

Señor Director
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACION
Superintendencia de Industria y Comer
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-137667 - 00007-0000

Fecha: 2013-08-23 16:32:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 29

Trámite : 011
Evento : 378
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 10.137.667
Asunto : Solicitud de patente para: **MÉTODO PARA RECUPERAR
PETRÓLEO DE UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA
MEDIANTE EL USO DE UN FLUIDO ACUOSO
VISCOELÁSTICO QUE COMPRENDE UN TENSOACTIVO
ZWITTERIÓNICO JUNTO CON UNA BASE**
Solicitante : RHODIA OPERATIONS
Fecha de solicitud : 5 de noviembre de 2010

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, me refiero al oficio No. 9562 notificado por fijación en lista el 28 de mayo de 2013

2. Mediante oficio No. 9562 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Las observaciones realizadas en el oficio se refieren a la claridad del título, a la claridad del pliego reivindicatorio, a la claridad del capítulo descriptivo, a la novedad y nivel inventivo de las reivindicaciones 1, 3, 7, 8 y 11 en vista del documento D1: WO2008117222, a la novedad y nivel inventivo de las reivindicaciones 1, 3 y 5, en vista del documento D2: WO1998056497, al nivel inventivo de la reivindicación 2, en vista de D2 y a la novedad y nivel inventivo de las reivindicaciones 1, 3-6, 11 y 12, en vista del documento D3: US20030119680.

"EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS"

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax in U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 652 - Tel: (57-4) 604 4794 Ext. 6729 / 6731 - Fax: (57-4) 604 4731 - COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

3. Respuesta a las objeciones

De este modo y con el objeto de atender las objeciones arriba mencionadas, se desea presentar las siguientes modificaciones, aclaraciones y argumentos:

3.1 Modificación de una solicitud en trámite

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio conformado por 16 reivindicaciones

Las modificaciones realizadas al pliego reivindicatorio original se describen a continuación:

- La reivindicación 1 ha sido redactada nuevamente, con el fin de hacer claridad sobre la materia que se solicita proteger y el alcance de la misma. En particular, la reivindicación 1 del nuevo pliego reivindicatorio se encuentra definida por una serie o sucesión de operaciones y condiciones técnicas que inciden sobre una materia (sólida, líquida o gaseosa) que se encamina a la obtención de un resultado, de acuerdo con las sugerencias del señor Examinador. La materia de invención recitada en la reivindicación 1 ha sido limitada de conformidad con las características divulgadas en las reivindicaciones originales 3, 9 y 11 y las enseñanzas de la descripción (ver páginas 4, 5 y 7 del capítulo descriptivo de la presente solicitud). En esta reivindicación modificada, se tuvo como objetivo principal, describir un método de recuperación de petróleo, a partir de las diferentes etapas y condiciones a partir de las cuales, dicha actividad es posible. Así mismo, también se limitó el alcance de los radicales R1 y R4, de la fórmula que define al tensoactivo zwitteriónico.
- Las expresiones objetadas por el examinador por referirse a resultados a alcanzar: "para desplazar (...) fue introducido", "presenta una tensión (...) de cizallamiento 10s-1", "presenta una cantidad suficiente para llevar su pH(...)" y "no confiere (...) líquido", "se recupera dicho líquido que contiene petróleo" no han sido incluidas en el nuevo pliego y han sido remplazadas por las características técnicas esenciales (etapas y condiciones) que permiten

alcanzar dichos resultados. De tal manera que, la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

- Se eliminaron los términos "*eventualmente*", "*lugar diferente*", "*suficiente*", "*preferiblemente*" y "*más baja*", de las reivindicaciones 1 y 9-11.
- Se eliminaron los términos "*salificado*", "*tensoactivo zwitteriónico viscosante*", "*medio de producción*" y "*situado*", de la reivindicación 2.
- Igualmente, se eliminaron los términos "*al menos*" y "*aproximadamente*", de las reivindicaciones 1, 2 y 10
- Por último se eliminaron todas aquellas denominaciones de compuestos químicos que no correspondieran a fórmulas químicas o que no se encontraban definidos por sus nombres IUPAC.
- Se adicionaron las nuevas reivindicaciones 4-6, las cuales limitan el alcance de los radicales R3 y R4, de la fórmula del tensoactivo zwitteriónico.
- Se introdujo la nueva reivindicación 10, la cual define al grupo $R5-C=O$, correspondiente a las otras fórmulas que representan al tensoactivo zwitteriónico.

A partir de las anteriores modificaciones se atienden a cada una de las observaciones del señor Examinador y por ende, las objeciones formuladas por claridad se deben tener por superadas.

3.2 Título

De acuerdo con las observaciones realizadas al título de la presente solicitud, éste fue modificado a:

**"MÉTODO PARA RECUPERAR PETRÓLEO DE UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA
MEDIANTE EL USO DE UN FLUIDO ACUOSO VISCOELÁSTICO QUE COMPRENDE
UN TENSOACTIVO ZWITTERIÓNICÓ JUNTO CON UNA BASE"**

El cual representa con exactitud la materia central de la invención, superando la objeción manifestada.

3.3 Descripción

Con respecto a las observaciones realizadas al capítulo descriptivo de la presente solicitud, presentamos a continuación nuestros comentarios:

- Se presenta un nuevo pliego descriptivo, con el fin de superar las objeciones formuladas por el Examinador.

- En particular, la frase “En cambio, en el caso de la solución preparada con sosa diluida como disolvente, el nivel de viscosidad inicial casi se conserva después de un año”, ha sido remplazada por la expresión “ En cambio, en el caso de la solución preparada con sosa diluida como disolvente, el nivel de viscosidad inicial casi se conserva después de 120 días”, el cual es el tiempo en el que experimentalmente se comprobó que se mantenía el valor inicial de la viscosidad del fluido, tal como lo evidencia la tabla 1 de la descripción (ver anexo).

