



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

03-69278

21. **EXPEDIENTE No.**

54. **TITULO**

COMPOSICIONES VISCOELASTICAS

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL**

E21B 43/26 , BOIF 17/00

71. **SOLICITANTE**

SOFITECH N.V.

DOMICILIO

Bruselas, Bélgica.

74. **APODERADO**

LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.**

13 AGO 2003

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

03 069278 00



SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 03069278 00000000

Folios: 45

Fecha (MM): 2003-08-13 09:19:37

Trámite : 011 PCT-PATENT 370 FASE NACT 411 PRESENTAC

Resolución: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒ X

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒ X

Capítulo I

☐

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **SOFITECH N.V.**

Dirección: Rue de Stalle 142, B-1180

Nacionalidad o domicilio: Bruselas, Bélgica

Lugar de Constitución: Bélgica

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE**

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 7480 Fax: 285 9267

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ X NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Cual _____

Número 79.397.870 TP 68.995 del
de Bogotá C.S.J.

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: **Jian Zhou, Trevor Hughes**

Dirección: 16814 Colony Terrace Drive, 5 St. Margaret's Square

Nacionalidad o Domicilio: Sugar Land (Texas), E.U.A., Cambridge, Inglaterra

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/GB02/00587

Fecha: 13/02/02

Publicación Internacional No. WO 02/084945 A1

Fecha: 22/08/02

6

Título (84) **COMPOSICIONES VISCOELASTICAS FRAGMENTABLES**

FOLIO 53

7

Clasificación Internacional (81) **E21B 43/28 B01F 17/00**

8

Prioridad

SI

☒ X

No

☐

(33) País de origen

INGLATERRA

(32) Fecha

Febrero 13, 2001

(31) Número de Solicitud

103449.5

9

Comprobante de pago N°:

56721

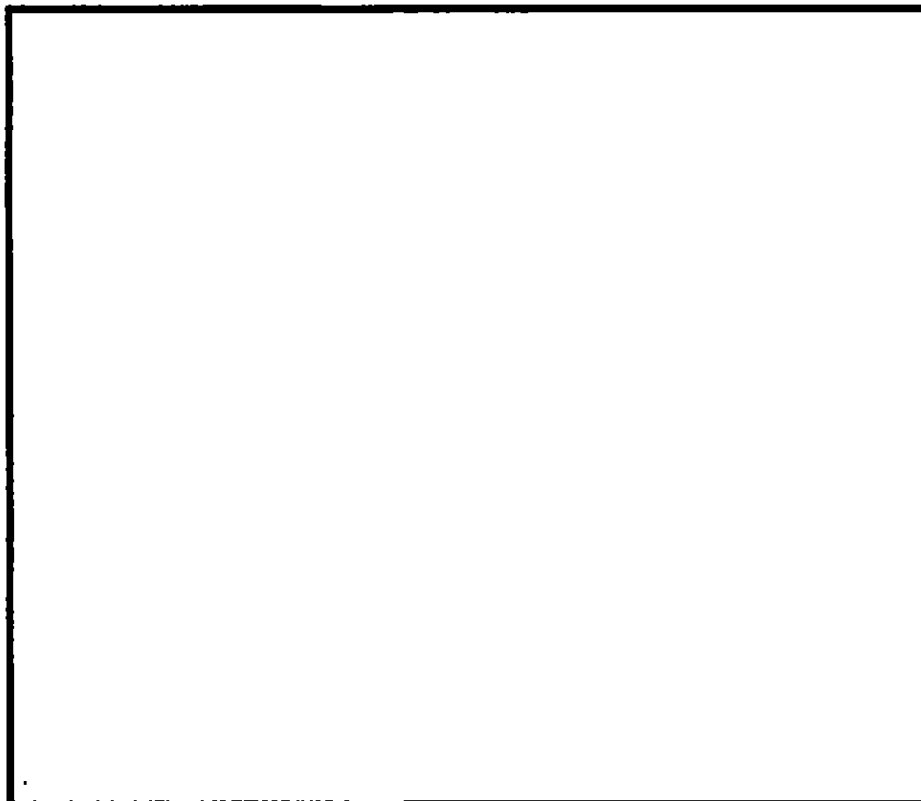
Fecha: _____

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso No. 16.722
- ☒ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del inventor al solicitante o a su acusante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito de material biológico.
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONFIRMA: C.C. 79397.579
de BogotáT.P. No. 68.995
del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

3

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 03069278 00000000

Folios: 45

Fecha (MM): 2003-08-13 09:19:37

Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE INCI 411 PRESENTAC

NIT : 80017663 Dependencia: 2080 DIVISION DE NUEVOS CREATIVOS

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 56,721
FECHA : AGOSTO 12 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	16589040	12/08/2003	1,089,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

24

COMPOSICIONES VISCOELÁSTICAS

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a composiciones viscoelásticas indicadas para uso en aplicaciones en el área petrolera, en particular en la fracturación hidráulica de formaciones subterráneas.

Las composiciones viscoelásticas son composiciones que tienen propiedades elásticas importantes como que cuando se libera un estrés aplicado, la composición exhibe un intermedio de comportamiento entre los extremos Hooke (sólido elástico) y Newton (fluido viscoso).

Antecedentes de la Invención

Hidrocarburos tales como gas natural, etc. Se obtienen de una formación geológica subterránea (como por ej: un "reservorio") perforando un pozo que penetre en la formación que contenga el hidrocarburo. Esto provee un trayecto de flujo parcial del hidrocarburo, típicamente petróleo, para llegar a la superficie. Con el fin de que se "produzca" el petróleo, es decir, que viaje de la formación a la boca del pozo (y finalmente a la superficie), debe haber un trayecto de flujo suficientemente no impedido a través de la roca de la formación (por ej: arenisca, carbonatos) que por lo general tiene lugar cuando están presentes poros de roca de suficiente tamaño y número.

Una razón común para que haya una baja en la producción de petróleo es "daño" a la formación, que taponan los poros de la roca e impide el flujo del petróleo. Algunas veces, este tipo de daño se puede atribuir a una serie de factores incluidos métodos y químicos usados para establecer el pozo, operaciones correctivas realizadas en el pozo, o que la formación sea naturalmente "compacta" (por ej: una formación de baja permeabilidad), con poros lo suficientemente pequeños que el petróleo migre hacia la boca del pozo sólo muy lentamente.

Por lo general, las técnicas usadas para aumentar la permeabilidad de la formación se refieren como "estimulación". La estimulación de la formación puede hacerse: (1) inyectando químicos a la boca del pozo para que haya reacción y/o disuelvan el daño; (2) inyectando químicos a través de la boca del pozo y dentro de la formación para que haya reacción y/o disuelvan pequeñas porciones de la formación para crear trayectos de flujo alternativos del hidrocarburo; o (3) inyectando químicos a través de la boca del pozo y dentro de la formación a presiones suficientes que fracturen la formación, creando de este

modo un canal a través del cual el hidrocarburo pueda fluir más fácilmente de la formación y a la boca del pozo.

La fracturación hidráulica implica romper o fracturar una porción de los estratos alrededor de la formación inyectando un fluido especializado en la boca del pozo dirigido a la cara de la formación a presiones suficientes para iniciar y extender una fractura en la formación. Típicamente, el proceso crea una zona de fractura, es decir, una zona en la formación con múltiples fracturas, a través de la cual el hidrocarburo puede fluir fácilmente a la boca del pozo.

Tratamientos típicos de fracturación, por ej: fluidos, comprenden generalmente al menos tres componentes: un fluido portador (comúnmente agua o salmuera), un polímero y un agente de soporte. Otros comprenden además un enlazante cruzado. Otras composiciones que se usan como fluidos de fracturación incluyen agua con aditivos y aceites gelados. El propósito de estos fluidos de fracturación es ante todo, crear y extender una fractura, y luego, una vez esté lo suficientemente abierta, entregar el agente de soporte a la fractura por medio del fluido portador, lo cual evita que la fractura se cierre una vez se termine la operación de bombeo.

También se ha descubierto que las composiciones viscoelásticas tienen un empleo útil como fluidos de fracturación. De manera conveniente, se ha hecho uso de surfactantes que cuando están en una solución acuosa, pueden formar una composición viscoelástica para este fin. En aras de hacer las cosas más breves y simples, este tipo de surfactantes se referirá en este contexto como "surfactantes viscoelásticos". La utilidad de los fluidos de fracturación que comprendan surfactantes viscoelásticos se ha atribuido a las propiedades reológicas de las composiciones de fluido, a la estabilidad de dichos fluidos y a su bajo contenido de residuos.

Los surfactantes convencionales, específicamente aquellos que tienden a formar micelas esféricas, por lo general no pueden formar una composición viscoelástica, en particular, una composición viscoelástica acuosa, y por lo tanto, no son indicados para uso en una aplicación de fracturación hidráulica. Sin embargo, algunos surfactantes, específicamente aquellos que tienden a formar largas estructuras de micelas en forma de barra o en forma de lombriz, por ej: los surfactantes viscoelásticos, pueden formar una composición viscoelástica acuosa que sea aplicable fácilmente en fracturación hidráulica. A una concentración total relativamente baja de un surfactante viscoelástico, típicamente entre 1 a 10 %/peso, estas largas estructuras de micelas en forma de barra o de lombriz, se traslapan formando una red enmarañada que es viscoelástica. Típicamente, estas largas estructuras de micelas se destruyen fácilmente por su interacción con los fluidos de la formación tales como fluidos de hidrocarburos. Cuando las estructuras micelares se rompen por su

interacción con el fluido de hidrocarburo, se forma una solución de viscosidad baja. De este modo, debido a que el fluido de fracturación basado en el surfactante viscoelástico interactúa con los fluidos de hidrocarburo producido, un gran cambio en la estructura micelar (de micelas en forma de barra o de lombriz a micelas esféricas), por ejemplo, causa un gran cambio en las propiedades reológicas del fluido de fracturación (de una composición viscoelástica a una solución no viscosa). Es este fluido "de respuesta" el que facilita la fácil remoción y depuración del fluido de la fractura soportada como para maximizar la producción de hidrocarburos.

La aplicación de surfactantes viscoelásticos en fluidos de fracturación tanto espumosos como no espumosos.

La Patente US-A-5,258,137 se refiere a composiciones de fluido espumoso, las cuales se describen como estables en una variedad de temperaturas, formuladas fácilmente y que poseen buena estabilidad de cizallamiento, y que comprenden un líquido acuoso, una cantidad espesante de un surfactante viscoelástico, por ej: incluidos los que se representan por la siguiente fórmula:



y una cantidad funcionalmente efectiva de un surfactante que puede formar una espuma.

La Patente US-A-5,551,516 describe un fluido de fracturación hidráulica que comprende un fluido de base acuosa, por ej: agua, un espesante seleccionado de un grupo específico, una sal inorgánica soluble en agua, al menos un surfactante viscoelástico para suspender un agente de soporte durante la colocación, y una sal orgánica estabilizadora o alcohol C₄-C₁₂. Se dice que el fluido de fracturación encuentra aplicación en el tratamiento de fracturación de formaciones subterráneas de alta permeabilidad.

La Patente US-A-5,964,295 describe métodos para: (i) reducir la pérdida de fluido de fracturación en una formación de relativamente baja permeabilidad durante la fracturación, (ii) mejorar la depuración de un fluido de fracturación de un pozo y reducir la producción de agua de una formación subterránea, y (iii) reducir el equipo requerido para mezclar y bombear los fluidos de fracturación empleando un fluido de fracturación que contenga un surfactante viscoelástico. En otro método descrito, un fluido de fracturación hidráulica basado en un surfactante viscoelástico acuoso que comprenda un espesante de base acuosa, una sal soluble en agua y al menos una amina o sal de un espesante de amina, se usa para fracturar una formación.

La Patente US-A-5,979,557 se refiere a un método para acidificar una formación y a un método para limitar el influjo de agua de la formación durante y después de una vuelta de pozo para maximizar la recuperación de los hidrocarburos y del fluido de fracturación; los métodos comprenden un paso de: bloquear en forma selectiva la estructura de poros de la cara de la formación en la zona que contiene agua, pero no en la zona del hidrocarburo. N una realización preferida, la estructura de poros se bloquea por un tapón de fluido viscoso, el cual comprende entre otros componentes, un surfactante viscoelástico que puede formar micelas en forma de lombriz en un ambiente acuoso.

