilizado para éste procedimiento. En el caso del mezclado por tandas, el polímero orgánico de entrecruzamiento, tal como el guar o como un derivado del guar y un fluido acuoso, son mezclados durante un período de tiempo suficiente como para formar una solución de gel o una solución viscosa. El polímero orgánico que es útil en las presentes invenciones es, preferiblemente, cualquier poli-sacárido hidratable que sea capaz de convertirse en gel en la presencia de un agente de inter-enlazado, para formar un fluido con base de gel. Los polímeros hidratables preferidos para las presentes invenciones son las gomas de guar, el guar de hidroxipropilo carboximetilo y el guar de hidroxipropilo, como también

las combinaciones de estos. En otras incorporaciones de la presente exposición, el polímero orgánico de entrecruzamiento, o el agente de gelificación, pueden ser de-polimerizados, según se considere necesario. El término "de-polimerización" tal como aquí se utiliza, se refiere generalmente a una reducción en el peso molecular del agente de gelificación. Los polímeros de-polimerizados se describen en la Patente de los Estados Unidos No. 6.488.091, cuya exposición relevante se incorpora aquí por referencia, según lo apropiado.

[0046] Adicional al fluido acuoso de base y al polímero orgánico de entrecruzamiento, el fluido de tratamiento comprende de un agente de entrecruzamiento, el cual es utilizado para entrecruzar el polímero orgánico y para crear un fluido de tratamiento viscoso. Mientras cualquier agente de entrecruzamiento puede ser utilizado, es preferible que el agente de entrecruzamiento sea un borato racionadamente soluble. Para los propósitos de la presente exposición, el término "racionadamente soluble" es definido como teniendo una solubilidad en agua a los 22° C (71.6° F) de menos de alrededor de 10 kgr/m₃, según lo determinado por medio del uso de procedimientos conocidos en los artes, tales como los descritos por Gülensoy, et al. [*M.T.A. Bull.*, no. 86, pp. 77-94 (1976); *M.T.A. Bull.*, no. 87, pp. 36-47 (1978)]. Por ejemplo, y sin limitaciones, los boratos racionadamente solubles que tienen una solubilidad en agua a los 22° C (71.6° F) que varía en el rango de alrededor de 0.1 kgr/m₃ a cerca de 10 kgr/m₃, son apropiados para ser utilizados en las composiciones aquí expuestas. Generalmente, de conformidad con la presente exposición, el agente de entrecruzamiento de boratos racionadamente solubles puede ser cualquier material que suministre y/o que libera iones de bórato en la solución. Boratos ejemplares, racionadamente solubles para ser utilizados como entrecruzadores en la composición de conformidad con la presente exposición incluyen, pero no se encuentran limitados a, el ácido bórico, los boratos de los metales alcalinos, los boratos de los metales de tierra de metales alcalinos, y los boratos de los metales de tierra alcalinos tales como el tetra-hidrato octa-borato di-sodio, el di-borato de sodio, como también el boro que contiene minerales y productos mineros. De conformidad con ciertos aspectos de la presente exposición, la concentración del agente de entrecruzamiento de boratos racionadamente solubles aquí

descrito, varía en el rango de alrededor de 0.01 kgr/m³ a cerca de 10 kgr/m³, preferiblemente de alrededor de 0.1 kgr/m³ a cerca de 5 kgr/m³, y aún preferiblemente de alrededor de 0.25 kgr/m³ a cerca de 2.5 kgr/m³, en el fluido de tratamiento de pozos.

[0047] Los minerales que contienen boro, adecuados para ser utilizados como el agente de entrecruzamiento de boratos racionadamente solubles, de conformidad con la presente exposición, son aquellos productos mineros que contienen 5% por peso o más de boro, incluyendo los minerales y los productos mineros, naturales y sintéticos, que contienen boro. Productos mineros y minerales, ejemplares, que contienen boro natural y sintético, adecuados para ser utilizados aquí, incluyen pero no se encuentran limitados al óxido de boro (B₂O₃), al ácido bórico (H₃BO₃), al borax (Na₂B₄O₇·10H₂O), la colemanita (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O), la frolovita Ca₂B₄O₈·7H₂O, la ginorita (Ca₂B₁₄O₂₃·8H₂O), la gowerita (CaB₆O₁₀·5H₂O), la howlita (Ca₄B₁₀O₂₃Si₂·5H₂O), la hydroboracita (CaMgB₆O₁₁·6H₂O), la inderborita (CaMgB₆O₁₁·11H₂O), la inderita (Mg₂B₆O₁₁·15H₂O), la inyoita (Ca₂B₆O₁₁·13H₂O), la kaliborita (Heintzita) (KMg₂B₁₁O₁₉·9H₂O), la kernita (rasorita) (Na₂B₄O₇·4H₂O), la kurnakovita (MgB₃O₃(OH)₅·15H₂O), la meyerhofferita (Ca₂B₆O₁₁·7H₂O), la nobleita (CaB₆O₁₀·4H₂O), la pandermita (Ca₄B₁₀O₁₉·7H₂O), la paternoita (MgB₂O₁₃·4H₂O), la pinnoita (MgB₂O₄·3H₂O), la priceita (Ca₄B₁₀O₁₉·7H₂O), la preobrazhenskita (Mg₃B₁₀O₁₈·4.5H₂O), (la probertita NaCaB₅O₉·5H₂O), la tertschita (Ca₄B₁₀O₁₉·20H₂O), la tincalconita (Na₂B₄O₇·5H₂O), la tunellita (SrB₆O₁₀·4H₂O), la ulexita (Na₂Ca₂B₁₀O₁₈·16H₂O), y la veatchita Sr₄B₂₂O₃₇·7H₂O, como también a cualquiera de los boratos de Clasificación, Clase Dana V-26, los boratos hidratados que contienen hidroxilo o halógen, según lo descrito y lo referenciado en Gaines, R.V., et al. [Nueva Mineralogía de Dana, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1997)], o los boratos de la clase V/G, V/H, V/J o V/K, de conformidad con el sistema de clasificación de Strunz [Hugo Strunz ; Ernest Nickel : Tablas de Mineralogía de Strunz, Novena Edición, Stuttgart : Schweizerbart, (2001)]. Cualquiera de estos pueden ser hidratados y pueden tener cantidades variables de agua de hidratación, incluyendo pero limitadas a los tetra-hidratados, los hemi-hidratados, los sesqui-hidratados, y los penta-hidratados. Adicionalmente, de conformidad con algunos aspectos de la

presente exposición, es preferible que los boratos racionadamente solubles, sean boratos que contengan al menos 3 átomos de boro por molécula, tal como los tri-boratos, los tetra-boratos, los penta-boratos, los hexa-boratos, los hepta-boratos, los deca-boratos, y similares. De conformidad con un aspecto de la presente exposición, el agente de entrecruzamiento preferido es un borato racionadamente soluble seleccionado del grupo que consiste de ulexita, colemanita, probertita, y mezclas de estas.

[0048] Los boratos racionadamente solubles que pueden ser utilizados como agentes de entrecruzamiento, de conformidad con los actualmente expuestos fluidos de tratamiento de pozos y con los métodos asociados incluyen, pero no se encuentran limitados a la nobleite y a la gowerita, todos los cuales pueden ser preparados según procedimientos conocidos. Por ejemplo, la producción de colemanita sintética, de la inyoita, de la gowerita, y de la meyerhofferita, se describen en la Patente de los Estados Unidos No. 3.332.738, asignada al Departamento de la Marina de los Estados Unidos, en la cual el borato de sodio o el ácido bórico son hechos reaccionar con compuestos tales como el $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, el CaCl_2 , el $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, durante un período desde 1 a 8 días. La síntesis de la ulexita a partir del borax y del CaCl_2 , también ha sido reportado [Gulensoy, H., et al., *Bull. Miner. Res. Explor. Inst. Turk.*, Vol. 86, pp. 75-78 (1976)]. De manera similar, la nobleite sintética puede ser producida por medio del tratamiento hidro-térmico de la meyerhofferita ($2\text{CaO}_3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en una solución de ácido bórico, durante 8 días, a los 85 ° C, según lo reportado en la Patente de los Estados Unidos No. 3.337.292. La Nobleite también puede ser preparada de conformidad con los procesos de Erd, McAllister y Vlisidis [*Mineralogista Americano*, Vol. 46, pp. 560-571 (1961), reportando la síntesis de laboratorio de la nobleite, por medio del mezclado de CaO con ácido bórico en agua, durante 30 horas, a los 48 ° C, seguido del mantenimiento del producto a los 68° C, durante 10 días. Otras técnicas que pueden ser utilizadas para generar materiales que contienen boro sintético, adecuados para ser utilizados en el proceso de la presente exposición, incluyen técnicas hidro-térmicas, tales como las descritas por Yu, Z.-T., et al. [*J. Chem. Soc., Dalton Transaction*, pp. 2031-2035 (2002)], así como también las técnicas de sol-gel [ver, por ejemplo, Komatsu, R., et al., *J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth*, Vol. 15,

pp. 12-18 (1988)] y las técnicas de fusión. Sin embargo, mientras que los boratos sintéticos racionadamente solubles, pueden ser utilizados en las composiciones y en los fluidos de tratamiento de pozos aquí descritos, los boratos naturales y racionadamente solubles son preferidos. Esto es debido, en parte, al hecho de que aunque las composiciones sintéticas tienen el potencial de ser de mayor pureza que los materiales que ocurren naturalmente, debido a que carecen de las impurezas minerales que se encuentran en los especímenes que ocurren naturalmente, estas generalmente tienen un relativo y comparativamente bajo contenido de borato.

[0049] La cantidad de iones de borato en la solución de tratamiento a menudo será dependiente en el factor pH de la solución. En una incorporación no limitativa de la presente exposición, el agente de entrecruzamiento es preferentemente uno de los minerales que contienen boro, seleccionados a partir del grupo que consiste de ulexita, de colemanita, de probertita, y de las mezclas de estas, presentes en el rango de alrededor de 0.5 hasta un exceso de alrededor de 45.0 pptg (libras por mil galones) del fluido de tratamiento de pozos. En otra incorporación no restrictiva, la concentración del agente de entrecruzamiento de los boratos racionadamente solubles se encuentra en el rango de alrededor de 3.0 pptg a cerca de 20.0 pptg del fluido de tratamiento de pozos.

[0050] Las composiciones de la presente exposición pueden adicionalmente contener un número de aditivos opcionalmente incluidos, según el caso o según se desee, dichos aditivos opcionales incluyen, pero no se encuentran limitados a, los agentes de suspensión/anti-estabilizadores, a los estabilizadores, a los defloculantes, a los /anti-estabilizadores, a los estabilizadores, a los defloculantes, a los interruptores, a los quelantes/secuestradores, a los no emulsificadores, a los aditivos para la pérdida de fluidos, a los biocidos, a los agentes de soporte, a los agentes moderadores, a los agentes de pesado, a los agentes humectantes, a los lubricantes, a los reductores de fricción, a los anti-oxidantes, a los agentes de control del factor pH, a los secuestrantes de oxígeno, a los agentes tensoactivos, a los estabilizadores finos, a los quelantes de metales, a los antioxidantes, a los

estabilizadores de polímeros, a los estabilizadores de arcilla, a los depresores del punto de congelamiento, a los inhibidores de escamas, a los disolventes de escalas, a los agentes de estabilización bituminosa, a los inhibidores de la corrosión, a los inhibidores de la cera, a los disolventes de la cera, a los inhibidores de la precipitación del asfalto, a los inhibidores del flujo de agua, a los químicos de consolidación de arena, a los agentes de control de fugas, a los modificadores de la permeabilidad, a los micro-organismos, a los fluidos visco-elásticos, a los gases, a los agentes de espumado, a los nutrientes para los micro-organismos y a las combinaciones de estos, de manera que ninguno de los aditivos opcionalmente incluidos reaccionen de manera adversa o afecten los otros constituyentes de estas invenciones. Diversos agentes de ruptura también pueden ser utilizados con los métodos y con las composiciones de la presente exposición, con el propósito de reducir o "romper" el gel del fluido, incluyendo pero no necesariamente limitado a las enzimas, a los oxidantes, a los polioles, a los ácidos amino-carboxílicos, y similares, conjuntamente con los auxiliares de ruptura del gel. Cualquier persona con entrenamiento ordinario en el arte podrá reconocer el tipo apropiado de aditivo útil para alguna operación particular de tratamiento subterráneo. Adicionalmente, todos dichos aditivos opcionales pueden ser incluidos según se necesite, a condición de que no desestabilicen la estructura, la estabilidad, el mecanismo de retraso controlado, o la subsiguiente degradación de los gel entrecruzados, al final de su utilización.