- En lo que concierne a la objeción de los términos “preferiblemente” y “casi”, los cuales según el señor Examinador, son imprecisos y por ende no permiten distinguir la materia reivindicada del estado previo de la técnica, mi representada desea poner de presente que se encuentra en completo desacuerdo. Lo anterior, en vista de que esa objeción es válida, únicamente cuando se refiere a las reivindicaciones de la solicitud, debido a que son éstas las que definen el alcance de la invención y a partir de la materia de invención recitada en las mismas se debe realizar la comparación con el estado previo de la técnica y no el contenido de la descripción. Por tanto, la presencia de éstos términos en la descripción debe ser aceptada no solo por la razón anterior, sino también porque en ningún aparte de la legislación Colombiana se indica que dichos términos no son claros e inconcisos, para ser empleados en la descripción de toda solicitud. Teniendo en cuenta la anterior aclaración, es claro que la objeción formulada a este respecto se debe tener por superada.

3.4 Observaciones con respecto a la falta de Novedad

De acuerdo al artículo 16 de la Dec. 486, se determina:

“Artículo 16: Una invención se considerará nueva cuando no esté comprendida en el estado de la técnica.

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

La novedad de una invención se evalúa a través de la comparación uno a uno de sus características esenciales. De este modo, una invención puede ser objetada por novedad cuando sus características esenciales son exactamente iguales a las de un antecedente que represente el estado de la técnica conocido al momento de presentar la solicitud. Por lo tanto en caso que llegue a existir al menos una diferencia en dicha comparación, se afirma que la invención SI cumple con el requisito de novedad.

Con base en lo anterior, respetuosamente manifestamos nuestro desacuerdo con el análisis llevado a cabo por el Examinador y con las conclusiones del mismo y solicitamos atentamente la reconsideración de las razones por las cuales se objeta la novedad, con base en la siguiente información:

En primera medida, se desea realizar especial énfasis en la anterioridad D1, la cual según el señor Examinador, fue publicada en marzo 20 de 2008. Consultando dicho documento, se encontró que esa fecha hace referencia a la fecha de presentación de la solicitud PCT de D1 y por lo contrario, la fecha real de publicación es: Octubre 2 de 2008, la cual es una fecha posterior a la fecha de presentación de la presente solicitud. A pesar de lo anterior y en vista de que D1 presentaba una fecha de presentación PCT anterior a la fecha de presentación PCT de ésta solicitud, se procedió a investigar si D1 había entrado a la fase nacional Colombiana, mediante la solicitud de un búsqueda oficial remitida al presente Despacho, de la cual el resultado es que D1 nunca entró a la fase nacional Colombiana y por tanto, se llega a la conclusión que D1 no es un documento válido para ser tenido en cuenta en el momento de evaluar la novedad de la presente invención.

Ahora bien, considerando la afectación por novedad del método reivindicado, a partir de las enseñanzas de los documentos D2 y D3, se tiene en primera instancia, que el actual pliego reivindicatorio reclama un fluido acuoso viscoelástico que comprende un surfactante zwitteriónico junto con una base, en donde la cantidad que presenta dicha base en ese fluido, se encuentra entre 0.0001 a 5% en peso y el pH del fluido acuoso viscoelástico, es mayor a 10. Las anteriores características técnicas esenciales del método de esta solicitud, no se encuentran divulgadas ni en D2 ni en D3 (ver descripciones de dichos documentos). Por ejemplo en el documento de D2,

específicamente en la página 13, en donde se hace referencia al rango en el que se puede encontrar el pH del fluido viscoelástico, se tiene que allí se describe, que éste puede ser muy ácido (siendo éste menor a 3) hasta difícilmente alcalino (máximo entre 7 a 8.5). Si bien, D2 menciona excepciones en donde se puede presentar un pH, entre 8.5 a 9.5 se afirma que deben evitarse valores de pH superiores a 10. Lo anterior demuestra, que D2 no enseña ni sugiere que se deba emplear una base en las cantidades determinadas por esta solicitud para alcanzar un pH superior de 10.

D3 por su parte, emplea ácido en su surfactante, lo que indica para cualquier persona versada en la materia que el pH de dicho fluido nunca será superior a 10 y por el contrario, debe ser menor a 7. Revisando el contenido de D3, se percibió que en los ensayos llevados a cabo con ácido clorhídrico (HCl), a una concentración entre el 15 y 20% [párrafo 0033], se deja explícito lo inconcebible que es alcanzar un pH superior a 10 y posteriormente, en el [párrafo 0034] se hace mención al uso de carbonato de calcio para subir el pH del surfactante hasta aproximadamente 3.5-4. De ésta manera, es nuevamente claro que D3 nunca divulga la posibilidad de utilizar una base en las cantidades definidas por la presente invención con el fin de alcanzar el carácter básico del fluido acuoso viscoelástico que se emplea en el método reivindicado por esta solicitud.

Es así como se demuestra cómo las enseñanzas de los documentos D2 y D3, no divulgan las características técnicas esenciales de la presente invención y por tanto, ésta es novedosa frente a las enseñanzas de dichos documentos.

3.5 Observaciones con respecto a la falta de Nivel Inventivo

El artículo 18 de la Decisión 486 señala lo siguiente:

“Artículo 18.- Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica”.

Una invención se considerará inventiva si la misma no hubiese resultado obvia a partir del arte previo para una persona del oficio normalmente versada en la materia. Esto a su vez implica que el Examinador a cargo de esta evaluación debe colocarse en el momento exacto en el que el inventor buscaba resolver el problema técnico contemplado en la solicitud y para el cual poseía la literatura y el conocimiento disponibles en dicho momento.

Siguiendo entonces los lineamientos de la Jurisprudencia aplicable al análisis del nivel inventivo de una solicitud de patente, se considera que una anterioridad o una combinación de dos anterioridades puede afectar dicho requerimiento de patentabilidad, si una persona medianamente versada en la materia encuentra enseñanzas o sugerencias claras que, a partir de un conocimiento medio en dicho campo, le permitan llegar de manera obvia a la invención reivindicada. Adicionalmente, se considera que una mejora sustancial, un efecto inesperado o una ventaja con respecto al arte previo es un indicio de nivel inventivo, por cuanto aporta un salto tecnológico en la regla técnica.