Una posible desventaja asociada con el uso de los surfactantes viscoelásticos de la técnica anterior es la tendencia de que moléculas individuales del surfactante viscoelástico formen emulsiones con el fluido de la formación (es decir el hidrocarburo que vaya a ser extraído) luego de la fracturación. Las gotas de la emulsión que se forman dentro de la fractura o dentro de las zonas de matriz invadidas pueden producir una barrera al flujo del fluido de la formación, lo cual puede limitar la depuración del fluido y la producción del hidrocarburo.

Resumen de la invención

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se provee una composición viscoelástica acuosa que comprende un surfactante fragmentable.

La expresión "surfactante fragmentable" tal como se usa en este contexto significa un surfactante que tiene al menos un enlace químico débil dentro de la molécula, el cual puede romperse a una tasa controlada bajo condiciones apropiadas de temperatura y/o pH, para producir fragmentos más pequeños de la molécula. Un surfactante fragmentable también se puede referir como un surfactante "degradable", "temporal" o "autodestructivo".

Luego de la separación de al menos un enlace químico débil que comprenda el surfactante fragmentable, normalmente se alteran las propiedades reológicas, por ej: viscosidad de una composición viscoelástica acuosa. Típicamente, los productos de separación o ruptura del surfactante fragmentable son más solubles en aceite, o más solubles en agua, que la molécula surfactante original. Por lo tanto, los productos de ruptura no tienen propiedades interfaciales y son activos fuera de la superficie en comparación con la molécula surfactante. Por ello, la separación de los surfactantes fragmentables que comprenden una composición viscoelástica acuosa de acuerdo con la presente invención, elimina mediante viscosificación, las propiedades viscoelásticas y surfactantes de dicha composición, reduciendo de este modo la probabilidad de que un surfactante forme emulsiones con un fluido, como por ejemplo, un fluido de la formación que contenga hidrocarburo. Por lo tanto, de manera conveniente las composiciones viscoelásticas acuosas según la presente invención son indicadas para aplicación en un fluido de servicio de pozo, en particular, un

4

fluido de fracturación hidráulica para fracturar formaciones subterráneas, o un fluido de limpieza de pozo, donde las composiciones de la presente invención obvian las dificultades que se encuentran con los surfactantes viscoelásticos no fragmentables de la técnica anterior. De manera conveniente, la eliminación de las propiedades viscosificantes, viscoelásticas y surfactantes de una composición viscoelástica como la que se describe arriba, facilita la remoción y la depuración de un fluido de la fractura soportada, y adicionalmente reduce la posibilidad de que un surfactante forme emulsiones estables no deseadas. Más aún, generalmente puesto que el enlace químico débil del surfactante fragmentable no se puede romper bajo condiciones apropiadas, se puede controlar la tasa de conversión de una composición viscoelástica a una solución de viscosidad baja, y por lo tanto, normalmente se mejora la eficiencia con la que el fluido de la formación puede remover el fluido de servicio del pozo.

Las composiciones viscoelásticas acuosas de la presente invención pueden ser convenientemente en forma de solución, gel o similar.

Típicamente, a una composición acuosa como agua, se le agregará un surfactante fragmentable. Por lo general, la forma de esta composición puede cambiar con la adición de aditivos opcionales, por ej: electrolitos, donde la expresión "electrolito" tal como se usa en este contexto, significa un compuesto que experimenta una disociación parcial o completa en iones en solución. Preferiblemente, se agrega una fuente de electrolitos a una composición que comprenda un surfactante fragmentable para aumentar la viscosidad de la composición para que por ejemplo, la composición forme un gel.

De este modo, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se provee una composición viscoelástica acuosa que comprende un surfactante fragmentable y un electrolito.

Por lo tanto, en una realización preferida en este contexto, por lo general la composición viscoelástica acuosa comprende una cantidad suficiente de electrolito, siendo al menos una sal orgánica o inorgánica soluble en agua, o mezclas de lo mismo.

Las sales inorgánicas típicas solubles en agua indicadas para esta invención incluyen sales de metal alcalino y similares tales como sales de potasio y de amonio, por ej: cloruro de potasio, cloruro de tetrametil amonio y cloruro de amonio; halogenuros de metal alcalinotérreo tales como cloruro de calcio, bromuro de calcio y cloruro de calcio; sales metálicas de transición tales como sales de halogenuro de cinc, sales de aluminio, sales de circonio y similares; y sales que se disuelven en una solución acuosa para liberar aniones divalentes, tal como por ejemplo aniones de sulfato o de carbonato, etc.

Sales orgánicas adecuadas solubles en agua para uso en esta invención incluyen, típicamente, una sal de sodio o de potasio de un anión orgánico. El anión puede ser un anión orgánico aromático como un salicilato, sulfonato de naftaleno, m- y p-clorobenzoatos, 3,5 y 3,4 y 2,4-diclorobenzoatos, t-butil y etil fenato, 2,6 y 2,5-diclorofenatos, 2,4,5-triclorofenato, 2,3,5,6-tetraclorofenato, p-metil fenato, m-clorofenato, 3,5,6-tricloropicolinato, 4-amino-3,5,6-tricloropicolinato, 2,4-diclorofenoxiacetato, sulfonato de tolueno, a,b-naftoles, pp-bisfenol A u óxido de amina de cocoamidopropil dimetil.

Preferiblemente, el electrolito es una sal inorgánica soluble en agua, preferiblemente una sal de metal alcalino y más preferiblemente, una sal de potasio.

La mejor opción del electrolito se determina por la estructura y propiedades del surfactante fragmentable y normalmente se escoge de modo que se maximicen la fuerza y la tolerancia de la temperatura de la composición viscoelástica acuosa, típicamente, un gel. Adicionalmente, se escoge un electrolito que sea compatible con el contra ión del surfactante fragmentable con el fin de que formen precipitados no deseados. La concentración a la cual se emplea un electrolito, depende normalmente de la naturaleza del electrolito y del tipo de surfactante fragmentable.

Si una composición según la presente invención puede describirse como viscoelástica depende de una serie de factores que incluyen pro ejemplo, la concentración del surfactante fragmentable, la naturaleza del surfactante fragmentable y el tipo y concentración del electrolito. La determinación de si alguna composición acuosa en particular es viscoelástica la podrá determinar fácilmente una persona versada en la técnica que emplee una prueba indicada de viscoelasticidad.

Por ejemplo, la viscoelasticidad de una composición acuosa puede medirse haciendo mediciones reológicas oscilatorias y dinámicas en la composición según lo describe generalmente Barnes H.A. y colaboradores en *An introduction to Rheology*, Elsevier, Ámsterdam (1997). En un típico experimento oscilatorio dinámico, la composición es cortada sinusoidalmente de acuerdo con la siguiente ecuación (1):

$$\gamma(t) = \gamma_{(max)} \sin \omega t \dots\dots\dots(1)$$

donde $\gamma(t)$ es la deformación, $\gamma_{(max)}$ es la deformación máxima, t es tiempo y ω es la frecuencia angular. El esfuerzo cortante se da por

$$\sigma(t) = \sigma_{(max)} \sin(\omega t + \delta) \dots \dots \dots (2)$$

donde σ es el ángulo de fase.

Las entradas relativas que da el componente elástico (G') y el componente viscoso (G'') se resuelve así. Ampliando la función seno en la ecuación (2) se dan las ecuaciones (3) y (4) siguientes:

$$\sigma(t) = \sigma_{(max)} [\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta] \dots \dots \dots (3)$$

$$\sigma(t) = \gamma_{(max)} [G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t] \dots \dots \dots (4)$$

Donde $G' = (\sigma_{(max)} / \gamma_{(max)}) \cos \delta$ and $G'' = (\sigma_{(max)} / \gamma_{(max)}) \sin \delta$.

Por lo tanto, la ecuación (4) define dos módulos dinámicos: G' , el módulo de almacenamiento o el componente elástico, y G'' , el módulo de pérdida o el componente viscoso de una composición con propiedades viscoelásticas.

Preferiblemente, la composición viscoelástica acuosa de la presente invención es un gel viscoelástico acuoso, donde la expresión "gel viscoelástico" tal como se usa en este contexto, significa una composición en la que el componente elástico (G') es al menos tan importante como el componente viscoso (G''). En la evolución de un líquido predominantemente viscoso a un gel viscoelástico, el punto del gel puede definirse por el tiempo cuando la contribución de los componentes elásticos y viscosos son iguales, es decir $G' = G''$; en y más allá de este punto en el tiempo, $G' \geq G''$ y el ángulo de fase σ es $\geq 45^\circ$.

Los surfactantes fragmentables que se usan en esta invención pueden formar micelas en forma de barra o en forma de lombriz al contrario de las micelas esféricas o estructuras en forma de lámina, y por lo tanto, pueden referirse como surfactantes viscoelásticos fragmentables. Típicamente, la formación de estas estructuras micelares en forma de barra, aumenta la viscosidad de una composición acuosa que comprende los surfactantes, los cuales están generalmente presentes en la composición a una concentración entre 1% y 10% por peso, de modo que se impartan propiedades viscoelásticas a la composición. La capacidad de un surfactante de formar micelas en forma de lombriz y de impartir propiedades viscoelásticas a una composición acuosa depende de una serie de factores, como se describe arriba.

Además, generalmente, los surfactantes fragmentables útiles en las composiciones de la presente invención pueden formar estructuras de micelas en forma de barra en una amplia variedad de concentraciones. Por lo general, una composición viscoelástica acuosa según la presente invención, comprende entre 1% y 10% por peso de la composición de un surfactante fragmentable.

Los surfactantes fragmentables útiles en esta invención, comprenden típicamente un grupo hidrofóbico enlazado a un grupo hidrofílico por medio de un enlace químico débil, referido en este contexto como un "enlazamiento". El enlazamiento es tal que puede separarse bajo ciertas condiciones como temperatura y pH, a un tiempo deseado y apropiado, para producir al menos un producto soluble en aceite y al menos un producto soluble en agua.

En términos generales, el grupo hidrofóbico es comúnmente una cadena línea o ramificada de hidrocarburos que sea completamente saturada o parcialmente insaturada.

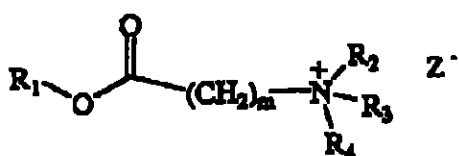
Normalmente, los grupos hidrofílicos son cargados positivamente, cargados negativamente o zwitteriónicos.

Típicamente, el enlazamiento es preferiblemente un grupo acetal, amida, éter o éster, aunque también son posibles otros grupos con enlaces químicos débiles, que se puedan romper por ejemplo por hidrólisis a una tasa controlada bajo condiciones ácidas o alcalinas. Preferiblemente, el enlazamiento es un grupo acetal, amida o éster.

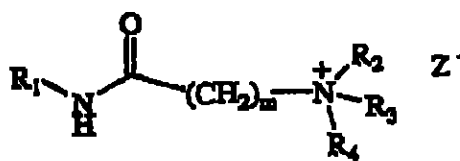
Los surfactantes fragmentables útiles en esta invención pueden ser catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos.

Los surfactantes fragmentables como tales, se conocen para uso por ejemplo en detergentes y productos para el cuidado personal como suavizantes de tela y acondicionadores para el cabello según se describe en la publicación *Novel Surfactants*, editada por K. Holmberg, Marcel Dekker Inc., New York, (1998), ISBN:0-8247-0203-e, ver Capítulos 4 y 11 páginas 115 a 138 y 333 a 358, respectivamente. Sin embargo no existe ninguna discusión de que dichos surfactantes se usen para formular composiciones viscoelásticas, en particular geles viscoelásticos, puesto que la formación de estos tipos de estructuras no serían aconsejables en esos tipos de producto.