[0051] De conformidad con aspectos típicos de la presente exposición, el agente de entrecruzamiento (o los agentes, si se considera apropiado) es mantenido en una manera suspendida en el aditivo de entrecruzamiento por medio de la inclusión de uno o más agentes de suspensión, en la composición de aditivo de entrecruzamiento. El agente de suspensión típicamente actúa para incrementar la viscosidad del fluido y para prevenir el desajuste del agente de entrecruzamiento. Los agentes de suspensión también pueden minimizar la sinéresis, la separación del medio líquido, de manera de formar una capa sobre el aditivo concentrado de entrecruzamiento, luego de su envejecimiento. Agentes de suspensión adecuados para ser utilizados de conformidad con la presente exposición, incluyen los sólidos de alta gravedad y los sólidos con

baja gravedad, el último de los cuales puede incluir los sólidos activos tales como las arcillas, los polímeros, y las combinaciones de estos, y los sólidos inactivos. En un aspecto no limitante de la exposición, el agente de suspensión puede ser cualquier tipo de arcilla apropiada, incluyendo, pero no limitada a las arcillas del tipo de paligorskita como la sepiolita, la attapulgita, y las combinaciones de estas, las arcillas de esmectita tales como la hectorita, la montmorillonita, la kaolinita, la saponita, la bentonita, y las combinaciones de estas, las tierras de Fuller, las micas, tales como la muscovita y la flogopita, así como las arcillas sintéticas, tal como la laponita. El agente de suspensión también puede ser un polímero soluble en agua que se hidratará en los fluidos de tratamiento aquí descritos, luego de su adición. Polímeros solubles en agua de tipo adecuado que pueden ser utilizados en estos fluidos de tratamiento incluyen, pero no se encuentran limitados a los bio-polímeros sintetizados, tales como la goma de xantano, los derivados de la celulosa, los polímeros que ocurren de manera natural, y/o los derivados de cualquiera de estos polímeros solubles en agua, tales como las gomas derivadas de las semillas de las plantas. Diversas combinaciones de estos agentes de suspensión pueden ser utilizadas en las composiciones de los aditivos de entrecruzamiento de la presente exposición. Preferiblemente, de conformidad con ciertos aspectos de la presente exposición, el agente de suspensión es una arcilla seleccionada del grupo que consiste de attapulgita, de sepiolita, de montmorillonita, de caolinita, de bentonita, y de las combinaciones de estos.

[0052] La cantidad del agente de suspensión que puede ser incluida en las composiciones aditivas de entrecruzamiento aquí descritas, cuando ellas se encuentren incluidas, varían en concentraciones de alrededor de 1 libra por 42 galones de barril (bbl) a cerca de 50 libras por barril (ppb), o aún preferible de alrededor de 2 libras por barril a cerca de 20 libras por barril, incluyendo alrededor de 3 ppb, alrededor de 4 ppb, alrededor de 5 ppb, alrededor de 6 ppb, alrededor de 7 ppb, alrededor de 8 ppb, alrededor de 9 ppb, alrededor de 10 ppb, alrededor de 11 ppb, alrededor de 12 ppb, alrededor de 13 ppb, alrededor de 14 ppb, alrededor de 15 ppb, alrededor de 16 ppb, alrededor de 17 ppb, alrededor de 18 ppb, alrededor de 19 ppb, y varía entre cualquiera de estos dos valores, por ejemplo, de alrededor de 2 ppb a cerca de 12 ppb,

inclusive. Para los propósitos de la presente exposición, se debe tomar nota que una libra masa/bbl (lbm/bbl) es el equivalente de una libra de aditivo en 42 galones de los EEUU de líquido; la "m" es utilizada para denotar la masa, de manera de evitar alguna posible confusión con las libras fuerza (denotada por "lbf"). Observe que lbm/bbl puede ser equivalente escrita como PPB o ppb, pero dicha notación tal como aquí se utiliza no debe ser confundida con "partes por millón". En unidades SI, el factor de conversión es una libra por barril, igual a 2.85 kilogramos por metro cúbico, por ejemplo, 10 lbm/bbl = 28.5 kgr/m³).

[0053] Un de-floculante es un agente reductor utilizado para reducir la viscosidad o para prevenir la floculación, a veces (incorrectamente) referido como "dispersante". La mayoría de de-floculantes son polímeros del aniónicos de peso molecular bajo, que neutralizan las cargas positivas en los bordes de la arcilla. Ejemplos de de-floculantes adecuados para ser utilizados en las composiciones de la presente exposición incluyen, pero no se encuentran limitados a los poli-fosfatos, a los ligno-sulfonatos, a una forma en polvo del extracto del ácido tánico, del ladrillo del árbol del quebracho, utilizado como un de-floculante con factor pH alto y barro de cal) y diversos tipos de polímeros sintéticos solubles en agua.

[0054] Los fluidos acuosos de tratamiento de pozos de la presente exposición, pueden opcional y ventajosamente comprender de uno o más reductores de fricción, en una cantidad que varía de alrededor de 10% por peso a cerca de 95% por peso, según se considere apropiado. Tal como aquí se utiliza, el término "reductor de fricción" se refiere a los aditivos químicos que actúan para reducir pérdidas friccionales debido a la fricción entre el fluido acuoso de tratamiento en un flujo turbulento y en bienes tubulares (por ejemplo, en las tuberías, en las tuberías enroscadas, etc.) y/o la formación. Agentes adecuados de reducción de la fricción para ser utilizados con las composiciones de fluido acuoso de tratamiento, de la presente exposición, incluyen pero no se encuentran limitados a los compuestos no iónicos y solubles en agua, tales como los glicoles de poli-alquileo y el óxido de polietileno, y los polímeros y los co-polímeros, incluyendo pero no limitados al acrilamida y/o a los co-polímeros de acrilamida, al poli (dimetil-lamino-metilo acrilamida), la sal de

sodio sulfonato de poliestireno, y las combinaciones de estos. De conformidad con este aspecto de la exposición, el término "copolímero," tal como aquí se utiliza, no se encuentra limitado a los polímeros que comprenden de dos tipos de unidades monoméricas, pero está supuesto a incluir cualquier combinación de unidades monoméricas, por ejemplo, los ter-polímeros, los tetra-polímeros, y similares.

[0055] De conformidad con cierto aspectos no limitantes de la presente exposición, los fluidos acuosos de tratamiento de pozos aquí descritos, pueden opcionalmente incluye uno o más agentes de quelación, con el propósito de remediar instancias en las que tienen el potencial para perjudicialmente afectar el entrecruzamiento controlado de las soluciones que aquí se describen, por ejemplo, para remediar situaciones de agua contaminada. Tal como aquí se utiliza, el término "agente de quelación" se refiere a los compuestos que contienen uno o más átomos donantes que puedan combinarse para coordinar el enlazamiento con un solo ión de metal, para formar una estructura cíclica equivalentemente conocida como un complejo quelante, o como quelato, de ésta manera desactivando los iones de metal a fin de que normalmente no puedan reaccionar con otros elementos o iones, para producir sedimentos o escalas. Dichos quelatos tienen las estructuras esenciales de uno o más enlaces coordinados formados entre un ión de metal y dos o más átomos en la molécula del agente quelante, alternativamente referido como un "ligando". Los agentes quelantes adecuados para ser utilizados aquí pueden ser el mono-dentato, el bi-dentato, el tri-dentato, el octa-dentato, y similares, sin limitaciones. La cantidad del agente quelante utilizado en las composiciones aquí descritas dependerá en el tipo y en la cantidad de ión o de iones a ser quelados o retirados. De modo semejante, cuando los agentes quelantes son incluidos en las composiciones de la presente exposición, es preferible que el factor de pH de los fluidos de tratamiento de pozos aquí descritos, sean mantenidos sobre el factor de pH al cual el ácido libre del agente quelante se precipitaría; generalmente, esto significa mantener el factor de pH de la composición sobre alrededor de 1, previo al suministro del fluido de tratamiento en el fondo del pozo.

[0056] Agentes quelantes adecuados para ser utilizados con las composiciones y los fluidos de tratamiento de pozos de la presente exposición incluyen, pero no se encuentran limitados al ácido acético; a los polímeros acrílicos; a los ácidos amino-poli-carboxílicos y los ácidos fosfónicos y las sales de sodio, de potasio y las sales de amonio de éstos; el ácido ascórbico; BayPure® CX 100 (imino-di-succinato de tetra-sodio, disponibles de la Corporación LANXESS, Pittsburgh, Pensilvania) y agentes quelantes similarmente biodegradables; los carbonatos, tales como el carbonato de sodio y el carbonato de potasio; el ácido cítrico; el ácido di-carboxi-metil-glutamico; el tipo de ácido amino-poli-carboxílico de los agentes quelantes, incluyendo pero no limitado al ácido ciclohexileno-di-amino-tetra-acético (CDTA), el ácido di-etileno-tri-amino-penta-acético (DTPA), el ácido etileno-di-amino-di-succinico (EDDS); el ácido etileno-di-amino-tetra-acético (EDTA), el ácido hidrox-etileno-etileno-di-amino-tri-acético (HEDTA), el ácido hidrox-etil-imino-di-acético (HEIDA), el ácido nitrilo-tri-acético (NTA), y la sal de sesqui-sodio del penta tri-amino di-etileno (el ácido del fosfónico de metileno)(DTPMP • Na₇), o las mezclas de estos; el Inulino (por ejemplo, el inulino carboxi-metilo sódico); el ácido málico; los aminoácidos no polares, tales como la metionina y similares; el ácido oxálico; los ácidos fosfóricos; los fosfonatos, en particular los fosfonatos orgánicos como el amino-tris-metileno-fosfonato sódico; los ácidos fosfónicos y sus sales, incluyendo pero no limitados al ATMP (ácido amino-tri-(metileno-fosfónico)), HEDP (ácido 1-hidrox-etilideno-1,1-fosfónico), HDTMPA (ácido hexa-metileno-di-amino-tetra-(metileno-fosfónico)), DTPMPA (ácido di-etileno-di-amino-penta-(metileno-fosfónico)), y el ácido 2-fosfono-butano-1,2,4-carboxílico, como los fosfonatos DEQUESTTM comercialmente disponibles, (Solutia, Inc., St. Louis, MO); los ésteres de fosfato; los ácidos del poli-amino-carboxílico; las poli-acrilaminas; los ácidos poli-carboxílicos; los ácidos poli-sulfónicos; los ésteres de fosfato; los fosfatos inorgánicos; los ácidos poli-acrílicos; el ácido fítico y los derivados de éstos (especialmente los derivados carboxílicos); los poli-aspartatos; los poli-acrilados; los aminoácidos polares (la forma alfa y la forma beta), incluyendo pero no limitados a la arginina, la asparagina, el ácido aspártico, el ácido glutámico, la glutamina, la lisina, y la ornitina; los sideroforos, incluyendo pero no limitados a la des-ferrio-xamina sideroforos Des-ferrio-xamina B (DFB, un agente complejo específico del hierro, originalmente obtenido a partir de un

metabolizante ferruginoso del Actino-micetas (*Streptomyces pilosus*), y el tri-droxamato cíclico producido por *P. stutzeri*, Des-ferrio-xamina E (DFE)); el ácido succínico; el ácido trii-droxámico y los derivados de estos, así como también las combinaciones de los anteriormente listados agentes de quelación, y los ácidos libres de dichos agentes de quelación (según se considere apropiado) y sus sales solubles en agua (por ejemplo, sus sales de Na^+ , K^+ , NH_4^+ , y Ca_2).

[0057] El agente quelante ejemplar y no limitante / complejos metálicos que pueden ser formados por los agentes quelantes de la presente exposición, con adecuados iones metálicos, incluyen los quelatos de las sales de bario (II), de calcio (II), de estroncio (II), de magnesio (II), de cromo (II), de titanio (IV), de aluminio (III), de hierro (II), de hierro (III), de zinc (II), de níquel (II), de estaño (II), o de estaño (IV) como el metal, y el ácido nitrilo-tri-acético, el ácido 1,2-ciclo-hexano-diamino-N,N,N',N' tetra-acético, el ácido di-etileno-tri-amina-penta-acético, el ácido etileno-dioxi-bis(etileno-nitrilo)-tetra-acético, el ácido tri-acético-N, (2-hidroxi-etilo)-etileno-diamino-N, N',N', el ácido tri-etileno-tetra-amino-hexa-acético o el ácido tri-acético-etilenodi-amina N-(hidroxi-etilo), o una mezcla de estos como un ligando.

[0058] El fluido de tratamiento de pozos de la presente exposición, también opcionalmente puede comprender de agentes de soporte, para ser utilizado en las aplicaciones subterráneas, tales como la fracturación hidráulica. Los agentes de soporte adecuados incluyen, pero no se encuentran limitados a la grava, a la arena natural, a la arena de cuarzo, a las partículas de garnet, de vidrio, las molidas, los granulados de nailon, los granulados de aluminio, de bauxita, de las cerámicas, los materiales polímeros, las combinaciones de estos, y similares, todo los cuales pueden opcionalmente estar revestidos con resinas, con agentes de modificación de la superficie, o con las combinaciones de estos. En caso de ser utilizados, estos revestimientos no deberían interactuar de forma indeseada con las partículas del agente de soporte, o con cualquier otro componente de los fluidos de tratamiento de las presentes invenciones. Cualquier persona con entrenamiento ordinario en el arte, con el beneficio de esta exposición, reconocerá el tipo apropiado, el tamaño, y la cantidad de las partículas de agente de soporte para ser utilizado en conjunción

con los fluidos de tratamiento de pozos de la presente exposición, de manera de lograr el resultado deseado. En ciertas incorporaciones no limitantes, las partículas del agente de soporte utilizadas, pueden estar incluidas en un fluido de tratamiento de pozos de las presentes invenciones, para formar un paquete de grava en el fondo del pozo, o como un agente de soporte en las operaciones de fracturación.