Con base en los fundamentos de la presente acción oficial, se tiene que la reivindicación 2 se ve afectada por falta de nivel inventivo en vista de las enseñanzas de D2 y D3, ante lo cual, mi representada desea poner de presente los siguientes argumentos que desvirtúan dicha afirmación:

En primer lugar, se tiene que el problema técnico objetivo a resolver por la presente invención consiste en la necesidad de proporcionar un método mediante el cual se pueda mantener la viscosidad inicial de la composición viscoelástica, bajo una temperatura de envejecimiento en condiciones aeróbicas. Sorprendentemente, el hecho de adicionar un compuesto alcalino a una solución acuosa de un surfactante zwitteriónico en una cantidad de 0.0001 y 5% en peso con un pH superior a 10 resuelve dicho problema.

Lo anterior, se ve reflejado en el ejemplo de la presente solicitud, en donde para la solución 2 cuyo solvente era agua y el pH oscilaba entre 6 y 7 se presenta una caída súbita de la viscosidad inicial en aproximadamente 26 a 28 días cuando el producto es envejecido a 80 °C. Dicha disminución en la viscosidad se debe a una descomposición química de la molécula del surfactante zwitteriónico. Esta situación se contra resta, si la solución es preparada con un solvente que incluye una base como por ejemplo hidróxido de sodio, en una cantidad de 0.04% en peso, para que el pH de esa solución se encuentre por encima de 10 para que el valor de la viscosidad inicial no experimente una caída tan repentina y por lo contrario, se mantenga por un periodo prolongado de tiempo (solución 1).

La presencia de un compuesto alcalino, no solo mantiene la estabilidad de la temperatura sino que también hace posible la reacción entre los ácidos orgánicos del petróleo crudo, de donde se producen tensoactivos secundarios dentro del yacimiento que ayudan a reducir la tensión interfacial entre el líquido inyectado y el petróleo.

Con base en lo anterior, es claro que el hecho de adicionar esa base al fluido acuoso viscoelástico conlleva a obtener un efecto sorprendente e inesperado, el cual a partir de las enseñanzas de los documentos D2 y D3 no habría sido fácilmente deducible,. Lo anterior, debido a que como se mencionó en la sección anterior, D2 le enseña a la persona versada en la materia a emplear tensoactivos en un fluido cuyo pH va a oscilar entre los fuertemente ácidos (menores que 3) hasta los medianamente básicos (entre 7-8.5) [párrafo 0033] y que se deben evitar pH superiores a 10 [párrafo 0056]. De esta manera, para una persona normalmente versada en la materia y con conocimiento de la materia divulgada en D2, sería absolutamente claro que aumentar la cantidad de base en el fluido repercutiría en las propiedades del mismo y por lo tanto, no se vería motivada a intentar lo anterior. D3 por su parte, al mezclar ácidos en el fluido viscoelástico (siendo éste el ácido clorhídrico) en unos niveles de concentración entre 15 o el 20%, es implícito que su pH tendrá valores muy bajos y siempre menores que 7.

Teniendo en cuenta el análisis de cada una de las anterioridades que inicialmente afectaban el nivel inventivo de la presente solicitud, se concluye que no sería obvio para una persona normalmente versada en la materia combinar las enseñanzas de D2 y D3 para llegar al objeto inventivo del método acá reivindicado, dado que ninguna de ellas enseñan o sugiere las ventajas que conlleva el salirse de los límites del pH del fluido viscoelástico (superior a 10) y por el contrario, una persona versada en la materia se vería alejada a emplear pH superiores a partir de las enseñanzas de dichos documentos. En efecto, teniendo en cuenta las enseñanzas de D2 y D3, la persona versada en la materia se vería inclinada a mantener el pH muy bajo.

Adicionalmente, D2 ni D3 hacen referencia a los problemas técnicos abordados por la presente solicitud, siendo el principal, mantener la viscosidad inicial del fluido viscoelástico bajo una temperatura de envejecimiento en condiciones aeróbicas, el cual jamás hubiera sido considerado por una persona versada en la materia a partir de las enseñanzas de dichos documentos. Por tanto, las enseñanzas de D1 y D2 no permitirían solucionar el problema técnico planteado en la presente solicitud.

De esta forma, se ha demostrado como D2 y D3, ni por separado ni en conjunto, permiten deducir de manera obvia u evidente la materia reclamada por la presente solicitud y por el contrario, se concluye que la presente invención está fuera de los límites hasta ahora investigados por el estado previo de la técnica y consecuentemente, posee altura inventiva.

3.6 Concesión de Solicitudes equivalentes

En adición a los argumentos presentados, el mérito investigativo de la presente solicitud ha sido reconocido por otras oficinas de patentes del mundo, las cuales han otorgado patentes para invenciones equivalentes. Tal es el caso de la Oficina de Patentes Francesa: FR2930260 (B1).

Si bien es cierto que cada país es autónomo en conceder o negar el privilegio de patente para una solicitud, también es cierto que los requisitos de concesión de dichos privilegios son universales, esto es, novedad, nivel inventivo y aplicación industrial. Así entonces, el hecho de que la misma solicitud cumpla con los mencionados requisitos en diferentes países, como se mencionó anteriormente, es un claro indicio del merecimiento de la patente en Colombia.

3.7 Conclusión

Mediante las modificaciones realizadas al pliego reivindicatorio se superaron las objeciones de claridad del pliego reivindicatorio. Adicionalmente, con base en un análisis comparativo realizado con cada uno de los documentos citados del estado previo de técnica y la presente invención, se demostró que el método reivindicado sí se diferencia de los ya existentes y por ende es novedoso y que sus características técnicas esenciales no son fácilmente deducibles a partir de las enseñanzas de D2 y D3, lo cual desvirtúa la objeción formulada por falta de nivel inventivo de la solicitud.

4. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de patente. En este sentido, respetuosamente recordamos al Examinador que la patente no podrá ser negada con base en objeciones diferentes a las expuestas en la acción oficial No. 9562, toda vez que al no haber sido trasladadas a mi representada, dicha decisión violaría tanto el tenor literal del artículo 45 de la Decisión 486 como el derecho constitucional al debido proceso. En este evento, y con base en el inciso 2 del artículo 45, respetuosamente

solicitamos al Examinador expedir una nueva acción oficial que permita a mi representada contra argumentar las mismas o modificar la solicitud con el fin de cumplir los requisitos de patentabilidad.

5. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 16 reivindicación.
- Recibo por \$120.000 por concepto de 4 reivindicaciones adicionales a las originalmente presentadas.
- Nuevo capítulo descriptivo.

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

T.P.A. No. 23.555

COLO-17927-0841-001-6

 AHAVAHA\ID-249603\WPC17927
No. M-2013-249603\AHA

COMPOSICIÓN VISCOELÁSTICA CON ESTABILIDAD MEJORADA

La invención se refiere a una composición viscoelástica con estabilidad mejorada.

La presente invención se relaciona con la utilización de fluidos viscoelásticos en la técnica de recuperación asistida del petróleo bruto presente en formaciones subterráneas. Estos fluidos se obtienen mediante adición/disolución de un tensioactivo zwitterionico viscosante que confiere a dichos fluidos propiedades viscoelásticas. La invención también se relaciona con formulaciones utilizables para métodos de recuperación asistida del petróleo.

Dentro del marco de la producción de petróleo bruto, o aceite, de las formaciones subterráneas, existen diferentes métodos para optimizar la extracción de aceite original *in situ*, en inglés OOIP para "original oil in place".

El método de producción primario de petróleo bruto consiste, una vez perforado el pozo, en recuperar el petróleo bruto mediante migración del petróleo de la formación rocosa o arenosa, hacia un pozo de más baja presión, luego bombearlo hacia la superficie vía un pozo "productor". Por consiguiente, la producción primaria es el método de extracción menos costoso. Típicamente, solo se recupera del 10 al 15% de OOIP. Sin embargo, a medida que se va bombeando el petróleo, la presión disminuye y la extracción se vuelve cada vez más difícil.

Entonces, cuando la presión subterránea se hace insuficiente para desplazar el petróleo restante, se utilizan métodos de producción secundarios. La técnica más común, la inundación (waterflooding) utiliza pozo de inyectores que empujan un fluido empujador constituido de grandes volúmenes de agua bajo presión en la zona que contiene el petróleo. Durante su migración de la zona hacia

uno o varios pozos productor(es), el agua inyectada se lleva una parte del petróleo que encuentra. A la superficie, se separa el petróleo del agua inyectada. La inundación permite recuperar del 10 al 30% adicional del OOIP.

Cuando la inundación (waterflooding) alcanza el punto cuando la producción ya deja de ser rentable, se debe tomar una decisión: el cambio de campo de petróleo, o recurrir a otra fase de explotación. Entonces, se puede utilizar una técnica de recuperación asistida, utilizando la inundación, en la cual el agua comprende agentes tensioactivos y/o polímeros. Estos polímeros se utilizan para aumentar la viscosidad del fluido de empuje, y así mejorar el barrido del petróleo por el fluido empujador. Por ejemplo, se sabe cómo aumentar la viscosidad del agua por medio de agentes viscosantes como los poliacrilamidos parcialmente hidrolizados con un alto peso molecular. Sin embargo, estos polímeros acrílicos presentan una estabilidad insuficiente cuando el fluido empujador tiene cierta cantidad de iones divalentes, como es el caso por ejemplo del agua de mar y/o de temperaturas de utilización superiores a los 80/100°C.

Cuando entran en contacto con el petróleo contenido en la roca o la arena, estos tensoactivos, dispersables y/o solubles en el agua, bajan la tensión interfacial agua/aceite, y permiten llevar el aceite atrapado en las constricciones de los poros del yacimiento.

De esta manera, se conoce la inyección de un líquido empujador que, a la vez, permite reducir la tensión interracial agua-aceite por debajo de 1 mN/m, y mantener, en las condiciones de temperatura y salinidad del yacimiento, una viscosidad de 10 cps con un cizallamiento de 10 s^{-1} para una concentración en tensoactivo inferior al 1% del peso, tal y como descrito en las patentes de los Estados Unidos de América US2007/0107897 y US2007/0142235.

Los tensoactivos zwitterionicos y especialmente las betainas son preferiblemente utilizadas debido a su estabilidad en las salmueras. El término zwitterionico describe tensoactivos que tienen una carga positiva permanente, independientemente del pH y con una carga negativa más allá de cierto pH. Sin embargo, estos tensoactivos se pueden degradar durante su utilización a temperaturas superiores a los 80/100°C en los yacimientos salinos de petróleo y entonces, el fluido empujador puede sufrir una pérdida de su poder de viscosidad.

Por consiguiente, siempre existe una necesidad para composiciones viscoelásticas que presentan propiedades modificadas y mejoradas, especialmente:

una buena estabilidad con una fuerza iónica relativamente elevada, en un medio relativamente e incluso muy salino, con el 1, 3, 10 e inclusive hasta el 20% en peso de sales, generalmente sales alcalinos y alcalinotérreos, permaneciendo bombeable el medio después de ser viscosado.

un buen comportamiento de la estabilidad y/o del espesamiento con una temperatura relativamente elevada, que va de los 50°C a los 70°C por ejemplo, e inclusive hasta los 120°C y más allá, siendo preferible una temperatura cercana a los 70°C, y

un poder de viscosidad eficaz con bajas cantidades en tensoactivos zwitterionicos viscosantes, y

una conjunción y/o un compromiso mejorado de al menos dos de estas propiedades.

La presente invención también se relaciona con un método de recuperación asistida del petróleo de una formación subterránea en la cual se inyecta en dicha formación un fluido acuoso viscoelástico que contiene al menos un tensoactivo

zwitterionico viscosante, y se introduce dicho fluido dentro de esta formación para desplazar el petróleo de la formación y recuperarlo en un lugar diferente de aquél por donde se introdujo el fluido acuoso viscoelástico, que se caracteriza en que dicho fluido presenta una cantidad de una base suficiente para llevar su pH a un valor superior a 10, preferiblemente comprendido aproximadamente entre 11 y 13.