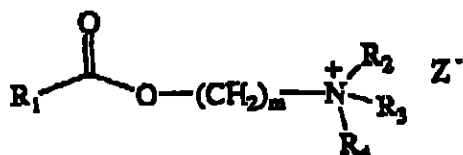
Ejemplos de surfactantes fragmentables catiónicos indicados (algunos de los cuales son novedosos de por sí tal como se verá más adelante) útiles en las composiciones viscoelásticas acuosas de la presente invención, incluyen los surfactantes que se muestran en las siguientes fórmulas:



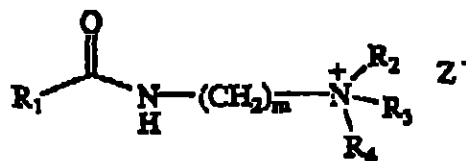
Formula (1a)



Formula (1b)

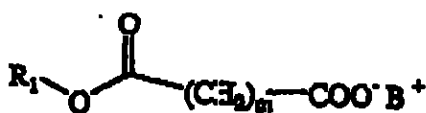


Formula (1c)



Formula (1d)

Ejemplos de surfactantes fragmentables aniónicos indicados (algunos de los cuales son novedosos de por sí tal como se verá más adelante) útiles en las composiciones viscoelásticas acuosas de la presente invención, incluyen los surfactantes que se muestran en las siguientes fórmulas:



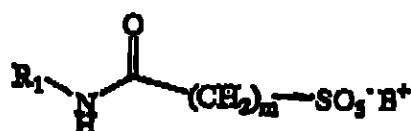
Formula (2a)



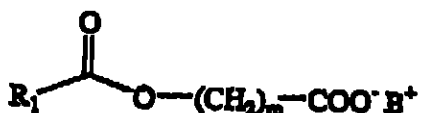
Formula (2b)



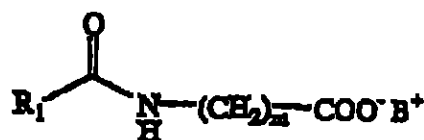
Formula (2c)



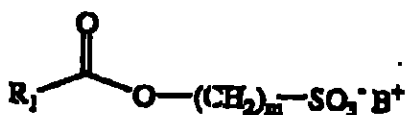
Formula (2d)



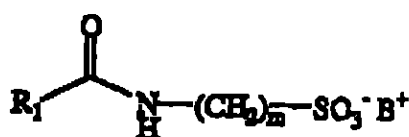
Formula (2e)



Formula (2f)



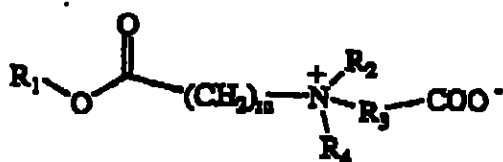
Formula (2g)



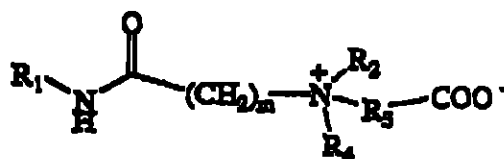
Formula (2h)

e

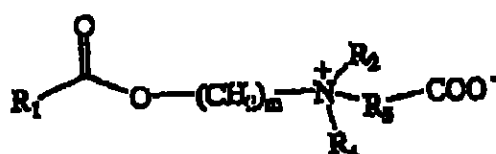
Ejemplos de surfactantes fragmentables aniónicos indicados (algunos de los cuales son novedosos de por sí tal como se verá más adelante) útiles en las composiciones viscoelásticas acuosas de la presente invención, incluyen los surfactantes que se muestran en las siguientes fórmulas:



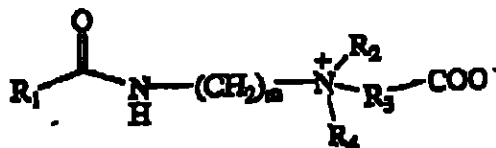
Formula (3a)



Formula (3b)



Formula (3c)



Formula (3d)

donde R1 es una cadena alifática saturada o insaturada, lineal o ramificada de al menos 18 átomos de carbono; m es al menos uno, preferiblemente m es al menos dos y cuando m es ≤ 3 , m puede ser una cadena de alquilo recta o ramificada; R2 y R4 son cada uno independientemente hidrógeno, o una cadena alifática saturada, lineal o ramificada de al menos 1 átomo de carbono, preferiblemente un grupo CH3 o CH2CH3, o una cadena alifática saturada, lineal o ramificada de al menos 1 átomo de carbono con uno o más de los átomos de hidrógeno reemplazados por un grupo hidroxilo, por ej: -CH2CH2OH (hidroxietil); cuando el surfactante fragmentable es catiónico, R3 puede ser lo mismo que R2 y/o R4; cuando el surfactante fragmentable es un zwitterión, R3 es una cadena alifática saturada, lineal o ramificada de al menos 1 átomo de carbono; Z y B+ son contraiones iónicos, donde típicamente, por ejemplo, Z es un anión monovalente tal como un halogenuro, perclorato o nitrato, etc., o un anión divalente tal como un sulfato o un carbonato, etc., y B+ es hidrógeno o un catión monovalente tal como un ión de metal alcalino y similar, por ej: potasio o sodio, etc.

Por lo general, los productos separados de un surfactante fragmentable comprenden al menos un producto soluble en agua y un producto insoluble en agua.

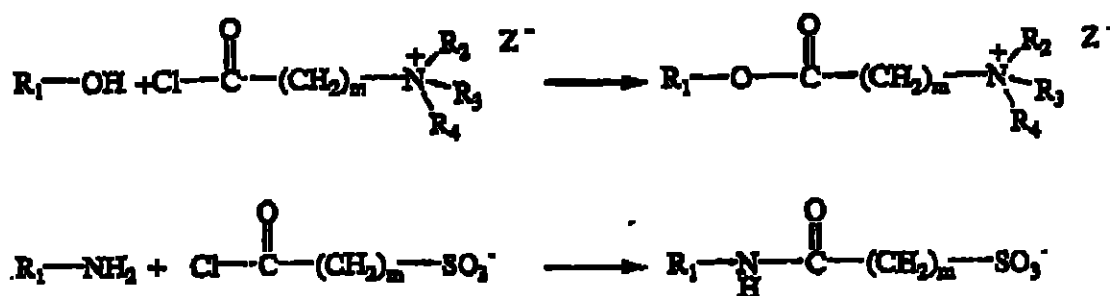
Cuando el enlace de un surfactante fragmentable es un grupo amida o éster, el átomo de carbono carbonilo puede colocarse más cerca al grupo hidrofílico, por ej un grupo O(CO) o HN(CO), formando así ésteres o amidas "inversos". Estos tipos de surfactantes fragmentables que contienen ésteres o amidas inversos (representados típicamente por las fórmulas 1(a)-(b), 2(a)-(d) y 3(a)-(b) anteriores) pueden separarse para dar (i) un producto de alcohol o amina insoluble en agua, por ej: un alcohol de cadena larga R1-OH o una amina de cadena larga, R1-NH2 y, (ii) un producto ácido soluble en agua

Por ej: $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COO}^-$, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3^-$ o $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4\text{R}_3\text{COO}^-$.

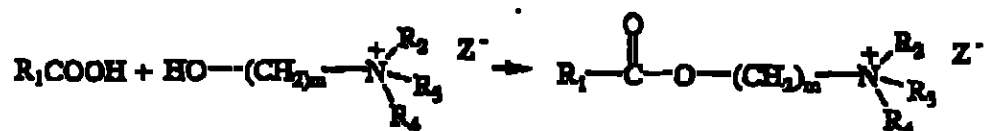
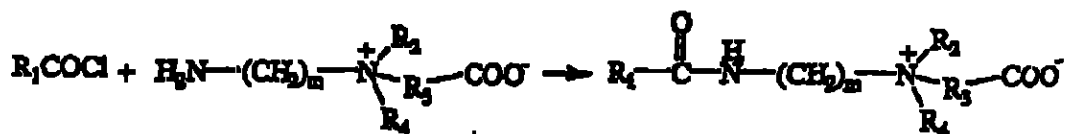
Alternativamente, cuando el átomo de carbono carbonilo de un enlazamiento de éster o amida está colocado lejos del grupo hidrofílico, por ej: un grupo $(\text{CO})\text{O}$ o $(\text{CO})\text{NH}$, este tipo de surfactantes (típicamente representados por las fórmulas 1(c)-(d), 2(e)-(h) y 3(c)-(d) anteriores) pueden separarse para dar (i) un producto ácido insoluble en agua, por ej: un ácido carboxílico $\text{R}_1\text{-COOH}$ de cadena larga, y (ii) un producto tipo alcohol o amina soluble en agua, por ej: $\text{E}-(\text{CH}_2)_m\text{-F}$, donde E es OH (versión éster) o NH_2 (versión amida) y F es $\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$ (surfactantes fragmentables catiónicos), COO^- o SO_3^- (surfactantes fragmentables aniónicos) o $\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{R}_3\text{COO}^-$ (surfactantes fragmentables zwitteriónicos).

Los surfactantes fragmentables útiles en las composiciones viscoelásticas acuosas que se describen en esta invención pueden prepararse de acuerdo con una serie de rutas sintéticas.

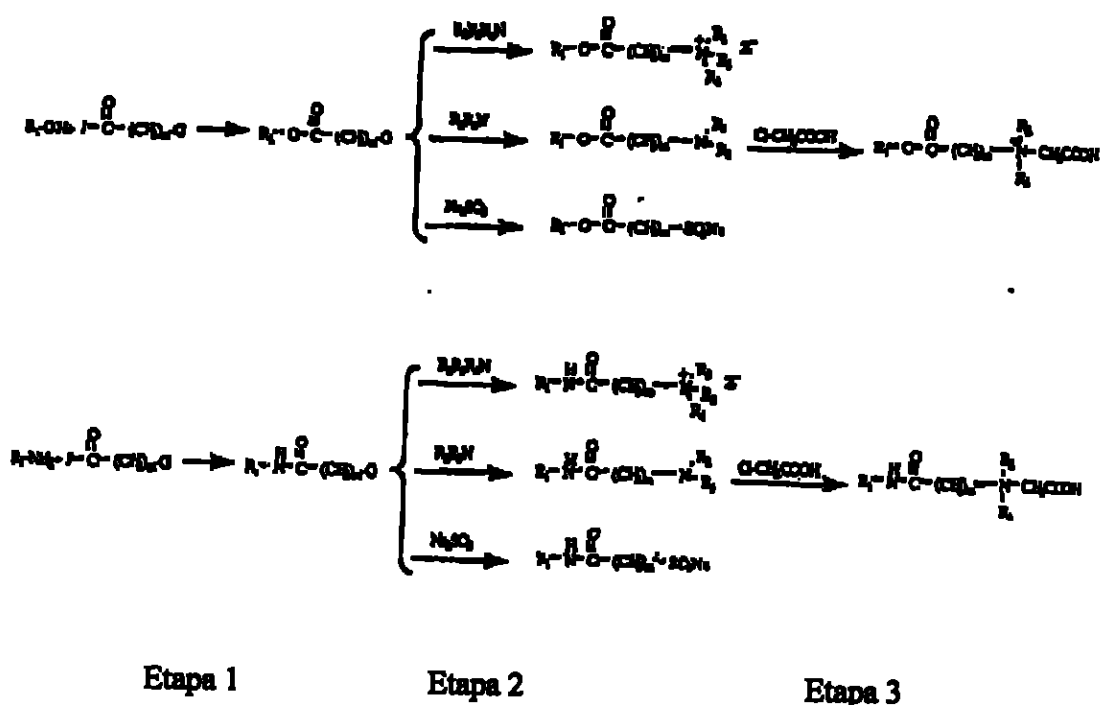
En un enfoque, un surfactante fragmentable puede ser sintetizado acoplando un alcohol o amina de cadena larga con un anhídrido de ácido carboxílico o un halogenuro de ácido carboxílico que tenga un grupo hidrofílico, por ej: $\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{Z}'$ fijo al extremo opuesto de la cadena de hidrocarburo, por ej: $-(\text{CH}_2)_m-$ según se describe en March J. *Advanced Organic Chemistry*, 3ª. Edición, John Wiley & Sons, New York (1985); Kaiser y colaboradores, *Journal of Organic Chemistry*, 1970, 35, 1198; Kivinen in Patai, *The Chemistry of Acyl Halides*, pages 177 a 230, Interscience, New York (1972); Satchell, Q., *Rev. Chem. Soc.* 1963, 17, 160-203; Butler y colaboradores, *J. Chem. Soc.* 1961, pag 4362; Fersht y colaboradores, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 5432; y Challis and Challis, en Zabicky, *The Chemistry of Amides*, Interscience, New York (1970); todo lo cual se incorpora en este contexto por referencia. A continuación se presentan dos ejemplos típicos y representativos de dichas reacciones:



Alternativamente, un surfactante fragmentable puede sintetizarse por acoplamiento a un ácido carboxílico o a un halogenuro de ácido carboxílico con un alcohol o amina que tenga un grupo hidrofílico, por ej: CO_2^- , SO_3^- , etc. Fijo en el extremo opuesto de la cadena de hidrocarburos, por ej: $-(\text{CH}_2)_m-$. Los siguientes son tres ejemplos típicos y representativos de este tipo de reacciones:



Aún en otro enfoque, un surfactante fragmentable útil en esta invención puede sintetizarse por un enfoque de etapa múltiple según se ilustra en el siguiente esquema de reacción:



donde J se selecciona independientemente de Cl, Br, I u OH y G es Cl, Br o I.