[0059] Los fluidos de tratamiento de las presentes invenciones pueden opcionalmente comprender de uno o más moderadores del factor pH, según sea necesario, y dependiendo en las características de la formación subterránea a ser tratadas. El moderador del factor de pH está típicamente incluido en los fluidos de tratamiento de las presentes invenciones, para mantener el factor pH en un rango deseado, entre otras cosas, para mejorar la estabilidad del fluido de tratamiento. Ejemplos de moderadores adecuados del factor de pH incluyen, pero no se encuentran limitados a los moderadores alcalinos, los moderadores acídicos, los moderadores neutrales, según se considere apropiado. Los moderadores alcalinos pueden incluir aquellos que comprenden, sin limitaciones, el amoníaco, y los carbonatos de potasio y de sodio, los bicarbonatos, sesqui-carbonates, y fosfatos de hidrógeno, en una cantidad suficiente como para proporcionar un factor de pH en el fluido de tratamiento, mayor de alrededor de pH 7, y aún preferentemente de acerca del pH 9 a cerca de pH 12. Adicionales moderadores alcalinos ejemplares del factor pH, incluyen el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de sodio, el bicarbonato de potasio, el di-acetato de sodio o de potasio, el fosfato de sodio o de potasio, el fosfato de hidrógeno de sodio o de potasio, el fosfato di-hidrógeno de sodio o de potasio, el borato de sodio, el di-acetato de sodio o de amonio, o las combinaciones de estos, y similares. Ventajosamente, las presentes invenciones no modifican el factor pH, permitiendo que el factor pH del fluido de tratamiento permanezca en un nivel deseado.

[0060] Los moderadores acídicos también pueden ser utilizados con la formulación de fluidos de tratamiento, de conformidad con la presente exposición. Una solución acídica del moderador es una que tiene un factor pH

de menos de 7. Las soluciones acídicas del moderador pueden estar hechas de un ácido débil y una de sus sales, tal como una sal sódica, puede ser obtenida de una fuente comercial. Un ejemplo sería una mezcla de ácido etanóico y etanoato de sodio en una solución. En este caso, si la solución contuviera concentraciones molares iguales de ambos, el ácido y la sal, tendría un factor pH de 4.76. Así, tal como aquí se utiliza, "el moderador acídico" se refiere a un compuesto o a compuestos que cuando son agregados a una solución acuosa, reducen el factor pH y ocasiona que la solución resultante resista un incremento en el factor pH cuando la solución es mezclada con soluciones de pH más elevados. El moderador acídico debe tener un pKa menor a 7. Algunos rangos actualmente preferidos de pKa del moderador acídico son menores de 7, menores de 6, menores de 5, menores de 4, y menores de 3. Los moderadores acídicos, con todos los valores individuales y los rangos de pKa menores de 7, se encuentran incluidos en la presente exposición. Ejemplos de moderadores acídicos adecuados para ser utilizados con los fluidos de tratamiento descritos aquí, incluyen pero no se encuentran limitados al fosfato, al citrato, al iso-citrato, al acetato, al succinato, al ascórbico, al fórmico, al láctico, al sulfúrico, al hidroclicóric, al nítrico, al benzoico, al bórico, al butírico, al caprico, al caprílico, al carbónico, al carboxílico, al oxálico, al pirúvico, al ftálico, al adípico, al citramálico, al fumárico, al glicólico, al tartárico, al iso-tartárico, al láurico, al maléico, al isomálico, al malónico, al orótico, al propiónico, al metil-propiónico, al poli-acrílico, al succínico, al salicílico, al 5 sulfo-salicílico, al valérico, al iso-valérico, al úrico, y a las combinaciones de estos, como una combinación de ácido fosfórico y uno o más azúcares que tienen un pH de entre 1 a cerca de 3, así como también otras bases y ácidos adecuados, tal como es conocido en el arte y que se describen en la *Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer* Edición 5, John Wiley & Sons, Inc., (2008). Otros moderadores acídicos adecuados son mezclas de un ácido y de una o más sales. Por ejemplo, un moderador acídico adecuado para ser utilizado aquí, puede ser preparado usando cloruro de potasio o ftalato de hidrógeno de potasio, en combinación con ácido hidroclicóric en concentraciones apropiadas.

[0061] Los secuestrantes de oxígeno también pueden estar incluidos en los fluidos acuosos de tratamiento de pozos de la presente exposición. Como aquí se utiliza, el término "secuestrante de oxígeno" se refiere a aquellos agentes químicos que reaccionan con el oxígeno disuelto (O_2) en las composiciones de la solución, con el propósito de reducir la corrosión que resulta de, o que se exagera debido al oxígeno disuelto (tal como por medio del sulfito y/o de los iones de bisulfito que se combinan con el oxígeno para formar sulfato). Los secuestrantes de oxígeno típicamente trabajan capturando el oxígeno disuelto en un fluido a ser circulado en un pozo de perforación, en una reacción química inofensiva que hace que el oxígeno no esté disponible para las reacciones corrosivas. Secuestrantes de oxígeno ejemplares y adecuados para ser utilizados aquí, incluyen pero no están limitados a los agentes que contienen metal, tales como los compuestos de organotín, los compuestos de níquel, los compuestos de cobre, los compuestos de cobalto, y similares; los hidrazinos; los ácidos ascórbicos; los sulfatos, tal como el tiosulfato penta-hidrato sódico; los sulfitos tales como el bisulfito de potasio, el meta-bisulfito de potasio, y el sulfito sódico; y las combinaciones de dos o más de dichos secuestrantes de oxígeno, según se considere apropiado, y dependiendo en las características particulares de la formación subterránea a ser tratada con un fluido de tratamiento elocuente de la presente exposición. Con el propósito de mejorar la solubilidad de los secuestradores de oxígeno, tales como el cloruro de estaño u otros agentes adecuados, de manera que puedan ser fácilmente combinados con las composiciones de la presente exposición, el (los) secuestrante (s) de oxígeno pueden ser pre-disueltos en una solución acuosa apropiada, por ejemplo, cuando el cloruro de estaño es utilizado como un secuestrador de oxígeno, puede ser disuelto en una solución de ácido acuoso diluido (por ejemplo, el ácido hidro-clórico) en un peso apropiado (por ejemplo, de % de aproximadamente 0.1% por peso a cerca de 20% por peso), antes de su introducción en los fluidos de tratamiento de pozos descritos aquí.

[0062] Otros aditivos comunes que pueden ser empleados en los fluidos de tratamiento de pozos, aquí descritos, incluyen los estabilizadores del gel que estabiliza el polímero orgánico de entrecruzamiento (típicamente, un polisacárido entrecruzado con un borato) durante un suficiente período de

tiempo, a fin de que el fluido pueda ser bombeado hacia la formación subterránea de objetivo. Los estabilizadores de gel, entrecruzados y adecuados, que pueden ser utilizados en los fluidos de tratamiento aquí descritos, incluyen pero no se encuentran necesariamente limitados al tiosulfato de sodio, a la di-etano-lamina, al tri-etano-lamina, al metanol, al hidroxietilglicina, el tetra-etileno-pentamina, el etileno-diamina, y las mezclas de estos.

[0063] Las composiciones de la presente exposición también pueden comprender de uno o más agentes de ruptura, adicionados en el tiempo apropiado durante el tratamiento de una formación subterránea que es penetrada por un pozo. Típicamente, una vez que un agente de soporte haya sido colocado en una fractura subterránea luego de una operación de fracturación, el fluido del soporte entrecruzado para el agente de soporte (tal como los descritos aquí) deberá ser reducido, y la torta del filtro con alto peso molecular, localizada en las caras de la fractura, deberá ser destruida para facilitar el limpiado, previo a la producción de la formación. Esto es comúnmente logrado a través del uso de "agentes de ruptura" – químicos que literalmente "rompen" las moléculas del polímero entrecruzado en pedazos más pequeños de bajo peso molecular, permitiendo que un fluido viscoso (tal como un fluido de fracturación) sea degradado de manera controlable hasta convertirse en un fluido reducido que pueda ser producido a partir de la formación [ver, por ejemplo, Ely, J. W., Fluidos de Fracturación y Aditivos, en los *Recientes Avances en Fracturación Hidráulica*, Sociedad de Ingenieros Petroleros, Inc.; Gidley, J. L., et al., Eds., Ch. 7, pp. 131-146 (1989); y Rae, P., y DiLullo, G., *SPE Documento No. 37359* (1996)]. De conformidad con esta exposición, el agente de ruptura que es adecuado para ser utilizado en las composiciones actualmente descritas, y los métodos de tratamiento asociados para las formaciones subterráneas, pueden ser un peróxido orgánico o inorgánico, ambos de los cuales pueden ser solubles en agua o únicamente ligeramente soluble en agua. Tal como se utiliza en ésta exposición, el término "peróxido orgánico" se refiere a los peróxidos orgánicos (aquellos compuestos que contienen un enlace oxígeno-oxígeno (- - O-O - -) (grupo peróxido) e hidroperóxidos orgánicos, mientras que el término "peróxido inorgánico" se refiere a

aquellos compuestos inorgánicos que contienen un elemento en su estado mas elevado de oxidación (tal como el ácido per-clórico, HClO_4), o que contienen el grupo peróxi ($-\text{O}-\text{O}-$). El término "ligeramente soluble en agua" tal como aquí se utiliza con referencia a los agentes de ruptura, se refiere a la solubilidad de un peróxido orgánico o un peróxido inorgánico en una cantidad de agua de aproximadamente 1 gramo/100 gramos de agua o menos, a la temperatura y la presión ambiental. Preferentemente, la solubilidad es de alrededor de 0.10 gramo o menos de peróxido por 100 gramos de agua. La determinación de la solubilidad de los peróxidos para ser utilizados como agentes de ruptura de conformidad con presente exposición, puede ser medida por medio de cualquier método apropiado, incluyendo pero no limitado los métodos HPLC, a los métodos volta-métricos, y a los métodos de análisis volumétrico tales como los análisis volumétricos yodo-métricos descritas en el *Libro de Texto de Vogel, Análisis Químico Cuantitativo*, Edición 6, Prentice-Hall (2000).

[0064] De conformidad con este aspecto de la presente exposición, se describen procesos para el suministro de un fluido de tratamiento de pozos (tal como un fluido de fracturación) que comprende de un polisacárido, de un agente de entrecruzamiento con boratos racionadamente solubles, y de un modificador de entrecruzamiento localizado en una formación subterránea que es penetrada por un pozo, hacer contactar el fluido entrecruzado y estabilizado en borato con un agente de ruptura orgánico o inorgánico que es soluble o sólo ligeramente soluble, en donde el agente de ruptura está presente en una cantidad suficiente como para reducir la viscosidad. De conformidad con dichos procesos, las tandas individuales de los fluidos entrecruzados pueden ser periódicamente tratadas con el agente de ruptura orgánico o inorgánico, a fin de que el agente de ruptura esté provisto intermitentemente en el pozo, o alternativamente e igualmente aceptable, todos fluidos entrecruzados utilizados en una operación dada puede ser tratado, de manera que el agente de ruptura esté efectivamente provisto al pozo.

[0065] Los peróxidos orgánicos adecuados para ser utilizados como agentes de ruptura de conformidad con la presente exposición, pueden requerir de grandes cantidades de energía de activación para la formación radical del peroxi, y

temperaturas de almacenamiento relativamente altas que usualmente exceden de alrededor de 80° F. Las elevadas energías de activación y las temperaturas de almacenamiento de los peróxidos orgánicos adecuados para ser utilizados con las composiciones aquí expuestas, le ofrecen estabilidad a las composiciones, las cuales a su vez pueden proporcionar un período de vida de estantería práctico. Los peróxidos orgánicos adecuados para ser utilizados como agentes de ruptura incluyen pero no están limitados al hidro-peróxido cumeno, al t-butilo hidro-peróxido, el t-butilo cumilo peróxido, el di-t-butyl de peróxido, el di-(2-t-butilo-peroxi-isopropilol) benzeno, 2,5-di-metilo-2,5-di(t-butilo-peroxi)hexano, 2,2-di-(t-butilo peroxi) butano, t-amilo hidro-peróxido, benzoilo de peróxido, las mezclas de estos, y las mezclas de los peróxidos orgánicos con uno o más agentes adicionales, tales como el persulfato de potasio, los ligandos de nitrógeno (por ejemplo, EDTA o 1,10-fenatrolina). Por ejemplo, el hidro-peróxido de cumeno tiene una leve solubilidad al agua de aproximadamente 0.07 gramo/100 gramos de agua, un nivel de activación de energía de alrededor de 12 kJ/mol en tolueno, y una vida media de alrededor de 10 horas a los 318° F.

[0066] Los peróxidos orgánicos e inorgánicos, ligeramente solubles en agua, son preferidos para ser utilizados en las aplicaciones donde puedan tener mejor retención en la fractura durante la inyección, que los peróxidos orgánicos e inorgánicos y solubles en agua. Mientras no se limita la razón para esto a una sola teoría, dicha retención probablemente puede ser debida a la torta del filtro de polisacárido en sí mismo. La torta, cuando se encuentra expuesta a un diferencial de presión durante el bombeo hacia el interior de la formación, permite que la fase de agua se filtre a través del espesor de la torta. Luego de atravesar la torta del filtro, el agua, y cualquier solución asociada soluble en agua, podrán ingresar en la matriz de formación. Consecuentemente, los peróxidos solubles en agua pueden comportarse en un modo similar a los persulfatos, con una fracción de tamaño considerable degenerándose en la matriz de la formación. En contraste, la mayor parte de los peróxidos orgánicos e inorgánicos, ligeramente solubles en agua, sugeridos para ser utilizados aquí, no se encuentran en la fase de agua y consecuentemente no se filtran a través de la torta del filtro de polisacárido hacia el interior de la formación. La mayor

parte de los peróxidos orgánicos e inorgánicos aquí descritos como adecuados para ser utilizados con los fluidos de la presente exposición, pueden resultar atrapados dentro de la matriz de la torta. Debido a esto, la concentración del peróxido orgánico e inorgánico deberá incrementarse dentro de la fractura, a casi la misma tasa que la del polisacárido, mientras que se retienen cantidades suficientes para degradar el fluido y la torta de filtrado.