La invención consiste más especialmente en un método de recuperación asistida del petróleo de una formación subterránea que comprende al menos las siguientes etapas:

a) mediante al menos un medio de inyección en contacto con la formación subterránea que contiene petróleo, se inyecta un líquido que contiene en mezcla al menos:

i) un medio acuoso salificado,

ii) un tensioactivo zwitterionico viscosante en solución en una cantidad tal que el líquido presenta una tensión de superficie interfacial aceite/agua de aproximadamente 10mN/m (milinewton por metro) o menos, medida a temperatura ambiental (25°C) y una viscosidad de aproximadamente 3cPs o más, medida a una temperatura de 80°C y para un gradiente de cizallamiento de 10 s⁻¹,

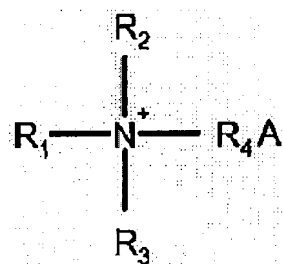
iii) una cantidad de una base suficiente para llevar el pH del líquido a un valor superior a 10, preferiblemente comprendido aproximadamente entre 11 y 13; y

iv) eventualmente un tensioactivo que no confiere propiedad viscoelástica al líquido, y

b) mediante al menos un medio de producción situado en un lugar diferente de aquél donde se introdujo el polímero, se recupera dicho líquido que contiene petróleo.

De manera totalmente sorprendente e inesperada, la presente invención permitió demostrar que el hecho de agregar un compuesto alcalino a una solución acuosa de un tensioactivo zwitterionico permite mantener la viscosidad inicial de la solución, durante el envejecimiento en temperatura en condiciones aeróbicas. El aumento consecuente de pH debido a la presencia del compuesto alcalino, no conlleva por otra parte una disminución significativa de la viscosidad. No solo se mantiene la estabilidad en temperatura, sino que la presencia del compuesto permite una reacción con los ácidos orgánicos del petróleo bruto y formar así, dentro del yacimiento, tensioactivos secundarios que permitirán reducir más aún la tensión interfacial entre el líquido inyectado y el petróleo.

Según la invención, el tensioactivo zwitterionico viscosante responde preferiblemente a la fórmula general:



en la cual:

A^- representa los grupos carboxilo COO^- o sulfonato SO_3^- ,

R_1 representa una parte hidrófoba de un grupo alquilo, alcoxialquilo, alquilaminoalquilo y alquilamidoalquilo, en la cual los grupos alquilo, idénticos y diferentes, alineados o ramificados, saturados o insaturados, contienen aproximadamente entre 16 y 26 átomos de carbono. Ejemplos de cadenas alquilo

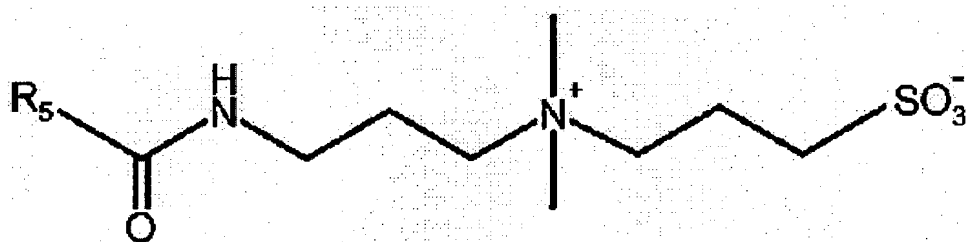
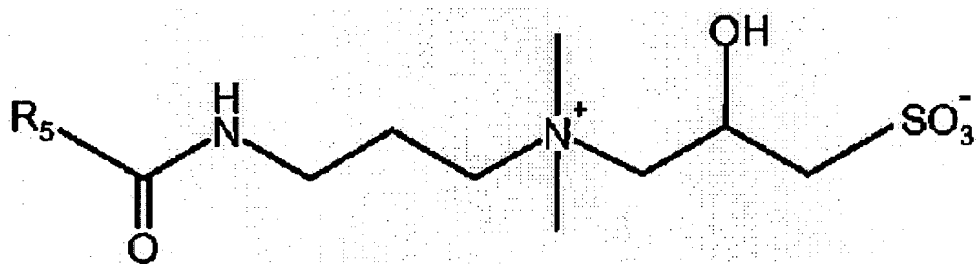
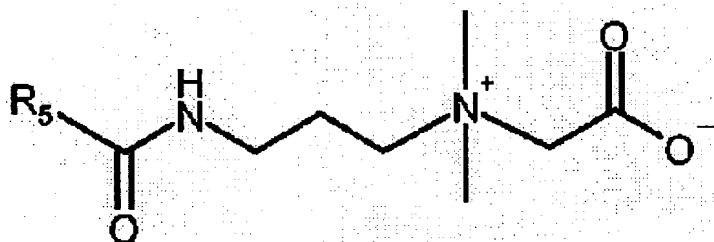
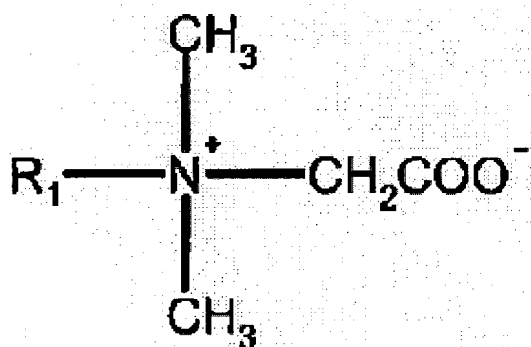
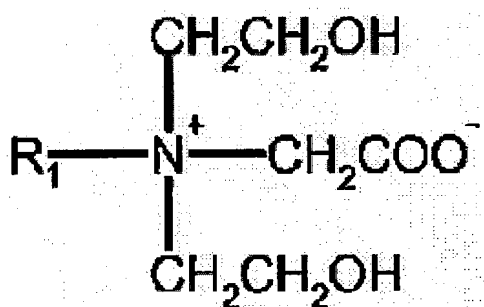
14

largas incluyen los grupos tetradecilo (miristilo), hexadecilo (cetilo), octadecenilo (oleilo), octadecilo (estearilo), docosenoico (erucilo), los derivados del sebo y aceites de coco y soya. Los grupos R_1 preferidos según los grupos alquilamidopropilo de los cuales se elige el grupo alquilo entre los grupos tetradecilo (miristilo), hexadecilo (cetilo), octadecenilo (oleilo), octadecilo (estearilo), docosenoico (erucilo). Según una variante preferida, el grupo R_1 contiene al menos una insaturación etilénica.