La Etapa 1 implica acoplar bien sea un alcohol o una amina con un compuesto tipo anhídrido de ácido carboxílico o halogenuro de ácido carboxílico compuesto según se describe en March J. *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, New York (1985). El producto de la etapa 1 es luego reaccionado con una amina apropiada para producir un surfactante fragmentable catiónico o un surfactante fragmentable intermedio zwitteriónico, según se describe en March J. *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley & Sons, New York (1985); Sommer y colaboradores *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 824; Sommer y colaboradores *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 1558; Spialter and Pappalardo, *The Acyclic Aliphatic Tertiary Amines*, Macmillan, New York, (1965). Alternativamente, el producto de la etapa 1 reacciona con sulfito sódico para producir el surfactante

16

fragmentable aniónico que describe March J. En *Advanced Organic Chemistry*, 3ª, edición, John Wiley & Sons, New York (1985); Gilbert, *Sulfonation and Related Reactions*, Interscience New York, (1965); Yoneda y colaboradores *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 375. En la etapa 3 se produce un surfactante fragmentable zwitteriónico reaccionando además el producto de amina intermediato de la etapa 2 con un halogenuro de ácido carboxílico.

Típicamente, la tasa en la que el enlazamiento del surfactante fragmentable se puede romper depende del pH de la composición viscoelástica acuosa y de la temperatura. Por lo tanto, bajo condiciones adecuadas, a medida que se degradan los surfactantes fragmentables, la composición viscoelástica acuosa pierde su viscoelasticidad, de modo que la contribución del módulo elástico (G') en el compuesto se vuelve menos que el módulo viscoso (G''). Por lo tanto, la composición que resulta es un fluido de viscosidad baja que exhibe un comportamiento casi Newton o Newton. Típicamente, por lo tanto, se puede controlar la tasa de conversión de una composición viscoelástica acuosa en un fluido de viscosidad baja y generalmente, depende de la tasa de descomposición de los surfactantes fragmentables.

Generalmente, para cualquiera de los surfactantes fragmentables arriba mencionados, entre más alta sea la temperatura, más rápida será la tasa de separación del surfactante fragmentable. Específicamente, cuando el enlazamiento de un surfactante fragmentable es un grupo éster, la tasa de descomposición alcanza un máximo bajo condiciones de pH alto (alcalinas). Por el contrario, para surfactantes fragmentables que comprendan como enlazamiento un grupo amida, la tasa de descomposición es a un máximo bajo condiciones de pH bajo (ácidas). Un pH bajo, es decir condiciones ácidas también se puede usar para separar surfactantes fragmentables cuando el enlazamiento es un acetal.

En general, los productos solubles en aceite y solubles en agua producidos de un surfactante fragmentable, no son en sí capaces de producir una composición viscoelástica. Para surfactantes fragmentables que comprendan como enlazamiento degradable, un grupo éster o amida, se han descrito arriba dos tipos principales: los que se degradan para dar un alcohol o amina de cadena larga, y los que se degradan para dar un ácido carboxílico de cadena larga. Típicamente, los alcoholes de cadena larga no se sabe que formen composiciones viscoelásticas. Igualmente, las aminas de cadena larga no forman, típicamente, composiciones viscoelásticas. Sin embargo, los ácidos carboxílicos de cadena larga pueden formar composiciones viscoelásticas cuando están en forma desprotonada; por lo tanto, cuando se diseña una composición usando los surfactantes fragmentables que se muestran por ejemplo en las formulas 1(c)-(d), 2(e)-(h) y 3(c) arriba, generalmente es importante asegurar que se mantengan las condiciones ácidas luego de la separación del surfactante.

12

Las composiciones viscoelásticas acídicas de la presente invención pueden comprender opcionalmente surfactantes viscoelásticos adicionales según se describe por ejemplo en las Patentes US-A-5,258,137; US-A-5,552,516; US-A-5,964,295 y US-A-5,979,557; todas las cuales se incorporan por referencia en este contexto.

Preferiblemente, las composiciones viscoelásticas acuosas según la presente invención son preferiblemente un fluido de servicio de boca de pozo, más preferiblemente influido de fracturación hidráulica, o un fluido de depuración de pozo, y aún más preferiblemente, un fluido de fracturación acuosa. De este modo, la invención provee un fluido de servicio de boca de pozo que comprende una composición viscoelástica acuosa según la invención.

Para preparar un fluido de servicio de pozo, en particular un fluido de fracturación hidráulica, o un fluido de depuración de pozo, más particularmente un fluido de fracturación acuosa, generalmente al surfactante fragmentable es agregado a una solución acuosa en la cual se haya disuelto una cantidad de electrolito, típicamente al menos una sal orgánica o inorgánica, soluble en agua. Si la densidad del fluido es una consideración importante, se pueden emplear electrolitos más pesados. Se pueden emplear procedimientos regulares de mezclado puesto que normalmente no se requiere calentar la solución ni condiciones especiales de agitación. Obviamente, si se usa bajo condiciones de frío extremo como las que se encuentran en Alaska o Canadá, se deben emplear procedimientos de calefacción.

Algunas veces se prefiere disolver el surfactante fragmentable en un alcohol de peso molecular bajo antes de mezclarlo con la solución acuosa. El alcohol o diol de peso molecular bajo, por ejemplo isopropanol o propilenglicol, puede servir para licuar el concentrado surfactante y por lo tanto, ayudar en la solubilización del surfactante fragmentable cuando se mezcle con la solución acuosa. También se pueden emplear otros agentes similares. Además, se puede emplear un agente desespumante tal como poliglicol para evitar que se forme espuma no deseable durante la preparación del fluido de fracturación en caso de que no se desee espuma bajo las condiciones del tratamiento. Si se desea un fluido espumoso, se puede emplear un gas como aire, nitrógeno, dióxido de carbono o similar.

Además de los electrolitos y de los surfactantes fragmentables que se describen en este contexto, el fluido de servicio de boca del pozo puede contener otros constituyentes convencionales que realicen funciones deseadas específicas, por ej: inhibidores de corrosión, aditivos de pérdida de fluido y otros como los que se describen antes, y similares. Luego, se puede suspender un agente de soporte en el fluido de servicio de boca de pozo.

Generalmente, cuando están en uso, las estructuras micelares formadas por los surfactantes fragmentables y las interacciones entre las estructuras micelares del fluido de servicio de pozo son alteradas fácilmente por condiciones de la tasa de cizallamiento, la presencia de hidrocarburos, o por aumento de temperatura. Todas estas características pueden encontrarse en la porción de hidrocarburo del reservorio. Típicamente, las estructuras micelares en forma de lombriz del surfactante fragmentable son destruidas a medida que interactúan con los fluidos producidos en la formación que contiene el hidrocarburo. En este punto, ya no se requiere que las estructuras micelares en forma de lombriz impartan la alta viscosidad requerida para transportar las partículas, tal como el agente de soporte en la fractura. Adicionalmente, luego de un tiempo, las moléculas del surfactante fragmentable se descomponen de manera conveniente para formar productos de ruptura que sean solubles en agua o solubles en aceite. Los productos solubles en aceite pueden ser extraídos con los fluidos de hidrocarburo producidos y los productos solubles en agua, con el agua producida.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se provee un método para fracturar una formación subterránea que comprende los siguientes pasos:

- (A) proveer un fluido de servicio de pozo que comprende un surfactante fragmentable, y
- (B) bombear el fluido a través del pozo y en la formación subterránea a una presión suficiente para fracturar la formación.

Según se menciona arriba, algunos de los surfactantes fragmentables antes descritos son novedosos de por sí.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se provee un surfactante fragmentable con la estructura de la fórmula 1, fórmula 2 o fórmula 3:



Formula 1



Formula 2



Formula 3

donde (i) R_1 es una cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada de al menos 18 átomos de carbono;

- (ii) X es un grupo $O(CO)$, $(CO)O$, $R_7N(CO)$, o $(CO)NR_7$;
- (iii) m es al menos uno;
- (iv) $Y^\oplus$ es $-NR_2R_3R_4$;
- (v) R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son cada uno independientemente hidrógeno; una cadena alifática saturada, lineal o ramificada de al menos 1 átomo de carbono; una cadena alifática saturada, lineal o ramificada de al menos 1 átomo de carbono con uno o más átomos de hidrógeno reemplazada por un grupo hidroxilo, en donde para los surfactantes fragmentables de la fórmula 3, el grupo R ligado a $A^\ominus$ no es hidrógeno;
- (vi) $A^\ominus$ es un grupo aniónico de sulfonato o carboxilato; y
- (vii) $Z^\ominus$ y $B^\oplus$ son contrapones iónicos asociados con un surfactante fragmentable de la fórmula 1 o la fórmula 2, donde $Z^\ominus$ es un anión monovalente o un anión divalente, y $B^\oplus$ es hidrógeno o un catión monovalente,

excluidos los surfactantes de la fórmula 1, en la cual, X es $O(CO)$, R_5 y R_6 son cada uno independientemente:

hidrógeno, m es uno y $Y^\oplus$ es $-NR_2R_3R_4$.

Preferiblemente, R_1 es una cadena alifática de al menos 20 átomos de carbono, y más preferiblemente, de al menos 22 átomos de carbono. Generalmente, no hay limitaciones en la longitud máxima de la cadena de R_1 , siempre y cuando el surfactante fragmentable como entidad, sea soluble en agua en una composición acuosa.

Preferiblemente, m es al menos dos, y cuando m es ≥ 3 , m puede ser una cadena de alquilo, recta o ramificada.

Aniones monovalentes adecuados para $Z^\ominus$, incluyen por ejemplo un ión de halogenuro, perclorato o nitrato y aniones divalentes adecuados para $Z^\ominus$ incluyen por ejemplo, iones de sulfato o carbonato.

Cationes monovalentes adecuados para $B^\oplus$ incluyen por ejemplo, iones de metal alcalino y similares, tales como potasio o sodio, etc.

20

Ejemplos de surfactantes fragmentables de acuerdo con la fórmula 1, fórmula 2 o fórmula 3, incluyen cloruro de N,N-dimetil-N-etil glicina erucil éster y ácido succínico de monooleilo o derivados de lo mismo.

A continuación describiremos la invención, a modo de ilustración, en los siguientes ejemplos no limitantes, y con referencia a los dibujos que le acompañan, en los cuales:

La Figura 1 es un gráfico que muestra las propiedades viscoelásticas, en particular, el módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G'') de un gel viscoelástico acuoso que contiene 3% peso/peso de un surfactante fragmentable, Erucil-SD, y 8% peso/peso de cloruro de potasio, como función de una frecuencia (en Hz) a temperaturas de 20°C 40°C y 60°C

La Figura 2 es un gráfico que muestra las propiedades viscoelásticas, en particular el módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G'') medido a una frecuencia de 1 Hz para un gel viscoelástico acuoso que contiene 3% peso/peso de un surfactante fragmentable, Erucil-SD, y 8% peso/peso de cloruro de potasio como una función de temperatura.

La Figura 3 es un gráfico de la viscosidad η vs. La tasa de cizallamiento (en s^{-1}) a 25°C para composiciones viscoelásticas acuosas que contienen 3% peso/peso de Erucil-SD y concentraciones variadas de cloruro de potasio.

La Figura 4 es un gráfico similar a la Figura 3 que muestra resultados a 60°C.