[0067] La tasa de degradación del peróxido orgánico e inorgánico, ligeramente soluble en agua, dependerá en la temperatura y en la concentración del peróxido orgánico e inorgánico. La cantidad de peróxido orgánico ligeramente soluble en agua utilizado, es una cantidad suficiente como para reducir la viscosidad o la ruptura de un gel, sin una reducción prematura en la viscosidad. Por ejemplo, si el promedio del polímero polisacárido gelificado tiene un peso molecular de aproximadamente dos millones, y si la reducción deseada en el peso molecular es de aproximadamente 200,000 o menos, entonces la reducción conllevaría a cerca de diez cortes. Una concentración de 20 ppm del peróxido orgánico debería degradar el polisacárido, sin una reducción prematura en la viscosidad. Preferentemente, la cantidad de peróxido orgánico varía en el rango de aproximadamente 5 ppm a cerca de 15.000 ppm, basado en el fluido. Típicamente, la concentración depende de ambos, el contenido de polisacárido, preferentemente en cerca de 0.24%, a cerca de 0.72% (peso /volumen) y en la temperatura. El rango de temperatura aplicable, adecuado para ser utilizado con estos peróxidos, varía en el rango de aproximadamente 125° F a cerca de 275° F, mientras que el pH aplicable puede variar desde un pH 3 a cerca de un pH 11. Adicionalmente, el tamaño promedio de la partícula del agente de ruptura del peróxido, puede variar en el rango de aproximadamente 20 mallas a aproximadamente 200 mallas, y preferentemente de aproximadamente 60 mallas a cerca de 180 mallas.

[0068] Los peróxidos inorgánicos adecuados para ser utilizados como agentes de ruptura, en combinación con las composiciones de la presente exposición incluyen, pero no se encuentran limitadas a los peróxidos del metal alcalino, a los peróxidos de los metal de tierra alcalina, a los peróxidos de los metales de transición, y las combinaciones de estos, tal como aquellos descritos por

Skinner, N. y Eul, W., en *Kirk Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química*, J. Wiley & Sons, Inc., (2001). Los peróxidos del metal alcalino ejemplares y adecuados para ser utilizados en asociación con la presente exposición, incluyen pero no se limitan al peróxido sódico, al peróxido de hipoclorito sódico, al peróxido de potasio, al persulfato de potasio, al superóxido de potasio, al peróxido de litio, y a las mezclas de dichos peróxidos, tales como del peróxido de sodio/potasio. Los peróxidos de metales de tierra alcalina incluyen el peróxido de magnesio, el peróxido de calcio, el peróxido de estroncio, y el peróxido de bario, así como también los peróxidos mixtos tales como el peróxido de calcio/magnesio. Los peróxidos de los metales de transición que pueden ser utilizados en las composiciones aquí descritas, incluyen cualquier peróxido que comprende de un metal del Grupo 4 al Grupo 12 de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como el peróxido de zinc.

[0069] Adicionales aditivos comunes que pueden ser utilizados en conjunción con los fluidos de tratamiento de pozos actualmente descritos, son enzimas estabilizadoras de los agentes de ruptura (proteína). Estos compuestos pueden actuar para estabilizar cualquier enzima y/o proteína utilizada en el tratamiento de los fluidos, con el propósito de eventualmente inducir la ruptura del gel, luego de que la formación subterránea es tratada, de manera que todavía serán efectivos al momento en el cual se desee la ruptura del gel. En el caso de que las enzimas se degraden muy tempranamente, estas no estarán disponibles para eficazmente para producir la ruptura del gel en el tiempo adecuado. Ejemplos no limitantes de enzimas estabilizadores del agente de ruptura que pueden ser incorporadas en los fluidos de tratamiento de pozos, de la presente exposición, incluyen el sorbitol, el manitol, el glicerol, los citratos, los ácidos amino-carboxílicos y sus sales (EDTA, DTPA, NTA, etc.), los fosfonatos, los sulfonatos y las mezclas de estos.

[0070] Los aditivos retardados de entrecruzamiento y los fluidos de tratamiento de la presente exposición, pueden ser utilizados en cualquier operación subterránea de tratamiento, donde dicho fluido de tratamiento sería apropiado, tal como en una operación de terminación o de estimulación, en donde la viscosidad y el entrecruzamiento de dicho fluido de tratamiento será

ventajosamente controlada o modificada. Los tipos ejemplares de formaciones subterráneas incluyen, sin limitaciones, la perforación de un pozo, la terminación de un pozo, la estimulación de una formación subterránea con operaciones de tratamiento como la fracturación (incluyendo la fracturación hidráulica y la fracturación espumante) y/o la acidificación (incluyendo los procesos de acidificación de la matriz y los procesos de la fracturación del ácido), las operaciones de desviación, las operaciones de control de agua, y las operaciones de control de la arena (tal como los procesos de empaque de la grava), así como también a numerosas otras operaciones de tratamiento subterráneo, preferentemente aquellas asociadas con las operaciones de recuperación de hidrocarburo. Tal como aquí se utiliza, el término "tratamiento," o "tratando," se refiere a cualquier operación subterránea que utiliza un fluido en conjunción con una deseada función y/o con un deseado propósito. El término "tratamiento," o "tratando," no implica acción alguna en particular por los fluidos de la presente exposición.

[0071] Otras y adicionales incorporaciones que utilizan uno o más aspectos de las invenciones anteriormente descritas, pueden ser ideadas sin separarse del espíritu de las invenciones de los Solicitantes. Adicionalmente, los diversos métodos e incorporaciones de los fluidos de tratamiento de pozos y los métodos de aplicación aquí descritos, pueden ser incluidos en combinación conjunta, para producir variaciones de los métodos y de las incorporaciones expuestos. La discusión de los elementos singulares puede incluir los elementos plurales y viceversa.

[0072] Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar las incorporaciones preferidas de las invenciones. Deberá ser apreciado por aquellas personas entrenadas en el arte, que las técnicas expuestas en los ejemplos que siguen, representan técnicas descubiertas por los inventores para funcionar bien en la práctica de las invenciones, y de esta manera pueden considerarse como modos constituyes preferidos para su práctica. Sin embargo, aquellas personas con entrenamiento en el arte, en vista de la presente exposición, aprecian que muchos cambios pueden ser hechos en las incorporaciones específicas, las

cuales son expuestas y todavía obtienen un resultado análogo o similar, sin separarse del campo de acción de las invenciones.

[0073] **EJEMPLOS**

[0074] **Ejemplo 1: Procedimiento general de evaluación del entrecruzamiento.**

[0075] El grado de entrecruzamiento de varios de los minerales que contienen boro fue determinado utilizando métodos estándar, según lo descrito, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. 7.018.956. En general, para realizar las pruebas de entrecruzamiento, una solución de KCl-guar de 2 % fue preparada disolviendo 5 gramos de cloruro de potasio (KCl) en 250 mL de destilado o de agua de chorro, seguido de la adición de 0.7 gramos de polímero del guar, tal como WG-35 TM (disponible de Servicios Energéticos de la Halliburton, Inc., Duncan, OK), o el equivalente. La mezcla resultante fue agitada utilizando una mezcladora, durante 30 a 60 minutos, para permitir la hidratación. Una vez que el guar haya hidratado completamente, el pH de la solución fue determinada con una sonda estándar de pH, y la temperatura se registró. Típicamente, la mezcla inicial del guar ha tenido un pH que estaba en el rango de aproximadamente 7.5 a cerca de 8., y ha tenido una viscosidad inicial (según lo determinado en un viscómetro del Modelo 35A FANN ®, disponible de la Compañía de Instrumentos Fann, Houston, Texas) con un rango de aproximadamente 16 cP hasta aproximadamente 18 cP a los 77° F. Un volumen de 250 mL de la solución de guar fue colocada en una jarra limpia, seca de la mezcladora Waring y la velocidad de mezclado del motor de la mezcladora fue ajustada usando un reóstato (por ejemplo, un controlador de voltaje Variac), para formar un vórtice en la solución del guar, de manera que el perno de bellota (el perno de la hoja de la mezcladora) y un área pequeña de la hoja, que circunda el perno de la bellota en el fondo de la jarra de la mezcladora haya quedado completamente expuesta, pero aún no tan alto como para permitir la entrada de cantidades significativas de aire en la solución de guar. Mientras que se mantuvo el mezclado a ésta velocidad, 0.44 mL de solución del aditivo de entrecruzamiento conteniendo boratos con

racionalmente solubles, fue agregada a la mezcla de guar para efectuar el entrecruzado.

Luego de la adición de la totalidad de la muestra que contiene material de boro a la solución de guar, un cronómetro fue activado simultáneamente. La tasa de entrecruzamiento es expresada por medio de tres diferentes registros de tiempo: el cierre del vórtice, T_1 , parte superior estática, T_2 , y el tiempo de colgado, T_3 . T_1 está aquí definido como el tiempo transcurrido entre el momento en el que el material de entrecruzamiento que contiene boro es añadido, y el momento cuando el perno de la bellota en la jarra de la mezcladora se vuelve completamente cubierta por el fluido. T_2 es definido como el tiempo que ha transcurrido entre el momento cuando el material de entrecruzamiento que contiene boro es añadido, y el momento cuando la superficie superior del fluido en la jarra de la mezcladora haya sido detenido el rodamiento/movimiento y se torna sustancialmente estático. Estas dos mediciones son indicadas en las tablas como VC (por "cierre de vortex") y ST (por "parte superior estática"), respectivamente. La velocidad establecida de mezclado de la mezcladora, permaneció constante a todo lo largo de esta prueba (aunque la actual velocidad de mezclado puede ser reducida, a medida que la viscosidad del fluido de entrecruzamiento se incrementa). Opcionalmente, luego de que la T_2 haya sido grabada, el mezclado fue detenido y el fluido fue manualmente agitado entre dos vasos de ensayo, para observar la consistencia de la composición entrecruzada. Esta tercera medida opcional (T_3), generalmente referida como el tiempo de colgado, está definida aquí como el tiempo que ha transcurrido entre el momento en el cual el entrecruzador es agregado y el momento cuando el fluido de entrecruzamiento forma un labio rígido que puede colgar del borde del vaso de ensayo. Aquellas personas entrenadas en el arte de evaluación de dichos fluidos de fracturación reconocerán rápidamente a los parámetros fundamentales de evaluación de dichos fluidos en la manera descrita en estos Ejemplos, aunque las prácticas de pruebas y de procedimientos de experimentación individual puedan variar de aquellas descritas aquí.

[0076] **Ejemplo 2: Comparación de los tiempos de entrecruzamiento, basado en agua y basado en aceite.**

[0077] Los concentrados iniciales del entrecruzado fueron preparados en ambos, agua y diesel, de conformidad con procedimientos generales conocidos. En particular, el concentrado basado en agua fue preparado por medio del mezclado conjunto de 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL® HY, disponible de la Floridan Company, Quincy, FL), 0.857 gramos de celulosa poli-aniónica de baja viscosidad (GABROIL® LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos), 0.857 mL del modificador de viscosidad/defloculante NALCO® 9762 (disponible de la Compañía Nalco, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexite molido ($D_{50} = 11$ o 36) de la región Bigadic de Turquía, en 72.82 mL de agua de chorro, de Houston, Texas. El concentrado basado en diesel fue preparado mezclando 2.14 gramos de un agente suspendido, tal como CLAYTONE®AF o TIXOGEL® MP-100 (ambos disponibles del Southern Clay Products, Inc., Gonzales, Texas), 1.31 mL de un emulsificador como el Witco 605A (disponible de la Chemtura Corp., Middlebury, Connecticut), y 49.97 gramos de ulexita molida ($D_{50} = 11$ o 36) de la región de Bigadic de Turquía, en 72.36 mL de diesel.

[0078] Una mezcla de 2% de KCl-guar para ser utilizada con ambos, los concentrados basados en agua y basados en diesel, fue preparada como un modelo de típicos fluidos de tratamiento de pozos, y comprendió de una mezcla de 5 gramos de KCl y de 0.7 gramos de goma de guar (WG-35™, disponible de Servicios Energéticos de la Halliburton, Inc., Duncan, OK) en 250 mL de agua de chorro de Houston, Texas. El pH de la mezcla resultante de guar fue luego ajustado a 7 pH con ácido acético diluido ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$). Una concentración de 0.44 mL de soluciones basadas en agua o basadas en aceite, con boratos racionadamente solubles y suspendidos, fue mezclada con 250 mL de una solución de guar y el momento de entrecruzamiento fue determinado a los 100° F (37.78° C). Los resultados de estas comparaciones son mostrados en la Tabla A.