R_2 y R_3 representan independientemente una cadena alifática como por ejemplo grupos alquilo, alquenoilo, arilalquilo, hidroxialquilo, carboxialquilo, y hidroxialquil-polioxialquileo, por ejemplo hidroxietil-polioxietileno o hidroxipropil-polioxipropileno teniendo de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente entre 1 y 20 átomos de carbono, de manera más preferida entre 1 y 10 átomos de carbono, de manera todavía más preferida entre 1 y 6 átomos de carbono, pudiendo ser dicho grupo alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado. Las cadenas alquilo preferidas son metilo, etilo. Las cadenas arilalquilo preferidas son benzil, y las cadenas hidroxialquilo preferidas son las cadenas hidroxietilo o hidroxipropilo. Los grupos carboxialquilo preferidos son acetato y propionato. Los grupos hidroxialquilo-polioxialquileo preferidos son hidroxietil-polioxietileno y hidroxipropil-polioxietileno.

R_4 es un grupo alquileo con contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los preferidos son los grupos metileno o etileno.

Ejemplos específicos de tensioactivos viscoelásticos zwitterionicos surfactantes incluyen las siguientes estructuras:



en las cuales R_1 es tal y como definido anteriormente y el grupo $\text{R}_5-\text{C}=\text{O}$ es un grupo alcanoilo en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$ elegido especialmente entre los grupos dodecanoilo, tetradecanoilo (miristoilo), hexadecanoilo (palmitoilo), hexadecenoilo

10

(palmitoleilo), octadecenoilo (oleoilo), octadecanoilo (estearoilo), docosenoilo (erucoilo).

Los tensioactivos viscoelásticos zwitterionicos utilizables para implementar la invención comprenden aquellos descritos en las patentes de los Estados Unidos de América US6,831,108 B2 y US 2007/0107897, citados como referencia en la presente descripción.

Los tensioactivos viscoelásticos zwitterionicos son presentes en el líquido acuoso que se inyecta en una cantidad eficaz para hacer viscoso dicho líquido de tal manera que, una vez en el yacimiento, el líquido pueda desplazar el petróleo. El tensioactivo viscoelástico zwitterionico viscosante según la invención está en solución en el líquido en una cantidad tal que el líquido presenta una tensión de superficie interfacial aceite/agua de aproximadamente 10 mN/m (milinewton por metro) o menos, medida a una temperatura ambiental (25°C) y una viscosidad de aproximadamente 3cPs o más, medida a una temperatura de 80°C y por un gradiente de cizallamiento de 10s⁻¹. En general, esta cantidad está comprendida entre el 0.05% y el 5% en peso, preferiblemente entre el 0.1% y 2% en peso.

En el fluido acuoso salado para inyectar, la base está en una proporción suficiente para llevar el pH del líquido a un valor superior a 10, preferiblemente comprendido aproximadamente entre 11 y 13.

Como base conveniente, se puede utilizar cualquier base preferiblemente mineral elegida entre los hidróxidos alcalinos, tal y como la sosa o la potasa o los alcalinotérreos como el hidróxido de calcio. También, se puede utilizar el hidróxido de amonio, los carbonatos y los metaboratos tal y como el carbonato de sodio, el bicarbonato de sodio o el metaborato de sodio. La cantidad de base varía según la naturaleza de los diferentes constituyentes de la mezcla líquida para inyectar,

pero, en general, corresponde a una concentración de la base en dicho líquido comprendida entre el 0.0001% y el 5%, preferiblemente entre el 0.0002% y el 1% en peso. La base se puede agregar al líquido para inyectar justo antes de la utilización o mucho antes, durante la preparación de la mezcla alcalina. Según un modelo preferido de implementación de la invención, se recomienda la utilización de la sosa y el carbonato de sodio.

El agua puede ser agua de mar eventualmente suavizada, salmuera, agua dulce o agua residual que contiene varios metales y elementos tales y como sodio, potasio, calcio, zinc, magnesio, ect.

Eventualmente, el líquido puede contener un tensioactivo que no confiere al líquido ninguna propiedad viscoelástica.

Este tensioactivo se puede agregar al líquido para modificar el poder viscosante y/o para disminuir la tensión de superficie del líquido y se puede elegir entre los surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitterionicos/anfóteros, solo o combinado. Cuando se encuentra en el líquido, este tensioactivo no viscosante está presente en una cantidad del 0.5% en pesos o menos, preferiblemente inferior al 0.2% e inclusive al 0.1% en peso, con respecto al peso del líquido.

De hecho, gracias a la presencia de base en el líquido inyectado, en general no es necesario agregar un tensioactivo que no confiere ninguna propiedad viscoelástica al líquido.

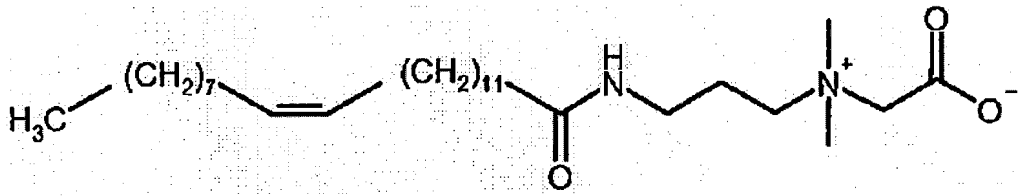
El carácter sorprendente de la invención es que la solución de tensioactivo viscoelástico combinada con el único compuesto alcalino permite a la vez liberarse de la utilización de captadores de oxígeno para garantizar la estabilidad química en la duración del fluido empujador en las condiciones de temperatura de su

utilización, y colocarse en condiciones ideales de viscosidad y reducción de tensión interfacial.

El ejemplo a continuación ilustra la invención sin limitar su alcance.

Ejemplo: Envejecimiento en temperatura (80°) y en condición aeróbica.