La Figura 5 es un gráfico similar a las Figuras 3 y 4, que muestra resultados del perfil de viscosidad η vs. la tasa de cizallamiento para una composición que contiene 1,5% peso/peso de Erucil-SD, 0,05% peso/peso de ácido acético, 0,5% peso/peso de acetato de potasio y 4,0% peso/peso de cloruro de potasio, a 25°C y 50°C

La Figura 6 es un gráfico de la viscosidad η vs. la tasa de cizallamiento a 60°C, de un gel viscoelástico acuoso que contiene 2,0% peso/peso de Erucil bis cloruro de (2-hidroxietil)metil amonio (EHMAC), 0,5% peso/peso de Erucil-SD, 0,1% peso/peso de acetato de potasio y 4,0% peso/peso de cloruro de potasio.

La Figura 7 es un gráfico de las propiedades viscoelásticas (G' y G'') medidas a una frecuencia de 1 Hz) de un gel viscoelástico acuoso (pH 9,5) que contiene 4% peso/peso de un surfactante fragmentable, MOS-SD, y 2% peso/peso de cloruro de potasio como una función de temperatura.

21

La Figura 8 es un gráfico de la viscosidad de cizallamiento estable como una función de la tasa de cizallamiento a 20°C, 40°C, 60°C y 80°C respectivamente, de un gel viscoelástico (pH 9,5) que contiene 4% peso/peso de MOS-SD y 2% peso/peso de cloruro de potasio.

La Figura 9 es un gráfico de la viscosidad vs la tasa de cizallamiento con el tiempo, de un gel viscoelástico acuoso que contiene 3% peso/peso de Erucil-SD, 0,6% peso/peso de acetato de potasio y 8% peso/peso de cloruro de potasio medido a una temperatura de 60°C

La Figura 10 es un gráfico que ilustra el perfil de viscosidad de cizallamiento baja con el tiempo, de un gel viscoelástico acuoso a 80°C, que comprende 4% peso/peso de MOS-SD y 2% peso/peso de cloruro de potasio.

La Figura 11 es un gráfico similar a la Figura 9 que muestra el perfil de viscosidad con el tiempo, de un gel viscoelástico acuoso que contiene 3% peso/peso de Erucil-SD, 1% peso/peso de ácido acético y 8% peso/peso de cloruro de potasio medido a una temperatura de 60°C

La Figura 12 muestra una ruta para la síntesis de ácido succínico oleilo amida.

La Figura 13 muestra una ruta para la síntesis de ácido succínico erucil amida.

La Figura 14 compara la viscosidad, a una tasa de cizallamiento alta, de 100 s⁻¹, de geles viscoelásticos de succinato de oleil éster, succinato de oleil amida y succinato de erucil amida como una función de temperatura.

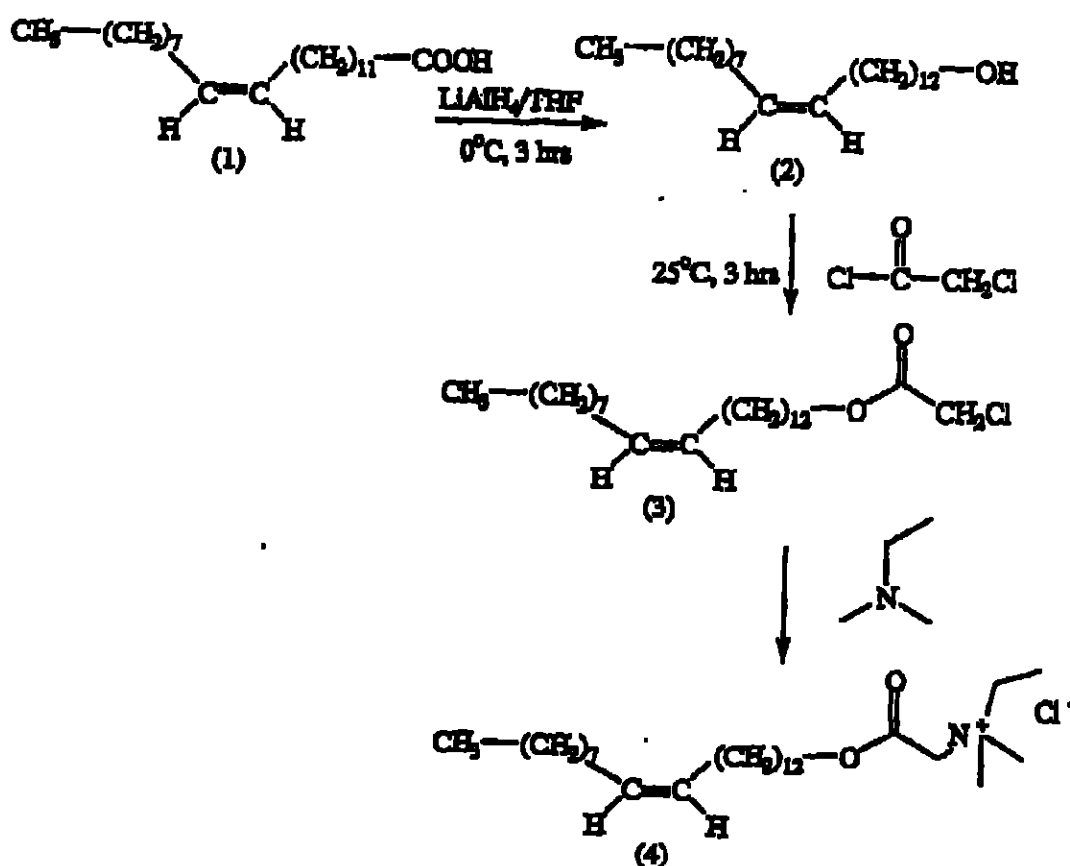
La Figura 15 compara la viscosidad con el tiempo a una tasa de cizallamiento alta de s⁻¹ de un gel de succinato de erucil amida para varias temperaturas.

La Figura 16 compara la estabilidad de geles de succinato de oleil éster, glutarato de oleil éster, succinato de erucil amida, glutarato de erucil amida y maleato de erucil amida, en temperatura.

La unidad de la viscosidad que se usa en los Ejemplos y en las Figuras relacionadas en centipoise (cP). Un centipoise (cP) equivale a un segundo milipascal (1 mPa.s). Por lo tanto, 1000cP = 1 Pa.s.

Ejemplo 1 – Síntesis de cloruro de N,N-dimetil N-etil glicina erucil éster

Se sintetizó cloruro de N,N,-dimetil N-etil glicina erucil éster (en aras de brevedad, le denominaremos "Erucil-SD") de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



A ácido erúico (1) (100 g, 295 mmol) en THF (200 ml) se le agregó lentamente LiAlH_4 (25,22 g, 665 mmol) agitando. La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 3 horas. Luego, se agregó solución saturada de NH_4Cl (200 ml) a la mezcla de reacción y se recogió la capa orgánica. La capa acuosa se lavó con éter (50 ml) y la capa de éter se separó y combinó con la capa orgánica. Los solventes de las capas orgánicas combinadas se retiraron al vacío para producir alcohol erucílico (2) (64,6 g, 70,9%).

A alcohol erucílico (2) (101,5 g, 310,8 mmol) en 200 ml de tolueno se agregó cloruro de cloroacetilo (38,6 g, 341,9 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 25°C durante 3 horas. Luego, la mezcla de reacción se lavó con agua (100 ml) y se separó la capa acuosa de la orgánica. La capa orgánica se secó en sulfato de sodio y el solvente se retiró al vacío para producir 2-cloroacetato de erucilo (3) (118,7 g 94,3%).

La conversión de 2-cloroacetato de erucilo (3) en amina cuaternaria, cloruro de N,N-dimetil N-etil glicina erucil éster (4) se hizo en THF. A una solución de 2-cloroacetato de erucilo (3) (31,90 g, 79,2 mmol) en 100 ml de THF se le agregaron 6,7 g de amina de dimetil etilo y se agitó la reacción a 50°C . Se recogió cloruro de N,N-dimetil N-etil glicina erucil éster (4) (29,8 g, producción: 80%) como una cera amarilla clara mediante la remoción del

solvente (RHF) al vacío. El producto resultante se lavó con heptano y se secó al vacío. La terminación de la reacción se monitoreó usando cromatografía de capa delgada (TLC)

Los intermediatos de reacción (2) y (3) y el producto (4) se caracterizaron por espectroscopia de masa y cromatografía de capa delgada.

El producto, cloruro de N,N-dimetil N-etil glicina erucil éster (4) era un sólido ceroso a temperatura ambiente y soluble en agua.

Ejemplo 2- Preparación de un gel viscoelástico acuoso de cloruro de N,N-dimetil N-etil glicina erucil éster (Erucil-SD) con 8% peso/peso de cloruro de potasio

Las propiedades viscoelásticas de un gel dependen de la concentración del surfactante fragmentable, temperatura y el tipo y concentración del electrolito agregado.

Se obtuvo una composición de gel viscoelástico acuoso agregando 8% peso/peso de cloruro de potasio (KCl) a una solución acuosa de 3% peso/peso de Erucil-SD

Las Figuras 1 y 2 demuestran las propiedades viscoelásticas de la composición anterior a una temperatura entre 20°C y 60°C. Los datos se obtuvieron usando un reómetro de esfuerzo controlado (modelos tipo CVO-50, CVO-120 o CS50 de Bohlin Instruments), adaptado con geometría Couette (copa y peso) (C25).

La Figura 1 muestra los resultados de experimentos oscilatorios dinámicos realizados para determinar el módulo elástico o de almacenamiento G' (el componente elástico) y el módulo viscoso o de pérdida G'' (el componente viscoso) de la muestra como una función de la frecuencia de oscilación (0,05-10Hz) a una deformación estable de 0,1

A 20°C, la composición toma la forma de un gel elástico fuerte. Durante todo el rango de frecuencia medida 0,05-10Hz, el módulo elástico, G' (11,3-12,4 Pa) es alrededor de un orden de magnitud superior que el módulo viscoso, G'' , lo cual sugiere que la muestra se comporte como un sólido elástico con un tiempo de relajación largo, $t_R \gg 20s$. A 40°C, la misma muestra exhibe un comportamiento viscoelástico tal que cuando la frecuencia es $< 0,06Hz$, $G'' > G'$ y cuando la frecuencia es $> 0,06Hz$, $G' > G''$. De este modo, a 40°C el tiempo de relajación, τ_T puede determinarse como 17s, y hay una región terminal en el espectro de frecuencia que indica un plató en la viscosidad a tasas de cizallamiento muy bajas. A 60°C, la muestra exhibe nuevamente un comportamiento viscoelástico con un tiempo de relajación reducido, $t_R = 1,4s$. Así, cuando $T \geq 40^\circ C$, la reología del fluido se vuelve característico de un fluido Maxwell con un solo tiempo de relajación, t_R ; los módulos dinámicos se pueden describir entonces por:

$$G'(\omega) = (G_p \omega^2 t_R^2) / (1 + \omega^2 t_R^2) \text{ and } G''(\omega) = (G_p \omega t_R) / (1 + \omega^2 t_R^2)$$

La viscosidad cero-cizallamiento de un fluido Maxwell se da por:

$$\eta_0 = G_p t_R$$

donde G_p es un valor de plató de G' . De la Figura 1, se observará que G_p es esencialmente independiente de temperatura y la viscosidad cero-cizallamiento de la muestra se puede estimar como $\gg 240,000\text{cP}$ a 20°C , $200,000\text{cP}$ a 40°C y 17160cP a 60°C

La Figura 2 es un gráfico de los módulos dinámicos medidos a una sola frecuencia (1 Hz) vs. temperatura. Los datos demuestran que el módulo elástico de la muestra es más grande que el módulo viscoso de la temperatura ambiente a temperaturas elevadas por encima de 60°C .

Ejemplo 3 – Determinación de la viscosidad de cizallamiento como una función de la tasa de cizallamiento para composiciones que contengan cloruro de N,N-dimetil N-etil glicina erucil éster con concentraciones variadas de cloruro de potasio.

Se prepararon seis composiciones que contenían 3% peso/peso de Erucil-SD y 4, 5, 6 7, 8 y 9% peso/peso de cloruro de potasio (KCl), respectivamente. Las viscosidades de cizallamiento estables como una función de la tasa de cizallamiento de cada una de las composiciones se midió a 25° y 60°C . Las Figuras 3 y 4 muestran los resultados de las mediciones.