[0079] La Tabla A demuestra que las distribuciones del tamaño de las partículas, con un alto porcentaje de finuras suspendidas en un agua mineral saturado de borato, tienen poco impacto sobre los tiempos del entrecruzamiento, cuando son mezcladas en una composición del guar con bajo nivel de pH. Variando el tamaño de partícula D-50 del borato, de 11 a 36 micrones, cambia el tiempo de entre-enlazado en 3-5%, mientras que los mismos sólidos mezclados en un concentrado basado en aceite altera el tiempo de entrecruzamiento en 22%.

TABLA A: Comparaciones de los tiempos de entrecruzamiento para los aditivos de entrecruzamiento basados en aceite

Solución basada en Aditivo	pH del Aditivo	Molienda D-50	pH del Guar Acético	M:S ¹ del VC	% de Cambio	M:S del ST	% del Cambio	pH Final
Agua	8.97	11	7	2:39	-	3:02	-	8.93
Agua	8.98	36	7	2:46	-4.4	3:09	-3.8	8.93
Diesel	-	11	7	3:19	-	3:39	-	8.90
Diesel	-	36	7	4:04	-22.6	4:29	-22.8	8.90

Tal como se utiliza en ésta Tabla:
¹ La letra "M" designa minutos, y la letra "S" designa segundos, de manera que el valor "2:39" significa dos minutos y treinta y nueve segundos.
² El signo de mas (+) designa tiempos más rápidos, y el signo negativo (-) designa tiempos más lentos para los entrecruzados.

[0080] Ejemplo 3: Comparación en el tiempo de entrecruzamiento para los aditivos de entrecruzamiento del carbonato de potasio/acetato de potasio

[0081] Una serie de composiciones de aditivos de entrecruzamiento, que comprenden de cantidades variables de modificadores de acetato de potasio de entrecruzamiento (KC₂H₃O₂) y carbonato de potasio (K₂CO₃) fueron preparadas y sus tiempos de entrecruzamiento fueron evaluadas. En general, una mezcla de 2% de KCl-guar, tal como lo anteriormente descrito, fue preparada. Separadamente, 100 mL de solución del aditivo de entrecruzamiento fueron preparadas teniendo la proporción de una solución acuosa de KC₂H₃O₂ a K₂CO₃ recitada en las Tablas B-E. Por ejemplo, en la preparación de un 93.76% por volumen de KC₂H₃O₂/6.24% por volumen. El % de la solución modificadora de entrecruzamiento de K₂CO₃ (Tabla B), 68.20 mL de 10.22 libras de una solución de acetato de potasio (disponible de NA-

CHURS/ALPINE Solutions, Marion OH), fue agregada a 4.54 mL de 11.75 libras.gal de una solución de carbonato de potasio (disponible de NA-CHURS/ALPINE Solutions, Marion, OH) y la mezcla fue agitada para efectuar una solución completamente mezclada. A esta solución de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ se le agregó 2 gramos de arcilla de attapulгите (FLORIGEL®HY, disponible de la Compañía Floridan, Quincy, FL), y la solución se mezcló en una mezcladora de Hamilton Beach durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente, 0.857 gramos de celulosa poli-aniónica de baja viscosidad (GABROIL®LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos) fueron agregados, y la solución fue mezclada durante unos minutos 15 adicionales. A ésta mezcla se le añadió 0.857 mL de modificador/defloculante de viscosidad NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida (D50 = 36) de la región de Bigadic de Turquía, completando la composición del aditivo de entrecruzamiento. Una concentración de 0.44 mL del aditivo de entrecruzamiento $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ con boratos racionadamente solubles fue entonces mezclada con 250 mL de una solución de guar y el tiempo de entrecruzamiento fue determinado a los 100° F (37.78° C). Los resultados de estas comparaciones son mostrados en las Tablas B, C, D y E.

TABLAS B – E: Comparaciones de los tiempos de entrecruzamiento para los aditivos de entrecruzamiento de carbonato de potasio/acetato de potasio (guar con pH 7, partículas de borato con D-50 de 36 micrones).

KC ₂ H ₃ O ₂ /K ₂ CO ₃			pH del Aditivo de inter-enlace	M:S del VC	% de Cambio	M:S del ST	% de Cambio	pH Final	% de Cambio ⁴
Concentración del Modificador de entrecruzamiento	% Volumen de Solución	% peso Aditivo de entrecruzamiento							
TABLA B									
10.22 / 0	100 / 0	62.29 / 0	10.65	0:58	-	1:13	-	8.91	-
10.22 / 11.75	99.37 / 0.63	61.84 / 0.47	10.70	1:18	-34.5	1:38	-34.2	8.94	-
10.22 / 11.75	97.49 / 2.51	60.58 / 1.87	10.99	1:04	+17.9	1:20	+18.4	8.95	-
10.22 / 11.75	93.76 / 6.24	58.00 / 4.44	11.41	0:50	+21.9	1:01	+23.8	9.07	-
10.22 / 11.75	87.49 / 12.51	53.91 / 8.82	11.67	0:35	+30.0	0:42	+31.1	9.14	-
TABLA C									
Agua	Agua	Agua	8.98	2:46	-	3:09	-	8.93	-
10.22 / 11.75	97.49 / 2.51	60.58 / 1.87	10.99	1:04	+61.4	1:20	+57.7	8.95	+0.2
8.90 / 0	100 / 0	58.78 / 0	9.36	1:03	+62.0	1:18	+58.7	8.93	0
10.22 / 0	100 / 0	62.29 / 0	10.65	0:58	+65.1	1:13	+61.4	8.91	-0.2
8.90 / 11.75	97.49 / 2.51	57.04 / 2.04	9.91	0:55	+66.9	1:06	+65.1	8.94	+0.1
TABLA D									
8.90 / 0	100 / 0	58.78 / 0	9.36	1:03	-	1:18	-	8.93	-
10.22 / 0	100 / 0	62.29 / 0	10.65	0:58	+7.9	1:13	+6.4	8.91	-
8.90 / 11.75	97.49 / 2.51	57.04 / 2.04	9.91	0:55	-	1:06	-	8.94	-
10.22 / 11.75	97.49 / 2.51	60.58 / 1.87	10.99	1:04	-16.4	1:20	-21.2	8.95	-
TABLA E									
8.90 / 0	100 / 0	58.78 / 0	9.36	1:03	-	1:18	-	8.93	-
8.90 / 11.75	97.49 / 2.51	57.04 / 2.04	9.91	0:55	+12.7	1:06	+15.4	8.94	-
10.22 / 0	100 / 0	62.29 / 0	10.65	0:58	-	1:13	-	8.91	-
10.22 / 11.75	97.49 / 2.51	57.04 / 2.04	10.99	1:04	-10.3	1:20	-9.6	8.95	-

Tal como se utiliza en las Tablas:

¹ Concentración del KC₂H₃O₂ y del K₂CO₃ en la solución del modificador de entrecruzamiento, de manera que "10.22 /11.75" se refiere a 10.22 libras.gal de KC₂H₃O₂ y 11.75 libras.gal de K₂CO₃

² La proporción de soluciones acuosas de 8.90 o 10.22 libras.gal. de KC₂H₃O₂, y 11.75 libras.gal de K₂CO₃ contenidas en el modificador de entrecruzamiento, de manera que "99.37/0.63" se refiere a 99.37% por volumen de KC₂H₃O₂ y 0.63% por volumen de K₂CO₃

³ El porcentaje por peso de 8.90 o de 10.22 libras.gal de KC₂H₃O₂ , y 11.75 libras.gal de las soluciones de modificadores de entrecruzamiento, en la composición aditiva de entrecruzamiento, de manera que "61.84/0.47" se refiere a 61.84% por peso de KC₂H₃O₂ y de 0.47% por peso de K₂CO₃

⁴ El signo mas (+) designa los valores incrementados y el signo menos (-) designa los valores reducidos para el factor pH.

[0082] Ejemplo 4: Comparación en el tiempo de entrecruzamiento para los aditivos de entrecruzamiento del carbonato de potasio/formato de potasio

[0083] Una serie de composiciones de aditivos de entrecruzamiento, que comprenden de cantidades variables de modificadores de formato de potasio entrecruzamiento (KCO₂H) y de carbonato de potasio (K₂CO₃) fueron preparadas y sus tiempos de entrecruzamiento fueron evaluadas. En general, una mezcla de 2% de KCl-guar, que tiene un pH 7, tal como lo anterior descrito, fue preparada. Separadamente, 100 mL de solución del aditivo de entrecruzamiento fueron preparadas teniendo la proporción de una solución acuosa de KCO₂H a K₂CO₃ recitada en las Tablas F-1. Por ejemplo, en la preparación de la mezcla en la entrada 2 de la Tabla F, 67.31 mL de 11.22 libras.gal de formato de potasio

(KCO_2H , disponible de NA-CHURS/ALPINE Solutions, Marion, OH), fue mezclada con 5.06 mL de agua de chorro de Houston Texas, generando una mezcla de 11.0 libras.gal. A esta solución se le agregó 0.457 mL de 11.75 libras.gal de una solución de carbonato de potasio (K_2CO_3 , disponible de NA-CHURS/ALPINE Solutions, Marion, OH) y la mezcla fue agitada para efectuar una solución completamente mezclada. A esta solución de $\text{KCO}_2\text{H}/\text{K}_2\text{CO}_3$ le fue agregada 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL®HY, disponible de la Compañía Floridan, Quincy, FL), y la solución se mezcló con una mezcladora de Hamilton Beach durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente, 0.857 gramos de celulosa poli-aniónica de baja viscosidad (GABROIL®LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos) fueron agregados, y la solución fue mezclada durante unos minutos 15 adicionales. A ésta mezcla se le añadió 0.857 mL de modificador/defloculante de viscosidad NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida ($D_{50} = 36$) de la región de Bigadic de Turquía. El pH de la solución de guar, tal como lo anteriormente descrito, fue ajustado a un pH 7 con ácido fórmico diluido (HCO_2H). Una concentración de 0.44 mL de aditivo de entrecruzamiento de $\text{KCO}_2\text{H}/\text{K}_2\text{CO}_3$, con boratos suspendidos y racionadamente solubles, fue luego mezclada con 250 mL de una solución de guar, y el tiempo de entrecruzamiento fue determinado a los 100° F (37.78° C). Los resultados de estas comparaciones se muestran en las Tablas F, G, H e I.

TABLAS F-I: Comparaciones de los tiempos de entrecruzamiento para los aditivos de entrecruzamiento de carbonato de potasio/formato de potasio (guar con pH 7, partículas de borato con D-50 de 36 micrones).

KCO ₂ H/K ₂ CO ₃			pH Aditivo Entrecru	M:S VC	% Cambio	M:S ST	% Cambio	pH Final	% Cambio
Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal ¹	% Vol Solución Modificador	% Peso Aditivo Entrecruzamiento							
TABLA F									
11 / 0	100 / 0	64.13 / 0	10.64	1:08	-	1:28	-	8.91	-
11 / 11.75	99.37 / 0.63	63.68 / 0.45	10.71	1:07	+1.5	1:24	+4.5	8.96	-
11 / 11.75	97.49 / 2.51	62.37 / 1.79	10.88	1:03	+6.0	1:20	+4.8	8.93	-
11 / 11.75	87.49 / 12.51	55.86 / 8.45	11.37	0:36	+42.9	0:42	+47.5	9.20	-
TABLA G									
Agua	Agua	Agua	8.98	2:15	-	2:37	-	8.93	-
9 / 0	100 / 0	59.28 / 0	9.26	1:09	+48.9	1:26	+45.2	8.98	+0.6
11 / 0	100 / 0	64.13 / 0	10.64	1:08	+49.6	1:28	+43.9	8.91	-0.2
9 / 11.75	97.49 / 2.51	57.51 / 2.02	9.93	1:05	+51.9	1:20	+49.0	8.93	0
11 / 11.75	97.49 / 2.51	62.37 / 1.79	10.88	1:03	+53.3	1:20	+49.0	8.93	0
TABLA H									
9 / 0	100 / 0	59.28 / 0	9.26	1:09	-	1:26	-	8.98	-
11 / 0	100 / 0	64.13 / 0	10.64	1:08	+1.4	1:28	-2.3	8.91	-
9 / 11.75	97.49 / 2.51	57.51 / 2.02	9.93	1:05	-	1:20	-	8.93	-
11 / 11.75	97.49 / 2.51	62.37 / 1.79	10.88	1.03	+3.1	1:20	0	8.93	-
TABLA I									
9 / 0	100 / 0	59.28 / 0	9.26	1:09	-	1:26	-	8.98	-
9 / 11.75	97.49 / 2.51	57.51 / 2.02	9.93	1:05	+5.8	1:20	+7.0	8.93	-
11 / 0	100 / 0	64.13 / 0	10.64	1:08	-	1:28	-	8.91	-
11 / 11.75	97.49 / 2.51	62.37 / 1.79	10.88	1.03	+7.4	1:20	+9.1	8.93	-

Tal como se utiliza en las Tablas:

- ¹ Concentración del KCO₂H y del K₂CO₃ en la solución del modificador de entrecruzamiento, de manera que "11/11.75" se refiere a 11 lb.gal de KCO₂H y 11.75 lb.gal de K₂CO₃.
- ² Proporción de soluciones acuosas de 9 u 11 lb.gal de KCO₂H y de 11.75 lb.gal de K₂CO₃, contenidas en el modificador del entrecruzamiento, de manera que "99.37/0.63" se refiere a 99.37% por volumen de KCO₂H y 0.63% por volumen de K₂CO₃.
- ³ Porcentaje por peso de soluciones de modificador de entrecruzamiento de 9 u 11 lb.gal de KCO₂H y de 11.75 lb.gal de K₂CO₃, en la composición del aditivo de entrecruzamiento, de manera que "63.68/0.45" se refiere a 63.68% por peso de KCO₂H y a 0.45% por peso de K₂CO₃.