Se utiliza un erucilamidopropilobetaina de fórmula:



Este producto se hace al reproducir el proceso descrito en las columnas 5 y 6 de la patente US 6831108. Las soluciones se preparan mediante la dilución de una solución líquida de erucilamidopropilo betaina en un disolvente acuoso. Se estudiaron dos soluciones:

Soluciones probadas:

Solución 1:

erucilamidopropilo betaina (3000ppm) en una solución de sosa ([NaOH=10⁻² M]) que corresponde a una cantidad del 0.04% en peso y que confiere a la solución un pH de 12.

Solución 2 (testigo):

erucilamidopropil betaina (3000ppm) en agua desmineralizada (pH entre 6 y 7).

Condiciones de envejecimiento:

Las soluciones se preparan y se colocan en dos frascos herméticos cerrados. Luego, se colocan los mismos en una estufa a 80°C sin ninguna precaución en especial para reducir la proporción de oxígeno disuelto en la solución (sin desgasificación ni adición de captores de oxígeno).

Seguimiento del envejecimiento:

Se mide la viscosidad inicial η_o de las soluciones antes de la introducción en la estufa. Medimos la viscosidad de la solución a una temperatura de 80°C con un cizallamiento impuesto de $10s^{-1}$.

Se repite la misma medición durante el envejecimiento para seguir la evolución de la viscosidad η_t . Luego, se define la viscosidad relativa η_r como la relación entre la viscosidad η_t después de un tiempo t y la viscosidad inicial η_o

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1: Evolución durante el envejecimiento de la viscosidad a $10s^{-1}$ medida a 80°C.

Tiempo (día)	Solución 1 (NaOH)		Solución 2 testigo (agua pura)	
	Viscosidad (cP)	Viscosidad reducida	Viscosidad (cP)	Viscosidad reducida
0	(cP)	1	33.8	1
26	13.7	0.69	12.9	0.38
27	12.15	0.61	10.4	0.31
28	11.2	0.56	3	0.08
32	9.5	0.49		
33	13	0.66		
36	11.4	0.57		
47	11.2	0.56		
97	8.4	0.422		
120	8.7	0.44		

Se destaca de la tabla 1 que el envejecimiento a 80°C de la solución preparada con agua pura como disolvente se acompaña de una brusca caída de viscosidad aproximadamente después de los 26 días. Esta caída de la viscosidad se debe a una degradación química de la molécula de tensioactivo zwitterionico.

22

En cambio, en el caso de la solución preparada con hidróxido de sodio diluido, como solvente, el nivel de viscosidad inicial, es casi completamente retenido después de 120 días.

Título: COMPOSICIÓN VISCOELÁSTICA CON ESTABILIDAD MEJORADA

Resumen: La presente invención se relaciona con un método de recuperación asistida del petróleo de una formación subterránea en la cual se inyecta en dicha formación un fluido acuoso viscoelástico que comprende al menos un tensioactivo zwitterionico viscosante, y se introduce dicho fluido a través de esta formación para desplazar el petróleo de la formación y recuperarlo en un lugar diferente de aquél donde se introdujo el fluido acuoso viscoelástico, que se caracteriza en que dicho fluido presenta una cantidad de una base suficiente para llevar su pH a un valor superior a 10, preferiblemente comprendido aproximadamente entre 11 y 13.

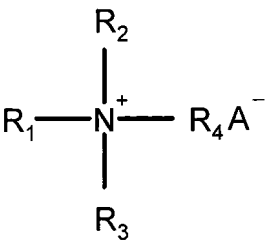
AHAVAHAID-249693WPC17927

24

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

1. Método para una recuperación mejorada del petróleo de una formación subterránea, en donde el método comprende las etapas de:

- Proveer un fluido acuoso viscoelástico que contiene un tensoactivo zwitteriónico junto con una base,
- en donde el tensoactivo zwitteriónico presenta la siguiente fórmula:



en la cual,

A⁻ representa un grupo carboxilato COO⁻ o un sulfonato SO₃⁻,

R₁ representa una parte hidrofóbica de un alquilo, alcoxialquilo, alquilaminoalquil o un grupo alquilamidoalquil, en donde los grupos alquilo son independientemente seleccionados de un grupo alquilo C₁₆₋₂₆, que pueden ser saturados o insaturados y pueden ser lineales o ramificados,

R₂ y R₃, independientemente representan un grupo alifático C₁₋₂₀, en donde dicho grupo alifático puede ser lineal o ramificado, y puede ser saturado o insaturado, y

R₄ es un grupo alquilenos C₁₋₄,

y en donde el tensoactivo zwitteriónico está presente en el fluido en una cantidad entre 0.05 y 5% en peso,

en donde la cantidad de base en el fluido es entre 0.0001 y 5% en peso, de tal modo que el pH del fluido es mayor que 10.

- Inyectar dicho fluido acuoso viscoelástico dentro de la formación, en una primera ubicación, y

- Conducir dicho fluido a través de esa formación, de tal modo que el petróleo es desplazado de la formación y es recuperado en una segunda ubicación que es diferente a esa primera ubicación, donde el fluido acuoso viscoelástico fue introducido.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza en que comprende las siguientes etapas:

a) El fluido acuoso viscoelástico, el cual es un líquido que comprende como mezcla:

i) un medio acuoso que comprende sal,

ii) un tensoactivo zwitteriónico en solución, en donde el tensoactivo está presente en una cantidad tal, que el líquido exhibe una tensión superficial interfacial aceite/agua de 10 mN/m (milinewtons por metro) o menos, medida a una temperatura ambiente de (25 °C) y una viscosidad de 3 cPs o más, medida a una temperatura de 80 °C y para un gradiente de cizallamiento de 10 s^{-1} ,

iii) la base, en donde la cantidad de base en el líquido está entre 0.0001 y 5% en peso, de tal modo que el pH del líquido es superior a 10,

iv) es inyectado en la formación subterránea que comprende el petróleo en una primera ubicación, en donde el medio de inyección entra en contacto con la formación subterránea, y

b) el petróleo es recuperado mediante medios de producción de petróleo, situados en la segunda ubicación, que es diferente de la primera ubicación, en el que el polímero es introducido

3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza en que R_2 y R_3 representan independientemente una cadena alifática, que tiene de 1 y 10 átomos de carbono.