Como en el Ejemplo 2, los datos se recolectaron usando un reómetro de esfuerzo controlado adaptado con geometría Couette estándar (copa y peso) (C25).

A 25°C (Figura 3), los datos de las composiciones con 5-9% peso/peso de KCl sugirieron que la viscosidad alcanza un máximo (plató de Newton) en el rango más bajo de tasa de cizallamiento de $0,01\text{-}0,1\text{s}^{-1}$. El máximo aparente en la viscosidad es entre $100,000\text{-}200,000\text{cP}$, lo cual está acorde con la viscosidad de cero cizallamiento, η_0 , dada por el producto del módulo elástico del plató G_p , y el tiempo de relación, t_R determinado de las mediciones oscilatorias dinámicas en el Ejemplo 2 usando la misma geometría Couette.

A 60°C (Figura 4), las mismas composiciones muestran un plató Newton claramente definido en el rango más bajo de la tasa de cizallamiento. Un máximo en la viscosidad del plató de Newton (alrededor de $4,000\text{cP}$) se observa cuando la composición contiene 8% /peso de KCl.

5

Ejemplo 4

Se preparó la siguiente composición y la viscosidad de la composición se midió a 25°C y 50°C a tasas de cizallamiento variadas:

Erucil-SD (preparado según se ilustra en el Ejemplo 1)	1,5% peso/peso
Ácido acético	0,5% peso/peso
Acetato de potasio	0,5% peso/peso
Cloruro de potasio	4,0% peso/peso
Agua	hasta 100%

La Figura 5 muestra los resultados de la viscosidad de cizallamiento estable de la composición medida para una tasa de cizallamiento en particular. La Figura 5 también muestra la composición con una viscosidad de cizallamiento baja >10,000cP a 25° y a 50°C

Ejemplo 5

El surfactante fragmentable, Erucil-SD (preparado en el Ejemplo 1) también se puede usar para crear un gel viscoelástico en combinación con otros surfactantes viscoelásticos catiónicos tales como cloruro de erucil bis(2-hidroxietil)metil amonio (EHMAC).

Se preparó el siguiente gel viscoelástico acuoso y la viscosidad de dicho gel se midió a 60°C a tasas de cizallamiento variadas:

Erucil-SD	0,5% peso/peso
Cloruro de erucil bis(2-hidroxietil)metil amonio	2,0% peso/peso
Acetato de potasio (KOAc)	0,1% peso/peso
Cloruro de potasio	4,0% peso/peso
Agua	hasta 100%

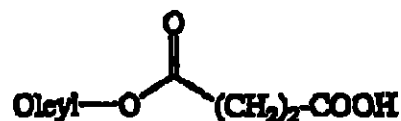
La Figura 6 indica los resultados de estas mediciones.

Generalmente, se observa que las propiedades viscoelásticas que exhibe una composición que comprende tanto un surfactante fragmentable como un surfactante no fragmentable se pueden mejorar de manera provechosa con respecto a composiciones equivalentes que contengan las mismas o posiblemente más altas concentraciones de uno de los tipos de surfactantes. Además, la combinación de un surfactante fragmentable tal como Erucil-SD con un surfactante no fragmentable como EHMAC, provee un gel viscoelástico que puede ser degradado a una solución de viscosidad baja en condiciones adecuadas cuando el

alcohol erucílico, liberado por la fragmentación del surfactante Erucil-SD, destruye la viscoelasticidad que el surfactante EHMAC imparte al gel.

Ejemplo 6 – Síntesis de ácido succínico de Monooleilo

El surfactante fragmentable, ácido succínico de monooleilo (que llamaremos 'MCS-SD') con la siguiente estructura, se sintetizó de acuerdo con el siguiente procedimiento:



A una solución de alcohol oleílico (99,4 g, 370 mmol) en tetrahidrofurano (THF) (400 ml) se le agregó anhídrido succínico (44,4 g, 444 mmol) seguido por dimetiletil amina (32,5 g, 444 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 40°C durante 3 horas, luego de lo cual el solvente THF se retiró al vacío resultando en la formación de un aceite amarillo claro. El aceite luego se acidificó a un pH de 5 con una solución 2 molar de ácido clorhídrico (100 ml) y el producto resultante se extrajo con éter (3x100 ml). Luego las capas de éter combinadas se retiraron al vacío para dar el producto de ácido succínico de monooleilo (109 g, 80%). La desprotonización del ácido succínico de monooleilo produce succinato de monooleilo.

El análisis por espectroscopia de masa confirma el peso molecular esperado del producto, ácido succínico de monooleilo (368 g/mol)

Espectroscopia de masa m/z 386 (MH_2O).

Ejemplo 7 – Preparación de un gel viscoelástico acuoso de succinato de monooleilo (MOS-SD)

Se preparó una solución acuosa que contenía 4% peso/peso del surfactante MOS-SD usando agua desionizada con adición de hidróxido de potasio hasta que la solución alcanzó un pH de 9,5. La adición de 2% peso/peso de cloruro de potasio a esta última solución resultó en la formación de un fuerte gel viscoelástico acuoso.

La Figura 7 demuestra las propiedades viscoelásticas de este gel como una función de temperatura. Es de anotar que, en este caso, el gel viscoelástico mantiene un módulo elástico, G' , el cual es mayor que el módulo viscoso, G'' durante todo el rango de temperatura entre 20 y 88°C

La Figura 8 muestra la viscosidad de cizallamiento estable como una función de la tasa de cizallamiento del anterior gel viscoelástico acuoso a temperaturas de 20, 40, 60 y 80°C,

7
A

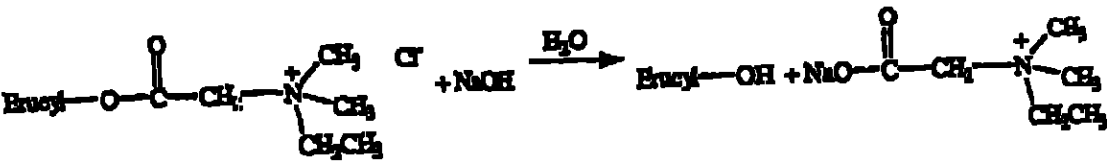
respectivamente. La Figura demuestra que la viscosidad de cizallamiento baja del gel alcanza un máximo ($>100,000\text{cP}$) en una temperatura entre 40 y 50°C . Esto es acorde con un máximo en la relación G'/G'' dada por las mediciones oscilatorias dinámicas (Figura 7). El gel viscoelástico mantiene una viscosidad de cizallamiento baja ($0,1-1^{\text{s}^{-1}}$) muy por encima de $10,000\text{cP}$ a 80°C (Figura 8). Los datos que se muestran en las Figuras 7 y 8 se recolectaron nuevamente usando un reómetro de esfuerzo controlado adaptado con geometría Couette estándar (copa y peso) (C25).

Ejemplos 8 y 9 – Descomposición de Erucil-SD bajo condiciones alcalinas

Se preparó un gel viscoelástico acuoso de acuerdo con la siguiente formulación:

	% peso/peso
Erucil-SD	3,0
Cloruro de potasio	8,0
Agua	hasta 100

Cuando una solución de 1 molar de hidróxido de sodio se agregó al gel viscoelástico acuoso que se describe arriba a temperatura ambiente, el gel se degradó casi inmediatamente. Solo después de 3 minutos, el gel viscoelástico acuoso se convirtió en una solución transparente con una viscosidad parecida al agua y alcohol erucílico flotando en la superficie. Este último producto no formará una emulsión cuando se mezcle vigorosamente con exceso de aceite. La siguiente es la reacción:



Se preparó otro gel viscoelástico acuoso con un pH inicial de 8,1 de acuerdo con la siguiente formulación:

	% peso/peso
Erucil-SD	3,0
Cloruro de potasio	8,0
Acetato de potasio	0,6
Agua	hasta 100

Se dejó reposar el gel a 60°C y se monitoreó la viscosidad como una función de tiempo. La Figura 9 muestra los resultados, en los cuales el gel viscoelástico acuoso es reducido a una

71

solución con viscosidad <10cP luego de 180 minutos. Esta última solución no formará una emulsión cuando se mezcle vigorosamente con aceite.

Ejemplo 10 – descomposición de MOS-SD bajo condiciones alcalinas

Se preparó un gel viscoelástico acuoso con un pH inicial de 9,0 de acuerdo con la siguiente formulación:

	% peso/peso
MOS-SD (preparado en el Ejemplo 6	4,0
Cloruro de potasio	2,0
Agua	hasta 100

Se dejó reposar el gel a 80°C y se monitoreó la viscosidad como una función de tiempo. La Figura 10 muestra los resultados, que en este caso, el fuerte gel viscoelástico acuoso es reducido a una solución de viscosidad baja luego de 16-20 horas. Esta última solución no formará una emulsión cuando se mezcle vigorosamente con petróleo, La tasa de descomposición o fragmentación del surfactante MOS-SD puede subirse aumentando el pH inicial del gel. La Figura 10 también ilustra que la viscosidad de cizallamiento baja del gel MOS-SD aumenta inicialmente en el intervalo de tiempo t=0 a t=6 horas (aproximadamente) antes de bajar abruptamente durante el periodo de t=6 horas (aproximadamente) a t=16 horas (aproximadamente).

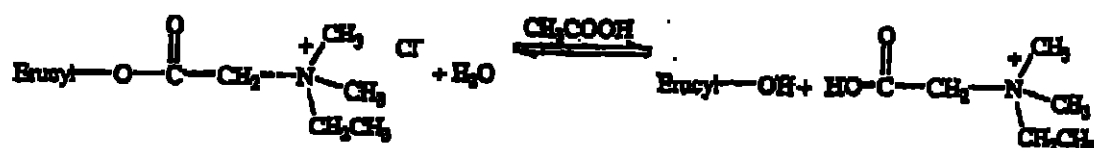
Ejemplo 11 – descomposición de Erucil-SD bajo condiciones acídicas

Se preparó un gel viscoelástico acuoso de acuerdo con la siguiente formulación

	% peso/peso
Erucil-SD	3,0
Cloruro de potasio	8,0
Ácido acético	1,0
Agua	hasta 100

Se dejó reposar el gel a 60°C y la viscosidad se monitoreó como función de tiempo. La Figura 11 muestra los resultados, donde la viscosidad del gel disminuye progresivamente durante el periodo de reposo de 7 horas. La siguiente es la reacción:

29



Ejemplo 12 – Síntesis de surfactantes fragmentables de carboxilatos de amida

Se sintetizó ácido succínico de oleil amida usando el siguiente procedimiento. A una solución de 50 de oleilo amina en 100 mL de THF se le agregaron 22 g, es decir, 1,2 equivalentes de mole, de anhídrido succínico. Luego, la solución se sometió a reflujo a una temperatura de 68°C durante 48 horas para garantizar la reacción completa que se muestra en la Figura 12. El THF se retiró al vacío y se agregaron 50 ml de éter de petróleo. El exceso de anhídrido succínico que no fue soluble en el éter de petróleo se retiró por filtración en papel Whatman 43. La solución de éter de petróleo se enfrió y se mantuvo de un día para otro a -10°C usando un centrífugo refrigerado. Luego, el sólido blanco se recogió mediante centrifugación durante 30 minutos a 9,000 rpm. El producto se lavó con éter de petróleo frío y se secó al vacío.

Se usó un procedimiento equivalente para preparar ácido maléico de oleil amida de ácido maléico y ácido glutámico de oleil amida de anhídrido glutámico.

Ejemplo 13 – Síntesis de surfactantes fragmentables delanteros de carboxilatos de amida

Se preparó el reactivo de cloruro de ácido erucílico de ácido erúcico de la siguiente forma. A 50 g de ácido erúcico en 20 ml de THF se agregaron 50 ml de cloruro de tionilo. La reacción continuó bajo reflujo durante 30 minutos y el solvente se retiró al vacío. Se recogió el producto de cloruro de ácido erucílico, un líquido café claro. A este líquido se le agregó una solución/suspensión de la sal de sodio de beta-alanina en THF. En seguida tuvo lugar la reacción que se muestra en la Figura 13 bajo reflujo durante 24 horas. El solvente se retiró al vacío y se agregó éter de petróleo. La solución se filtró en papel 43 de Whatman y la solución del filtrado se enfrió a -10°C. Se recogió un producto sólido amarillo claro.