[0084] Ejemplo 5: Comparaciones de los tiempos de entrecruzamiento para los aditivos de entrecruzamiento con acetato, cloruro, acetato/acético, y un acetatos/ boratos racionadamente solubles sin finuras

[0085] Una serie de composiciones de aditivos de entrecruzamiento, que contienen una variedad de modificadores de entrecruzamiento fueron

, preparadas y sus tiempos de entrecruzamiento evaluados fueron evaluados. En particular, las mezclas comprendieron de acetato de potasio, de cloruro de potasio, de acetato de potasio con el pH ajustado a 7.5 con ácido acético, y con acetato de potasio con mas de 325 partículas de malla de boratos racionadamente soluble, fueron preparadas y sus tiempos de entrecruzamiento fueron evaluados, utilizando la metodología descrita aquí. Primero, una solución de guar fue preparada por medio del mezclado de 250 mL de agua de chorro de Houston, Texas, 5 gramos de cloruro de potasio (KCl, disponible de Univar USA, Inc., Houston, Texas) y 0.7 gramos de goma de guar (WG-35TM, disponible de Servicios Energéticos Halliburton, Inc., Duncan, OK). Esta solución de guar tuvo una viscosidad inicial de 16 cP @ 77° F (25° C), según lo medido en un viscómetro Modelo FANN 35A (disponible de la Fann Instrument Company, Houston, Texas). El pH de la mezcla de guar resultante fue luego ajustada a un pH 7 con ácido acético diluido (CH₃CO₂H).

[0086] 62.29% por peso del aditivo de entrecruzamiento KC₂H₃O₂ fue preparado por medio del mezclado de 72.83 mL de 10.22 lb-gal de solución de KC₂H₃O₂, y 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL®HY, disponible de la Compañía Floridan, Quincy, Florida). La solución fue luego mezclada con una mezcladora de Hamilton Beach durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente, 0.857 gramos de celulosa polianiónica de baja viscosidad (GABROIL ® LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos) fue agregada, y luego la solución fue mezclada durante 15 minutos adicionales. A esta mezcla se le agregó 0.857 mL de modificador/defoculante con viscosidad de NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida (D₅₀ = 36, o D_{.50} = 36, retenido en una malla tamizada de 325) de la región de Bigadic, Turquía.

[0087] De modo semejante, la solución de KCl fue preparada combinando 98.7 gramos de KCl (disponible de Univar, USA, Inc., Houston, Texas) con 308.35 mL de agua de chorro de Houston, Texas. La solución fue mezclada y filtrada a través de papel de filtro de piel de zapa, el filtrado fue una solución saturada del KCl. Una solución de base fue luego preparada utilizando 72.83 mL de 9.7 lb.gal de solución de KCl, 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL®HY,

disponibles de la Compañía Floridan, Quincy, Florida), 0.857 gramos de celulosa polianiónica de baja viscosidad (GABROIL® LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos), 0.857 mL de modificador/defoculante con viscosidad de NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida ($D_{50} = 36$), tal como lo descrito en previos aspectos.

[0088] El aditivo de entrecruzamiento con 61.46% por peso de $KC_2H_3O_2$ / 0.84% por peso de CH_3CO_2H fue preparado por medio del mezclado de 71.69 mL de una solución de 10.22 lb.ga de $KC_2H_3O_2$, y 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL®HY, disponible de la Compañía Floridan, Quincy, Florida). La solución fue luego mezclada con una mezcladora de Hamilton Beach durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente, 0.857 gramos de celulosa polianiónica de baja viscosidad (GABROIL® LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos) fue agregada, y luego la solución fue mezclada durante 15 minutos adicionales. A esta mezcla se le agregó 0.857 mL de modificador/defoculante con viscosidad de NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida ($D_{50} = 36$) de la región de Bigadic, Turquía.

[0089] Una concentración de 0.44 mL de los aditivos de entrecruzamiento $KC_2H_3O_2/CH_3CO_2H$ con boratos racionadamente solubles y suspendidos fue entonces mezclada con 250 mL de una solución de guar y el tiempo de entrecruzamiento fue determinado a los 100° F (37.78° C). Los resultados de estos experimentos son resumen en la Tabla J.

TABLA J: Resumen de los tiempos de entrecruzamiento para los aditivos de entrecruzamiento del Ejemplo 5 (guar con pH 7).

Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal ¹	% Vol Solución Modifica	% Peso Aditivo Entrecruzamiento	pH Aditivo Entrecruzamiento	M:S VC	% Cambio a Agua	M:S ST	% Cambio a Agua	pH Final	% Cambio a Agua
Agua	Agua	Agua ⁴	8.98	2:46	-	3:09	-	8.93	-
10.22 KC ₂ H ₃ O ₂	100	62.29 ⁴	10.65	0:58	+65.1	1:13	+61.4	8.91	-0.2
9.7 KCl	100	61.14 ⁴	8.88	1:22	+50.6	1:47	+43.4	8.92	-0.1
10.22 KC ₂ H ₃ O ₂ / 8.75/CH ₃ CO ₂ H	98.43 / 1.57	61.46 / 0.84 ⁴	9.20	1:45	+36.7	2:11	+30.7	8.73	-2.2
10.22 KC ₂ H ₃ O ₂	100	62.29 ⁵	10.81	6:55	-150.0	8:02	-155.0	8.74	-2.1

¹Concentración de KC₂H₃O₂, de KCl o de KC₂H₃O₂/CH₃CO₂H, en la solución de modificador de entrecruzamiento.

²Proporción de soluciones acuosas con 10.22 lb.gal de KC₂H₃O₂, con 9.7 lb.gal de KCl, y con 10.22 lb.gal de KC₂H₃O₂/8.75 lb.gal CH₃CO₂H, contenidas en el modificador de entrecruzamiento.

³Porcentaje por peso de 10.22 lb.gal de KC₂H₃O₂, 9.7 lb.gal de KCl, y 10.22 lb.gal de KC₂H₃O₂/8.75 lb.gal CH₃CO₂H, de la composición de aditivos de las soluciones del modificador de entrecruzamiento.

⁴Partículas de borato (D-50 de 36 micrones).

⁵Partículas de borato (D-50 de 36 micrones), retenidas en una malla tamizada de 325.

[0090] Ejemplo 6: Comparaciones químicas alcalinas para los aditivos de entrecruzamiento de acetato de potasio y formato de potasio

[0091] Una serie de composiciones de aditivos de entrecruzamiento, que comprenden de cantidades variables de modificadores de acetato de potasio entrecruzamiento (KC₂H₃O₂) y formato de potasio (KCO₂H) fueron preparadas y sus tiempos de entrecruzamiento fueron evaluadas en una solución de guar. En general, una solución de guar que tiene un pH de 7, fue preparada según lo previamente descrito, utilizando un guar WG-35TM (disponible de los Servicios Energéticos Halliburton, Inc., Duncan, OK), y tuvo una viscosidad inicial a 300 rpm de 16-18 cP, a los 77° F (25° C), según lo medido en un viscómetro modelo 35A FANN[®]. Los aditivos entrecruzamiento de KC₂H₃O₂ y de KCO₂H fueron preparados, en las concentraciones mostradas en las Tablas K y L, utilizando los métodos generales aquí descritos. Por ejemplo, 100 mL del aditivo de entrecruzamiento con 60.58% por peso de KC₂H₃O₂/1.87% por peso de K₂CO₃ de la Tabla K, fue preparado por medio del mezclado de 71 mL de 10.22 lb.gal de una solución de KC₂H₃O₂, 1.83 mL de una solución de 11.75 de K₂CO₃, 1.83 mL de una solución de 11.75 K₂CO₃, y 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL[®]HY, disponible de la Compañía Floridan, Quincy, FL). La solución fue luego mezclada en una mezcladora de Hamilton Beach durante

, aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente, 0.857 gramos de celulosa poli-aniónica de baja viscosidad (GABROIL®LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos) fueron agregados, y la solución fue mezclada durante unos minutos 15 adicionales. A ésta mezcla se le añadió 0.857 mL de modificador/defloculante de viscosidad NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida (D50 = 36) de la región de Bigadic de Turquía. La mezcla del aditivo de entrecruzamiento resultante, tuvo un pH de alrededor de 10.99.

[0092] Las composiciones restantes, descritas en las Tablas K y L, fueron preparadas en una manera similar como ésta, con apropiadas modificaciones en referencia a las cantidades de reactantes, dependiendo en la composición final del aditivo de entrecruzamiento a ser sometida a prueba.

[0093] Aditivos de entrecruzamiento con una concentración de 0.44 mL de $KC_2H_3O_2$ y de KCO_2H , con boratos racionadamente solubles, fueron luego mezclados con 250 L de una solución de guar, y los tiempos de entrecruzamiento fueron determinados en 100° F (37.78° C). Los resultados de estos experimentos se muestran en las Tablas K y L.

TABLA K: Comparaciones químicas alcalinas para los aditivos entrecruzamiento de acetato de potasio (guar con pH de 7, partículas de borato D-50 de 36 micrones)

KC ₂ H ₃ O ₂			pH Aditivo Entrecru zamient	M:S VC	% Camb io a Agua	M:S ST	% Camb io a Agua	oH Final	% Camb io a Agua
Concentración Modificador de Entrecruzamie nto Lb.Gal	% Vol Solució n Modifica Agua	% Peso Aditivo de Entrecruzamie nto Agua							
Agua			8.98	2:46	-	3:09	-	8.93	-
10.22 / 11.75 K ₂ CO ₃	97.49 / 2.51	60.58 / 1.87	10.99	1:04	+61.4	1:20	+57.7	8.95	+0.2
10.22 / 9.06 KOH	97.49 / 2.51	60.85 / 1.45	11.00	1:00	+63.9	1:14	+60.8	9.00	+0.8
8.90 / 11.75 K ₂ CO ₃	97.49 / 2.51	57.04 / 2.04	9.91	0:55	+66.9	1:06	+65.1	8.94	+0.1
8.90 / 9.06 KOH	97.49 / 2.51	57.30 / 1.58	9.74	0:45	+72.9	0:56	+70.4	8.92	-0.1

TABLA L: Comparaciones químicas alcalinas para los aditivos entrecruzamiento de formato de potasio (guar con pH de 7, partículas de borato D-50 de 36 micrones)

KCO ₂ H			pH Aditivo Entrecruzamiento	M:S VC	% Cambio a Agua	M:S ST	% Cambio a Agua	pH Final	% Cambio a Agua
Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal.	% Vol Solución Modifica	% Peso Aditivo Entrecruzamiento							
Agua	Agua	Agua	8.98	2:15	-	2:37	-	8.93	-
9 / 11.75 K ₂ CO ₃	97.49 / 2.51	57.51 / 2.02	9.93	1:05	+51.9	1:20	+49.0	8.93	0
11 / 11.75 K ₂ CO ₃	97.49 / 2.51	62.37 / 1.79	10.88	1:03	+53.3	1:20	+49.0	8.93	0
9 / 9.06 KOH	97.49 / 2.51	57.78 / 1.56	9.71	0:56	+58.5	1:13	+53.5	8.95	+0.2
11 / 9.06 KOH	97.49 / 2.51	62.63 / 1.38	10.84	0:53	+60.7	1:06	+58.0	8.94	+0.1

[0094] Observaciones basadas en experimentos con una solución de guar con bajo nivel de pH (pH 7.0)

[0095] Los resultados de los Ejemplos 3-6, los cuales estudiaron el efecto de un número de modificadores de entrecruzamiento (por ejemplo, sal, productos químicos alcalinos o ácidos) de conformidad con la presente exposición en relación a las tasas/tiempos de entrecruzamiento de las soluciones de guar a bajo nivel de pH (por ejemplo, de alrededor de pH 7.0), ilustran la habilidad de las composiciones aquí descritas para producir cambios radicales en los tiempos de entrecruzamiento de los fluidos de tratamiento de pozos, sin alterar las características del sistema de entrecruzamiento. Por ejemplo, las Tablas C y G ilustran que la adición de sales, tales como las de acetato de potasio o como las de formato de potasio, en una composición de aditivos de entrecruzamiento y basada en agua, reduce los tiempos de entrecruzamiento en 65.1 % y en 49.6 %, respectivamente. Adicionalmente, la Tabla C también muestra que un modificador de entrecruzamiento químico alcalino/sal ((por ejemplo, 97.49% por volumen de KC₂H₃O₂ (8.90 lb.gal.)/2.51% por volumen K₂CO₃ (11.75 lb.gal.)) en la composición del aditivo de entrecruzamiento, altera los tiempos de entrecruzamiento en aproximadamente 66.9 %, mientras que el pH final del sistema de entrecruzamiento varía únicamente en 0.1 %. De modo semejante, la Tabla G ilustra que un 97.49% por volumen de KCO₂H (11 lb.gal.)/2.51% por volumen de K₂CO₃ (11.75 lb.gal.) en la composición de la

solución del modificador de entrecruzamiento varía los tiempos del entrecruzamiento en aproximadamente 53.3%, mientras el pH final del sistema entrecruzamiento permanece inalterado.