4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, que se caracteriza en que R_2 y R_3 representan independientemente, una cadena alifática de 1 a 6 átomos de carbono.

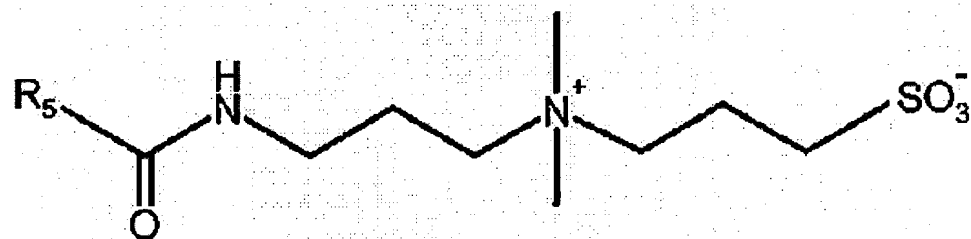
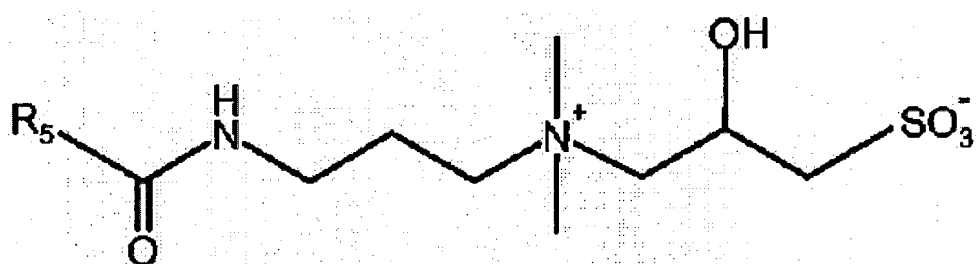
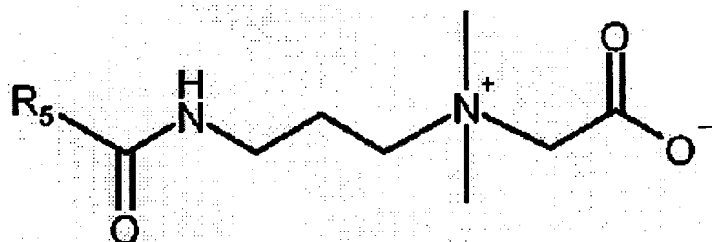
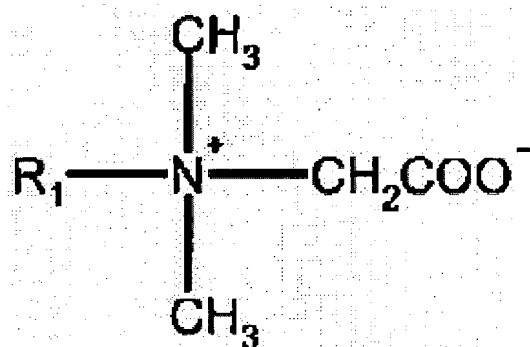
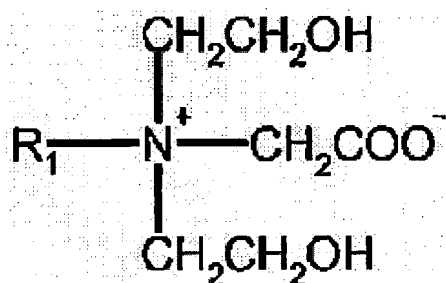
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que R_4 es un grupo alquileo C_{1-4}

6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado en que R_4 es un grupo metileno o etileno

7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el grupo R_1 comprende una o más insaturaciones etilénicas.

8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que R_2 y R_3 cada uno independientemente representa un grupo alquilo, alquenilo, arilalquilo, hidroxialquilo, carboxialquilo o hidroxialquil-polioxialquileo.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado en que el tensoactivo zwitteriónico viscoso, corresponde a una de las siguientes fórmulas:



en las cuales R_1 es una parte hidrofóbica de un grupo alquilo, alcoخالquilo, alquilaminoalquil o alquilamidoalquil, en el que los grupos alquilo son independientemente seleccionados de grupos alquilo C_{16-26} que pueden ser saturados o insaturados, y pueden ser lineales o ramificados, y el grupo $R_5 -C=O$ es un grupo alcanoilo $C_{12}-C_{22}$.

10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el grupo $R_5 -C=O$ es seleccionado de los grupos de dodecanoil, tetradecanoil, hexadecanoil, hexadecenoil, octadecenoil, octadecanoil y docosenoil

11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que la base se elige entre los hidróxidos metálicos alcalinos, de los carbonatos, de los bicarbonatos y de los metaboratos

12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, que se caracteriza en que la base se elige entre el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y metaborato de sodio

13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que la concentración de la base en dicho líquido está comprendida entre el 0.0002% y 1%, en peso.

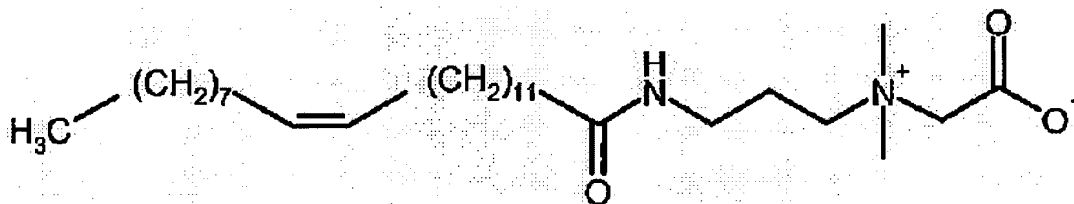
14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que el líquido para inyectar contiene además un tensoactivo no viscoelástico, elegido entre los surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos o

29

zwitteriónicos/anfótericos, presente en una proporción entre el 0.5% en peso o menos, con respecto al peso del líquido.

15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que el tensoactivo zwitterionico viscosante está presente en una proporción entre el 0.1% y el 2% en peso.

16. Método de acuerdo con la reivindicación 14, que se caracteriza en que el tensoactivo zwitterionico viscosante corresponde a la fórmula:



AHAVAHAID-249540WPC17927