Ejemplo 14 – Descomposición de succinato de erucil amida y glutarato de erucil amida bajo temperatura

La Figura 14 es un gráfico de la viscosidad, a una tasa de cizallamiento de 100 s⁻¹, de un fluido viscoelástico acuoso según la invención, que comprende 4%/peso de succinato de erucil amida y 4%/Peso de KCl a un pH igual a 12, como una función de tiempo, par las siguientes temperaturas: 130°C, 150°C, 170°C y 180°C. La línea punteada horizontal a

aproximadamente 50 cP define el límite al cual el gel se considera insuficiente para aplicaciones de fracturación.

A 180°C, el gel se rompe en menos de 1 hora. A 170°C, el gel se rompe en aproximadamente 2 horas. Sin embargo, a 150°C, la viscosidad del gel disminuye con el tiempo. Se rompe en aproximadamente 4 a 6 horas para alcanzar una viscosidad casi de 2 cP en aproximadamente 15 horas. Finalmente, a 130°C, la viscosidad disminuye muy lentamente pero aún está en exceso de 50 cP luego de 5 horas. Luego de 25 horas, la viscosidad será mayor que aproximadamente 20 cP.

Como consecuencia, un fluido que comprenda succinato de erucil amida puede usarse en particular para aplicaciones de fracturación entre aproximadamente 260°F y 360°F. A 260°F, el fluido no se degradará significativamente, y por encima de 360°F, se degradará demasiado rápido como para permitir el transporte del agente de soporte y evitar que se cierre la fractura.

Otros experimentos se han hecho bajo las mismas condiciones que las anteriores con un gel que comprende glutarato de erucil amida. Estos experimentos permitieron mostrar que un gel viscoelástico que comprende glutarato de erucil amida se puede usar para aplicaciones de fracturación por encima de 300°F

Cuando los fluidos se mezclaron con aceite, no se encontró tendencia de emulsión en los fluidos degradados.

Ejemplo 15 – Comparación de la reología de fluidos viscoelásticos acuosos que comprenden cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio, succinato de oleilo éster, succinato de oleflo amida o succinato de erucil amida en temperatura

La Figura 15 es un gráfico de la viscosidad, a una tasa de cizallamiento alta de 100 s^{-1} , de fluidos viscoelásticos que comprenden cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio, succinato de oleilo éster, succinato de oleflo amida o succinato de erucil amida, como una función de temperatura. La línea horizontal indica el nivel al cual se considera que el gel es insuficiente para aplicación de fracturación.

Tal parece que la viscosidad del gel de cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio cae a una temperatura de aproximadamente 180°F (82°C). Los geles de succinato de oleilo éster, succinato de oleflo amida y el succinato de erucil amida permanecen estables a 250°F (121,1°C). Entre estos geles, el succinato de erucil amida permanece estable a temperaturas más altas que las de los geles de succinato de oleilo éster y succinato de oleilo amida. Prácticamente, el succinato de oleilo éster se degrada a temperaturas entre 260°F (126,7°C), el gel de oleilo amida se degrada a temperaturas de aproximadamente

290°F (143,3°C) y el gel de succinato de erucil amida se degrada a una temperatura superior de 350°F (176,7°C)

Cuando los fluidos que contenían succinato de oleilo éster, succinato de oleilo amida o succinato de erucilo amida se mezclaron con aceite, no se encontró tendencia de emulsión en los fluidos degradados.

Ejemplo 16 – Comparación de la tasa de degradación de geles viscoelásticos que comprenden succinato de oleilo éster, glutarato de oleilo éster, succinato de erucil amida, glutarato de erucil amida y maleato de erucil amida

Se prepararon fluidos de surfactante viscoelástico que comprendían succinato de oleilo éster, glutarato de oleilo éster, succinato de erucil amida, glutarato de erucil amida o maleato de erucil amida. El pH de estos fluidos es igual a 9,5, 12, 12, 12 y 12, respectivamente. La Figura 16 es un gráfico del lapso del tiempo durante el cual el gel es estable como una función de la temperatura. La línea horizontal refleja el periodo de 5 horas en el cual se aconseja tener un gel estable para aplicaciones de fracturación.

Tal parece que el gel viscoelástico de succinato de oleil éster permanece estable aproximadamente durante 4 horas entre aproximadamente 150°F (65,56°C) y aproximadamente 250°F (121,1°C). Un aumento en el pH inicial del fluido habría desplazado levemente la curva obtenida para el gel viscoelástico de succinato de oleil éster a la izquierda, es decir, hacia temperaturas más bajas. Por lo tanto, se estima que los geles viscoelásticos de succinato de oleil éster, controlados por su pH, permanecen estables aproximadamente 4 horas entre aproximadamente 120°F (48,89°C) y 250°F (121,1°C)

El gel viscoelástico de glutarato de oleil éster permanece estable por más de 5 horas entre aproximadamente 175°F (79,44°C) y 200°F (93,33°C). Una reducción en el pH inicial del fluido habría desplazado levemente la curva a la derecha, es decir, hacia una temperatura mayor. Por lo tanto, se estima que los geles viscoelásticos de glutarato de oleil éster, controlados por su pH, permanecen estables por más de 5 horas, entre aproximadamente 175°F (79,44°C) y 220°F (104,4°C)

El gel viscoelástico de succinato de erucil amida permanece estable por más de 4 – 5 horas entre aproximadamente 250°F (121,1°C) y 300°F (148,9°C). Luego, este gel puede usarse para aplicaciones de fracturación entre estas temperaturas.

El gel viscoelástico de succinato de erucil amida permanece estable por más de 5 horas entre aproximadamente 300°F (148,9°C) y 350°F (176,7°C). Luego, este gel puede usarse para aplicaciones de fracturación entre estas temperaturas.

Finalmente, los geles surfactantes viscoelásticos acuosos que comprenden succinato de oleil éster, glutarato de oleil éster, succinato de erucil amida y glutarato de erucil amida son todos estables, por más de 4-5 horas, a temperaturas altas. Cualquiera que se ala temperatura en el fondo del pozo entre 120 y 350°F, es posible usar uno de los geles anteriores. Estos geles forman una familia de fluidos que se puede usar.

47

REIVINDICACIONES

1. Una composición viscoelástica acuosa que comprende un surfactante fragmentable.
2. Una composición viscoelástica acuosa según la reivindicación 1, en la cual el surfactante fragmentable comprende un grupo hidrofóbico enlazado a un grupo hidrofílico por medio de al menos un enlace químico débil.
3. Una composición viscoelástica acuosa según la reivindicación 2, en la cual el enlace químico débil del surfactante fragmentable es fragmentado para producir al menos un producto soluble en aceite y al menos un producto soluble en agua.
4. Una composición viscoelástica acuosa según la reivindicación 2 ó 3, en la cual el enlace químico débil es un grupo acetal, amida o éster.
5. Una composición viscoelástica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual el surfactante fragmentable es catiónico, aniónico o zwitteriónico.
6. Una composición viscoelástica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la composición comprende además un electrolito.
7. Una composición viscoelástica acuosa que comprende un surfactante fragmentable y un electrolito.
8. Una composición viscoelástica acuosa según la reivindicación 6 ó 7, en la cual el electrolito es al menos una sal inorgánica soluble en agua o una sal orgánica soluble en agua, o mezclas de lo mismo.
9. Una composición viscoelástica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la composición es un gel viscoelástico acuoso.
10. Un fluido de servicio de pozo que comprende una composición viscoelástica acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Un método para fracturar una formación subterránea que comprende lo pasos de:
 - (A) proveer un fluido de servicio de pozo que comprenda un surfactante fragmentable, y
 - (B) bombear el fluido a través de un pozo y en una formación subterránea a una presión suficiente como para fracturar la formación.

34

12. Un surfactante fragmentable con la estructura de la fórmula 1, fórmula 2 o fórmula 3:



Formula 1



Formula 2



Formula 3

donde (i) R_1 es una cadena alifática lineal o ramificada, saturada o insaturada de al menos 18 átomos de carbono;

(viii) X es un grupo $O(CO)$, $(CO)O$, $R_7N(CO)$, o $(CO)NR_7$;

(ix) m es al menos uno;

(x) $Y^{\oplus}$ es $-NR_2R_3R_4$;

(xi) R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son cada uno independientemente hidrógeno; una cadena alifática saturada, lineal o ramificada de al menos 1 átomo de carbono; una cadena alifática saturada, lineal o ramificada de al menos 1 átomo de carbono con uno o más átomos de hidrógeno reemplazada por un grupo hidroxilo, en donde para los surfactantes fragmentables de la fórmula 3, el grupo R ligado a $A^{\ominus}$ no es hidrógeno;

(xii) $A^{\ominus}$ es un grupo aniónico de sulfonato o carboxilato; y

(xiii) $Z^{\ominus}$ y $B^{\oplus}$ son contraponos iónicos asociados con un surfactante fragmentable de la fórmula 1 o la fórmula 2, donde $Z^{\ominus}$ es un anión monovalente o un anión divalente, y $B^{\oplus}$ es hidrógeno o un catión monovalente,

excluidos los surfactantes de la fórmula 1, en la cual, X es $O(CO)$, R_5 y R_6 son cada uno independientemente hidrógeno, m es uno y $Y^{\oplus}$ es $-NR_2R_3R_4$.

13. Un surfactante fragmentable según la reivindicación 12, en el cual el surfactante fragmentable es cloruro de N,N-dimetil N-etil glicina erucil éster.

14. Un surfactante fragmentable según la reivindicación 12, en el cual el surfactante fragmentable es ácido succínico de monooleilo o derivados de lo mismo.