[0096] Las Tablas B y F ilustran varias características importantes adicionales, cuándo son utilizadas con las soluciones de guar bajas en pH. Por ejemplo, la Tabla B ilustra que, a medida que el nivel K_2CO_3 es incrementado en alrededor de 0.47 % por peso en el aditivo de entrecruzamiento en el acetato de potasio, los tiempos del entrecruzamiento son incrementados, pero cuando el nivel de K_2CO_3 se incrementa sobre alrededor de 0.47% por peso, los tiempos del entrecruzamiento son reducidos a medida que la cantidad de K_2CO_3 es adicionalmente incrementada. En la Tabla F, se hace claro que, a medida que el nivel de K_2CO_3 es incrementado en el aditivo entrecruzamiento del formato de potasio, los tiempos de entrecruzamiento son reducidos. Finalmente, las Tablas B y F muestran claramente que la adición de una sal y de un producto químico alcalino de reacción, puede reducir los tiempos de entrecruzamiento en alrededor de 35 segundos, aún cuando el agente de entrecruzamiento del borato tiene un tamaño de partícula D_{50} de 36 micrones.

[0097] Los estudios de comparación de entrecruzamiento para la Tabla J, ilustran varias observaciones importantes en relación a la presente exposición. Por ejemplo, puede observarse de la Tabla que cuando la sal es agregada a una composición con base de agua con boratos racionadamente solubles y luego es mezclada con una solución de guar, los tiempos de entrecruzamiento son reducidos. Sin embargo, la adición de un químico ácido en la mezcla de la composición sal incrementará los tiempos de entrecruzamiento. El experimento, utilizando partículas de sal de borato sin finuras, también aparenta ser capaz de incrementar los tiempos de entrecruzamiento para todas las composiciones estudiadas. Finalmente, la Tabla J ilustra que, de conformidad con la presente exposición, las sales en lugar de los acetatos o de los formatos, pueden ser utilizadas para cambiar los tiempos de entrecruzamiento, con similares efectos beneficiosos.

[0098] Las Tablas K y L también demuestran que otros químicos alcalinos (por ejemplo, el hidróxido de potasio) mezclados con soluciones de $KC_2H_3O_2$ y

, KCO_2H , pueden ser utilizados para acelerar los tiempos de entrecruzamiento en las soluciones de guar con bajo nivel de pH. Por ejemplo, las soluciones del modificador de entrecruzamiento con 97.49% por volumen de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (8.90 lb.gal.)/2.51% por volumen de KOH (9.06 lb.gal.)) en las composición del aditivo de entrecruzamiento, pueden alterar los tiempos de entrecruzamiento en 72.9 % y 60.7%, respectivamente, en comparación con un sistema entrecruzamiento por un aditivo de entrecruzamiento basado en agua.

[0099] **Ejemplo 7: Evaluación del efecto de los incrementos en la cantidad de ácido acético y de ácido fórmico en los aditivos de entrecruzamiento del formato de potasio y de acetato de potasio.**

[00100] Una serie de composiciones de aditivos de entrecruzamiento, que comprenden de cantidades variables de modificadores de acetato de potasio entrecruzamiento ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)/ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) y de formato de potasio (KCO_2H)/ácido fórmico (KCO_2H) fueron preparadas y sus tiempos de entrecruzamiento fueron evaluadas en las soluciones de HPG. En general, una solución de hidroxipropilo de guar fue preparada, por medio de la combinación de 0.96 gramos de HPG (GW-32TM, disponibles de BJ Services, Tomball, Texas) en 200 mL de agua de chorro de Houston Texas. La solución de HPG tuvo una viscosidad inicial según lo medido del viscosímetro modelo 35A de la FANN[®], a 300 rpm de 29.33 cP @ 77° F, y un pH de 8.0-8.4 antes de ajustarse a un pH de 11.6, utilizando NaOH diluido.

[00101] Los aditivos de entrecruzamiento de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ fueron preparados tal como generalmente se describe aquí, por medio de la combinación de las cantidades requeridas de 10.22 lb.gal. de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, o de 11 lb.gal de KCO_2H , con desde 0% a 1.97% por peso de ácido acético o de ácido fórmico, de una arcilla de attapulgita (FLORIGEL[®]HY, disponible de la Floridan Company, Quincy, Florida), y celulosa polianiónica de baja viscosidad (GABROIL[®]LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos), un modificador/defloculante de viscosidad NALCO[®]9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y ulexita finamente molida (D50 = 11), de la región de Bigadic de Turquía.

1. . [00102] Una concentración de 0.50 mL de aditivos de entrecruzamiento de $KC_2H_3O_2/CH_3CO_2H$ y KCO_2H/HCO_2H con boratos racionadamente solubles y suspendidos fue entonces mezclada con 200 mL de la solución de HPG y el tiempo de entrecruzamiento fue determinado a los 80° F (26.67° C). Los resultados de estos experimentos son mostrados en las Tablas M y N.

TABLA M: Efecto de los incrementos del ácido acético en un aditivo entrecruzamiento de acetato de potasio (HPG con pH 11.6, partículas de borato D-50 de 11 micrones)

KC ₂ H ₃ O ₂ /CH ₃ CO ₂ H			pH Aditivo Entrecruzamiento	M:S VC	% Cambio a Agua	M:S ST	% Cambio a Agua	pH Final	% Cambio a Agua
Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal.	% Vol. Solución Modificador Entrecruzamiento	% Peso Aditivo Entrecruzamiento							
Agua	Agua	Agua	8.94	11:59	-	13:59	-	11.44	-
10.22 / 0	100 / 0	62.29 / 0	10.72	10:04	+16.0	11:32	+17.5	11.14	-2.6
10.22 / 8.75	98.23 / 1.77	61.28 / 0.88	8.81	2:58	+75.2	3:53	+72.2	11.10	-3.0
10.22 / 8.75	96.67 / 3.33	60.43 / 1.75	8.18	1:38	+86.4	2:02	+85.5	10.82	-5.4

TABLA N: Efecto de los incrementos del ácido fórmico en un aditivo entrecruzamiento de formato de potasio (HPG con pH 11.6, partículas de borato D-50 de 11 micrones)

KCO ₂ H/HCO ₂ H			pH Aditivo Entrecruzamiento	M:S VC	% Cambio a Agua	M:S ST	% Cambio a Agua	pH Final	% Cambio a Agua
Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal	% Vol. Solución Modificadora	% Peso Aditivo Entrecruzamiento							
Agua	Agua	Agua	8.94	11:59	-	13:59	-	11.44	-
11 / 0	100 / 0	64.13 / 0	10.72	7:57	+33.7	11:08	+20.4	11.33	-1.0
11 / 10.16	98.23 / 1.77	63.05 / 0.97	9.61	2:26	+79.7	3:15	+76.8	11.26	-1.6
11 / 10.16	96.67 / 3.33	62.09 / 1.97	9.00	1:15	+89.6	1:39	+88.2	11.10	-3.0

[00103] **Ejemplo 8: Comparaciones químicas acídicas para los aditivos de entrecruzamiento de acetato de potasio y de formato de potasio**

[00104] Una serie de composiciones de aditivos de entrecruzamiento, que comprenden de cantidades variables de modificadores de acetato de potasio de entrecruzamiento ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) y de formato de potasio (KCO_2H) con ácidos que fueron preparados y sus tiempos de entrecruzamiento fueron evaluados en soluciones de HPG. En general, la solución de HPG fue preparada según lo descrito en el Ejemplo 7, utilizando GW-32TM, (disponible de BJ Services, Tomball, Texas) y tuvo una viscosidad inicial a 300 rpm de 29-33 cP a 77° F (25° C), según lo medido en el viscómetro del Modelo 35A FANN®, y un pH inicial de 8.0-8.4 previo al ajuste del pH a 11.6, con NaOH diluido. Las soluciones de aditivo de entrecruzamiento de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ y KCO_2H , fueron preparados en las concentraciones mostradas en las Tablas O y P, utilizando los métodos generales descritos aquí. Por ejemplo, 100 mL del aditivo de entrecruzamiento con 60.30% por peso de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ /1.97% por peso de HCl de la Tabla O, fue preparado por medio del mezclado de 70.4 mL de 10.22 lb.gal de una solución de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, 2.43 mL de una solución de 9.83 lb-gal de HCl, y 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL®HY, disponible de la Compañía Floridan, Quincy, FL). La solución fue luego mezclada en una mezcladora de Hamilton Beach durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente, 0.857 gramos de celulosa poli-aniónica (GABROIL®LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos) fueron agregados, y la solución fue mezclada durante unos 15 minutos adicionales. A ésta mezcla se le añadió 0.857 mL de modificador/defloculante de viscosidad NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida (D50 = 11) de la región de Bigadic de Turquía. La mezcla del aditivo de entrecruzamiento resultante, tuvo un pH de alrededor de 8.04.

[00105] Las composiciones restantes, descritas en las Tablas O y P, fueron preparadas en una manera similar como ésta, con apropiadas modificaciones en referencia a las cantidades de reactantes (por ejemplo, HCl, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, o HCO_2H), dependiendo en la composición final del aditivo de entrecruzamiento a ser sometida a prueba.

2. .[00106] Una concentración de 0.50 mL de $KC_2H_3O_2$ y KCO_2H de aditivos entrecruzamiento con boratos racionadamente solubles y suspendidos, fue mezclada con 200 mL de la solución de HPG, y el tiempo de entrecruzamiento fue determinado a los 80° F (26.67° C). Los resultados de estos experimentos son mostrados en las Tablas O y P.

TABLA O: Comparaciones químicas ácidas para los aditivos entrecruzamiento de acetato de potasio (HPG con pH de 11.6, partículas de borato D-50 de 11 micrones)

KC ₂ H ₃ O ₂			pH Aditivo Entrecruzamiento	M:S VC	% Cambio a Agua	M:S ST	% Cambio a Agua	pH Final	% Cambio a Agua
Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal.	% Vol. Solución Modifica	% Peso Aditivo Entrecruzamiento							
Agua	Agua	Agua	8.94	11:59	-	13:59	-	11.44	-
10.22 / 9.83 HCl	98.23 / 1.77	61.29 / 0.98	8.77	5:48	+51.6	7:17	+47.9	11.28	-1.4
10.22 / 9.83 HCl	96.67 / 3.33	60.30 / 1.97	8.04	2:18	+80.8	2:54	+79.3	11.09	-3.1
10.22 / 8.75 CH ₃ CO ₂ H	98.23 / 1.77	61.28 / 0.88	8.81	2:58	+75.2	3:53	+72.2	11.10	-3.0
10.22 / 8.75 CH ₃ CO ₂ H	96.67 / 3.33	60.43 / 1.75	8.18	1:38	+86.4	2:02	+85.5	10.82	-5.4

TABLA P: Comparaciones químicas ácidas para los aditivos de entrecruzamiento de formato de potasio (HPG con pH de 11.6, partículas de borato D-50 de 11 micrones)

KCO ₂ H			pH Aditivo Entrecruzamiento	M:S VC	% Cambio a Agua	M:S ST	% Cambio a Agua	pH Final	% Cambio a Agua
Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal	% Vol. Solución Modifica	% Peso Aditivo Entrecruzamiento							
Agua	Agua	Agua	8.94	11:59	-	13:59	-	11.44	-
11 / 9.83 HCl	98.23 / 1.77	63.07 / 0.94	8.88	2:12	+81.6	2:51	+79.6	11.16	-2.4
11 / 9.83 HCl	96.67 / 3.33	62.13 / 1.88	8.89	1:53	+84.3	2:26	+82.6	10.92	-4.5
11 / 10.16 HCO ₂ H	98.23 / 1.77	63.05 / 0.97	9.61	2:26	+79.7	3:15	+76.8	11.26	-1.6
11 / 10.16 HCO ₂ H	96.67 / 3.33	62.09 / 1.97	9.00	1:15	+89.6	1:39	+88.2	11.10	-3.0

[00107] **Ejemplo 9: Evaluación de los incrementos en el carbonato de potasio o en el ácido acético, en los aditivos de entrecruzamiento de acetato de potasio**

[00108] Una serie de composiciones de aditivos de entrecruzamiento, que comprenden de modificadores de acetato de potasio de entrecruzamiento ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) y de cantidades variables de carbonato de potasio (K_2CO_3) o de ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) fueron preparadas y sus tiempos de entrecruzamiento fueron evaluadas en soluciones de HPG. En general, la solución de HPG (hidroxi-propilo guar) fue preparada según lo descrito en el Ejemplo 7, utilizando GW-32TM (disponible de la BJ Series, Tomball, Texas) y tuvo una viscosidad inicial a 300 rpm de 29-33 cP a los 77° F (25° C), según lo medido en un viscómetro modelo 35A FANN®, y un pH inicial de 8.0-8.4 previo al ajuste a un pH de 11.6 con NaOH diluido. Las soluciones aditivas de entrecruzamiento de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ fueron preparadas, en las concentraciones mostradas en las Tablas Q y R, utilizando los métodos generales aquí descritos. Por ejemplo, 100 mL del aditivo de entrecruzamiento con 61.28% por peso de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ /0.88% por peso de aditivo de entrecruzamiento de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, en la Tabla R, fue preparado por medio del mezclado de 71.54 mL de 10.22 lb.gal de una solución de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, 1.29 mL de una solución de 8.75 lb.gal de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, y 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL®HY, disponible de la Compañía Floridan, Quincy, FL). La solución fue luego mezclada con una mezcladora de Hamilton Beach durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente, 0.857 gramos de celulosa poli-aniónica (GABROIL®LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos) fueron agregados, y la solución fue mezclada durante unos 15 minutos adicionales. A ésta mezcla se le añadió 0.857 mL de modificador/defloculante de viscosidad NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida (D50 = 11) de la región de Bigadic de Turquía. La mezcla del aditivo de entrecruzamiento resultante, tuvo un pH de alrededor de 8.81.

[00109] Las composiciones restantes, descritas en las Tablas Q y R, fueron preparadas en una manera similar como ésta, con apropiadas modificaciones

en referencia a las cantidades de reactantes (por ejemplo, K_2CO_3 o CH_3CO_2H), dependiendo en la composición final del aditivo de entrecruzamiento a ser sometida a prueba.

[00110] Una concentración de 0.50 mL de $KC_2H_3O_2$ y KCO_3 , o de $KC_2H_3O_2/CH_3CO_2H$ de aditivos entrecruzamiento con boratos racionadamente solubles y suspendidos, fue luego mezclada con 200 mL de la solución de HPG (hidroxipropilo de guar), y el tiempo de entrecruzamiento fue determinado a los 80° F (26.67° C). Los resultados de estos experimentos son mostrados en las Tablas Q y R.

TABLA Q: Resultados de los incrementos en el contenido de carbonato de potasio, en los aditivos de entrecruzamiento del acetato de potasio (HPG con pH de 11.6, partículas de borato D-50 de 11 micrones)

KC ₂ H ₃ O ₂ /K ₂ CO ₃			pH Aditivo Entrecruzamiento	M:S VC	% Cambio a Agua	M:S ST	% Cambio a Agua	pH Final	% Cambio a Agua
Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal.	% Vol. Solución Modifica	% Peso Aditivo Entrecruzamiento							
Agua	Agua	Agua	8.94	11:59	-	13:59	-	11.44	-
10.22 / 11.75	100 / 0	62.29 / 0	10.72	10:04	+16.00	11:32	+17.5	11.14	-2.6
10.22 / 11.75	97.49 / 2.51	60.58 / 1.87	10.92	8:51	+26.15	10:59	+21.45	11.14	-2.6
10.22 / 11.75	93.76 / 6.24	58.00 / 4.44	11.24	5:19	+55.63	7:00	+49.94	11.19	-2.2
10.22 / 11.75	87.49 / 12.51	53.91 / 8.82	11.66	1:20	+88.87	1:44	+87.60	11.15	-2.5
10.22 / 11.75	82.50 / 17.50	52.20 / 12.45	11.79	1:12	+89.99	1:32	+89.03	11.18	-2.3

TABLA R: Resultados de los incrementos en el contenido de ácido acético, en los aditivos de entrecruzamiento del acetato de potasio (HPG con pH de 11.6, partículas de borato D-50 de 11 micrones)

KC ₂ H ₃ O ₂ /CH ₃ CO ₂ H			pH Aditivo Entrecruzamiento	M:S VC	% Cambio a Agua	M:S ST	% Cambio a Agua	pH Final	% Cambio a Agua
Concentración Modificador Entrecruzamiento Lb.Gal	% Vol. Solución Modifica	% Peso Aditivo Entrecruzamiento							
Agua	Agua	Agua	8.94	11:59	-	13:59	-	11.44	-
10.22 / 8.75	100 / 0	62.29 / 0	10.72	10:04	+16.00	11:32	+17.5	11.14	-2.6
10.22 / 8.75	99.61 / 0.39	62.11 / 0.18	9.99	7:32	+37.10	9:09	+34.60	11.14	-2.6
10.22 / 8.75	99.02 / 0.98	61.73 / 0.53	9.38	5:47	+51.70	7:50	+44.00	11.12	-2.8
10.22 / 8.75	98.23 / 1.77	61.28 / 0.88	8.81	2:58	+75.20	3:53	+72.20	11.10	-3.0
10.22 / 8.75	96.67 / 3.33	60.43 / 1.75	8.18	1:38	+86.40	2:02	+85.50	10.82	-5.4

[00111] **Ejemplo 10: Evaluación del incremento en el tamaño de partícula en los aditivos entrecruzamiento de acetato de potasio/carbonato de potasio**

[00112] Una serie de composiciones de aditivos de entrecruzamiento, que comprenden de modificadores de acetato de potasio entrecruzamiento ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) y de cantidades variables de acetato de potasio (K_2CO_3) con una mayor distribución de partículas de boratos racionadamente solubles, fueron preparadas y sus tiempos de entrecruzamiento fueron evaluadas en soluciones de HPG (hidroxi-propilo guar). En general, la solución de HPG fue preparada según lo descrito aquí, utilizando GW-32TM (disponible de la BJ Series, Tomball, Texas) y tuvo una viscosidad inicial a 300 rpm de 29-33 cP a los 77° F (25° C), según lo medido en un viscómetro modelo 35A FANN®, y un pH inicial de 8.0-8.4 previo al ajuste a un pH de 11.6 con NaOH diluido. Los aditivos de entrecruzamiento de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ fueron preparados, en las concentraciones mostradas en las Tablas S, utilizando los métodos generales aquí descritos. Por ejemplo, 100 mL del aditivo de entrecruzamiento con 58.0% por peso de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ /4.44% por peso de aditivo de entrecruzamiento de K_2CO_3 , en la Tabla S, fue preparado por medio del mezclado de 68.29 mL de 10.22 lb.gal de una solución de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, 4.54 mL de una solución de 11.75 lb.gal de K_2CO_3 , y 2 gramos de arcilla de attapulgita (FLORIGEL®HY, disponible de la Compañía Floridan, Quincy, FL). La solución fue luego mezclada con una mezcladora de Hamilton Beach durante aproximadamente 15 minutos. Subsiguientemente, 0.857 gramos de celulosa poli-aniónica (GABROIL®LV, disponible de Akzo Nobel, Los Países Bajos) fueron agregados, y la solución fue mezclada durante unos 15 minutos adicionales. A ésta mezcla se le añadió 0.857 mL de modificador/defloculante de viscosidad NALCO®9762 (disponible de la Nalco Company, Sugarland, Texas), y 49.97 gramos de ulexita finamente molida (D50 = 36) de la región de Bigadic de Turquía. La mezcla del aditivo de entrecruzamiento resultante, tuvo un pH de alrededor de 11.35.

[00113] Las composiciones restantes, descritas en la Tabla S, fueron preparadas en una manera similar como ésta, con apropiadas modificaciones en referencia a las cantidades de reactantes (por ejemplo, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ o K_2CO_3),

dependiendo en la composición final del aditivo de entrecruzamiento a ser sometida a prueba.

[00114] Una concentración de 0.50 mL del aditivo de entrecruzamiento $KC_2H_3O_2/K_2CO_3$ con boratos racionadamente solubles y suspendidos, fue entonces mezclada con 200 mL de la solución de HPG y el tiempo de entrecruzamiento fue determinado a los 80° F (26.67° C). Los resultados de estos experimentos son mostrados en la Tabla S.

TABLA S: El efecto del tamaño de las partículas de boratos racionadamente solubles sobre el tiempo de entrecruzamiento (HPG con pH de 11.6, partículas de borato D-50 de 36 micrones)

KC ₂ H ₃ O ₂ /K ₂ CO ₃			pH Aditivo Entrecru zamient	M:S VC	% Camb io a Agua	M:S ST	% Camb io a Agua	pH Final	% Camb io a Agua
Concentración Modificador Entrecruzamie nto Lb.Gal.	% Vol. Solució n Modifica	% Peso Aditivo Entrecruzami ento							
Agua	Agua	Agua	9.02	15:51	-	18:31	-	11.07	-
10.22 / 11.75	97.49 / 2.51	60.58 / 1.87	11.04	14:35	+8.00	17:01	+8.1	11.32	+2.3
10.22 / 11.75	93.76 / 6.24	58.00 / 4.44	11.35	8:08	+48.69	10:27	+43.56	11.26	+1.7
10.22 / 11.75	87.49 / 12.51	53.91 / 8.82	11.62	3:47	+76.13	5:07	+72.37	11.25	+1.6
10.22 / 11.75	82.50 / 17.50	52.20 / 9.57	11.89	2:09	+86.44	2:59	+83.89	11.32	+2.3

[00115] Observaciones basadas en experimentos con una solución de HPG con alto nivel de pH (pH 11.6)

[00116] Los resultados de los Ejemplos 7-10, los cuales estudiaron el efecto de un número de modificadores de entrecruzamiento (por ejemplo, sal, productos químicos alcalinos o ácidos) de conformidad con la presente exposición en relación a las tasas/tiempos de entrecruzamiento de las soluciones de HPG. A altos niveles de pH (por ejemplo, de alrededor de pH 11.6), los ejemplos ilustran la habilidad de las composiciones aquí descritas para producir cambios radicales en los tiempos de entrecruzamiento de los fluidos de tratamiento de pozos, sin alterar las características del sistema de entrecruzamiento.

[00117] Las Tablas M y N, ilustran que a altos niveles de valores de pH, tal como a un valor de pH de 11.6, los tiempos de entrecruzamiento para el sistema de las soluciones de HPG, son mayores de 12 minutos, con partículas muy finas en los aditivos de entrecruzamiento basados en agua. Estas tablas también ilustran que la adición de una sal, tal como el formato de potasio, en una composición de aditivo de entrecruzamiento y basado en agua, reducirá los tiempos de entrecruzamiento en 30%, y la adición de una sal y de un ácido en la composición de aditivo de entrecruzamiento, reducirá los tiempos de entrecruzamiento en más de 80% (en comparación con la composición basada en agua), a menos de 1:45. Adicionalmente, la Tabla M muestra que 96.67% por volumen de la solución del modificador entrecruzamiento de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (10.22 lb.gal)/3.33% por volumen de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (8.75 lb.gal) altera el tiempo de entrecruzamiento en 86.4%, mientras que el pH final del sistema de entrecruzamiento varía únicamente en 5.4%. Similarmente, la Tabla N ilustra que un 96.67% por volumen de la solución del modificador entrecruzamiento de KCO_2H (11 lb.gal)/3.33% por volumen de HCO_2H (10.16 lb.gal) de la solución del modificador entrecruzamiento, en la composición del aditivo de entrecruzamiento, varía el tiempo de entrecruzamiento en 89.6%, mientras en pH final del sistema de entrecruzamiento cambia únicamente en 3.0%.

[00118] Los estudios de comparación para las Tablas O y P, ilustran que los ácidos, en lugar del ácido acético o fórmico (por ejemplo, el hidróclórico) pueden ser utilizados para acelerar los tiempos de entrecruzamiento de los sistemas de HPG basados en agua. Por ejemplo, las soluciones modificadoras de entrecruzamiento de 96.67% por volumen de la solución del modificador de entrecruzamiento de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (10.22 lb.gal)/3.33% por volumen de HCl (9.83 lb.gal) y 96.67% por volumen de KCO_2H (11 lb.gal)/3.33% por volumen de HCl (9.83 lb.gal) en las composiciones aditivas de entre-enlazado, pueden alterar el tiempo de entrecruzamiento en alrededor de 80%, en comparación con un sistema de entrecruzamiento por un aditivo de entrecruzamiento basado en agua.

[00119] Las Tablas Q y R demuestran que los incrementos de los modificadores de entrecruzamiento K_2CO_3 y $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, con decrecientes

cantidades de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, acelerarán progresivamente los tiempos de entrecruzamiento en las soluciones de HPG con altos niveles de pH.

[00120] Los resultados de los experimentos en la Tabla S, indican que, en contraste con los resultados mostrados en la Tabla Q, las soluciones de HPG con alto nivel de pH, son afectadas por el tamaño de partícula del agente de entrecruzamiento de los boratos racionadamente solubles. Tal como lo ejemplificado en la entrada 1 de las Tablas Q y S, el tiempo del cierre del vórtice (VC) es extendido en 32.3% al variar el tamaño de partícula D-50 de 11 micrones a 36 micrones, en un aditivo de entrecruzamiento basado en agua.

[00121] El orden de los pasos aquí descritos pueden ocurrir en una variedad de secuencias, a menos que específicamente se limite. Los diversos pasos aquí descritos también pueden ser opcionalmente combinados con otros pasos, interlineados con los pasos expuestos, y/o divididos en múltiples pasos. Similarmente, se han descrito elementos de manera funcional y pueden ser incorporados como componentes separados o pueden ser combinados en componentes que tienen múltiples funciones.

[00122] Las invenciones han sido descritas en el contexto de incorporaciones preferidas y de otras incorporaciones, pero no todas las incorporaciones de las invenciones han sido descritas. Obvias modificaciones y alteraciones a las incorporaciones descritas se encuentran disponibles a aquellas personas con entrenamiento ordinario en el arte. Las incorporaciones expuestas y no expuestas no tienen la intención de limitar o de restringir el campo de acción o la aplicabilidad de las invenciones concebidas por los Solicitantes, en lugar de esto, de conformidad con las leyes de patentes, los Solicitantes intentan proteger completamente dichas modificaciones y mejoras que se incluyan dentro del campo de acción o dentro del rango de equivalencia de las siguientes reivindicaciones.