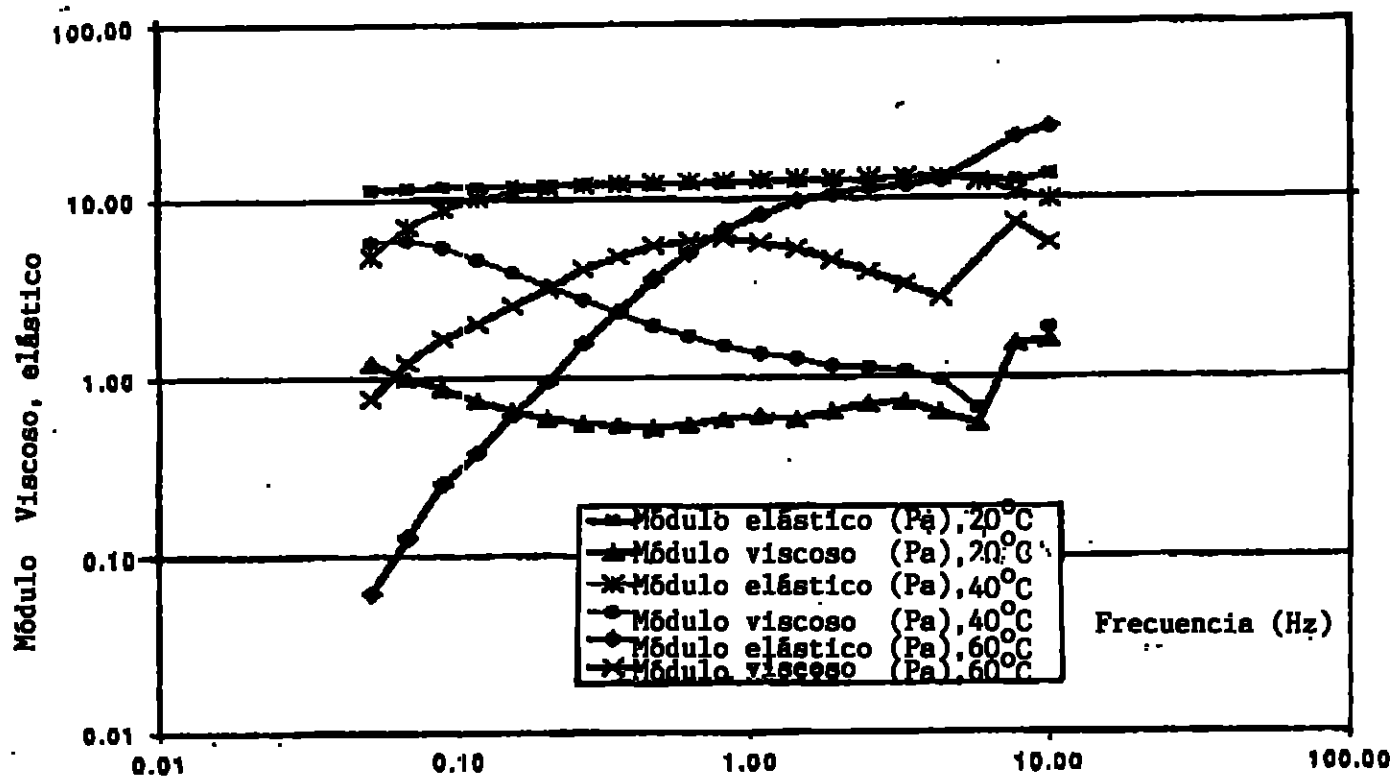


Fig. 1

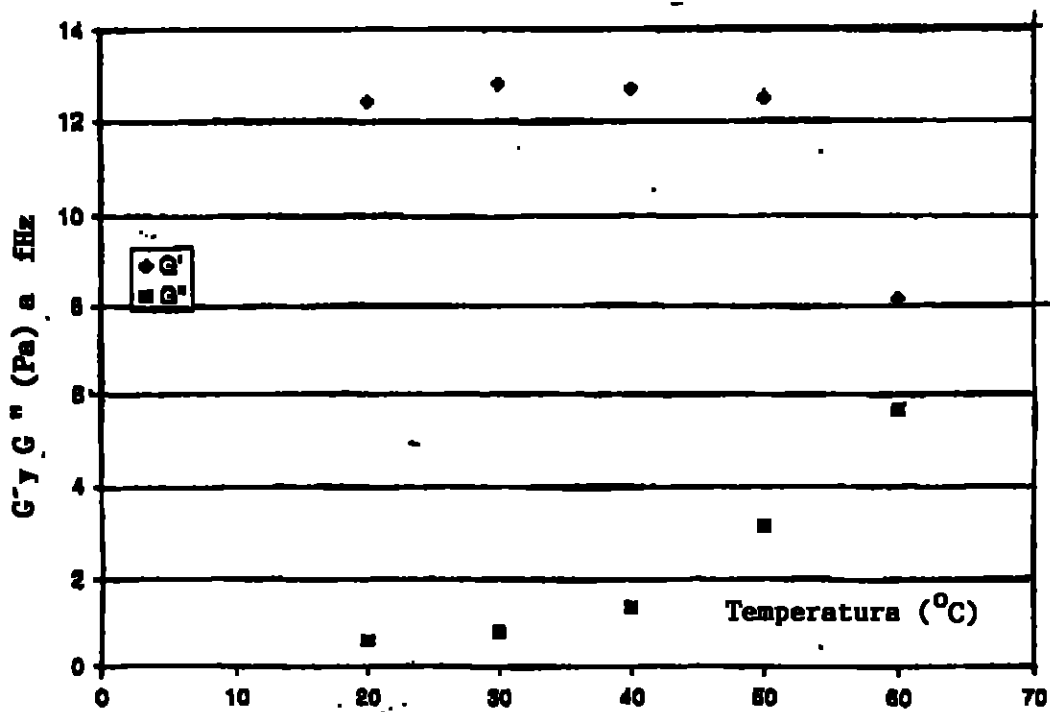


Fig. 2

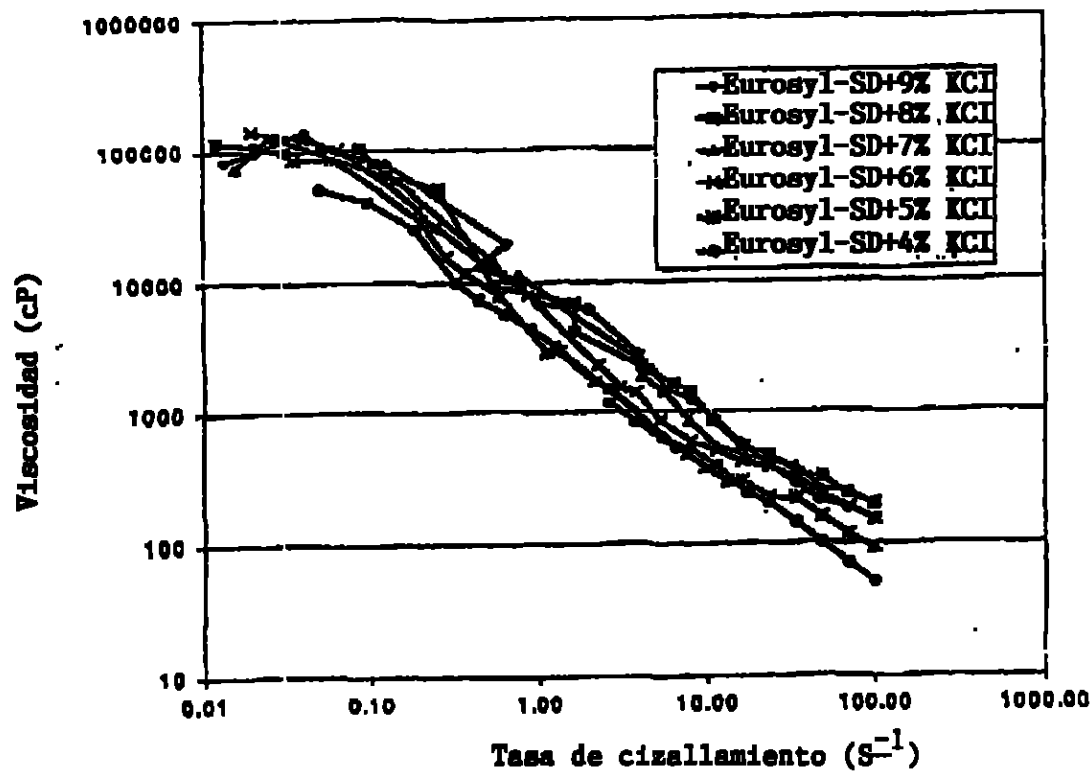


Fig.3

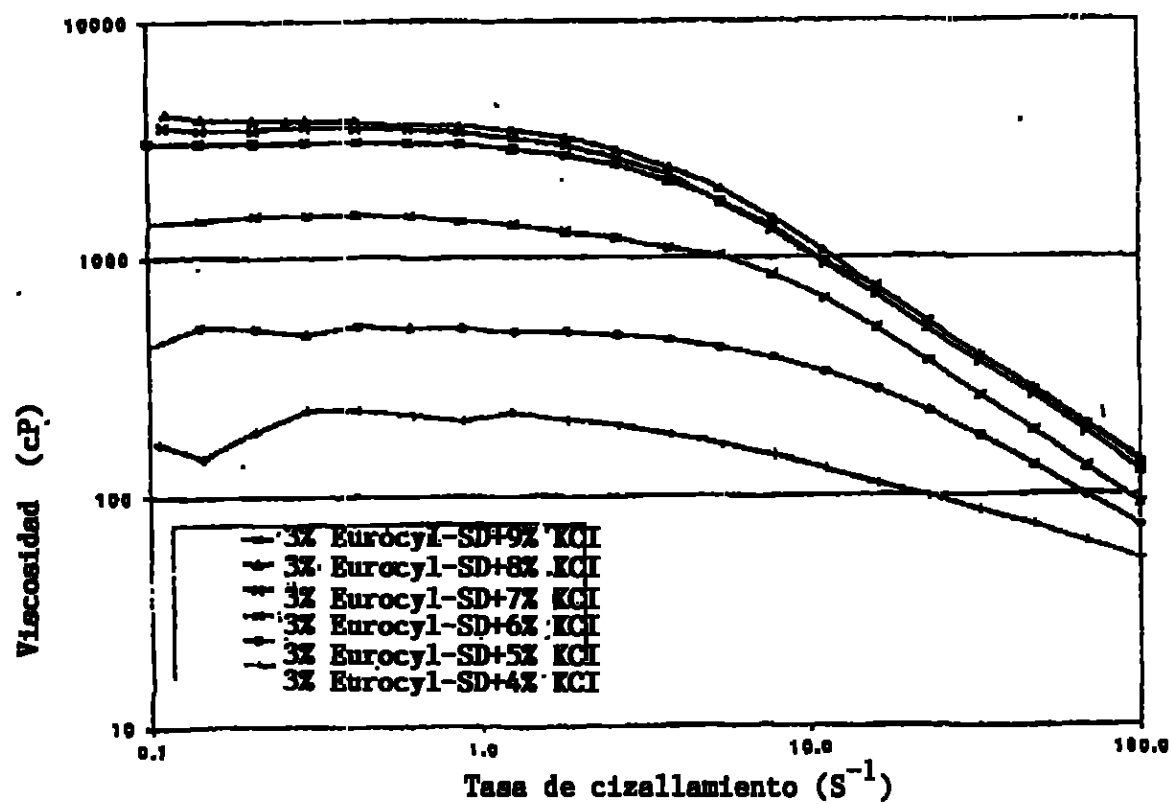


Fig. 4

34

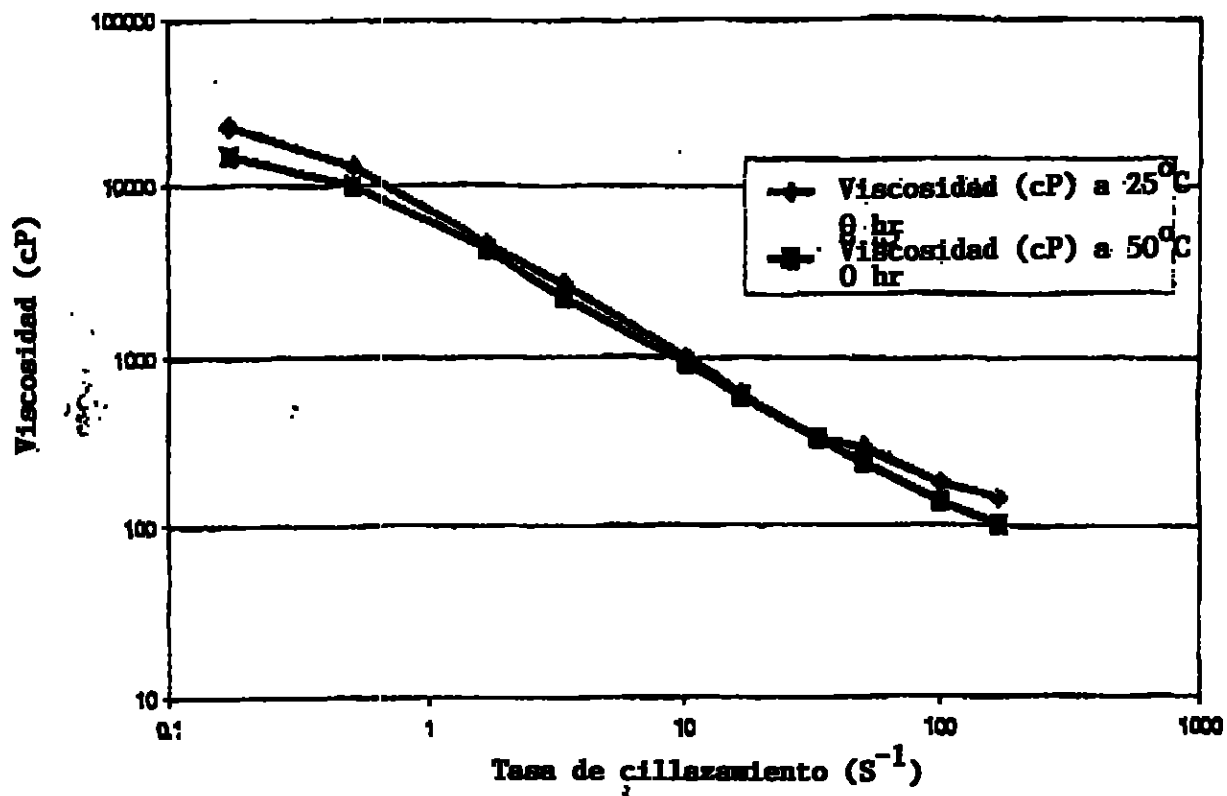


Fig. 5

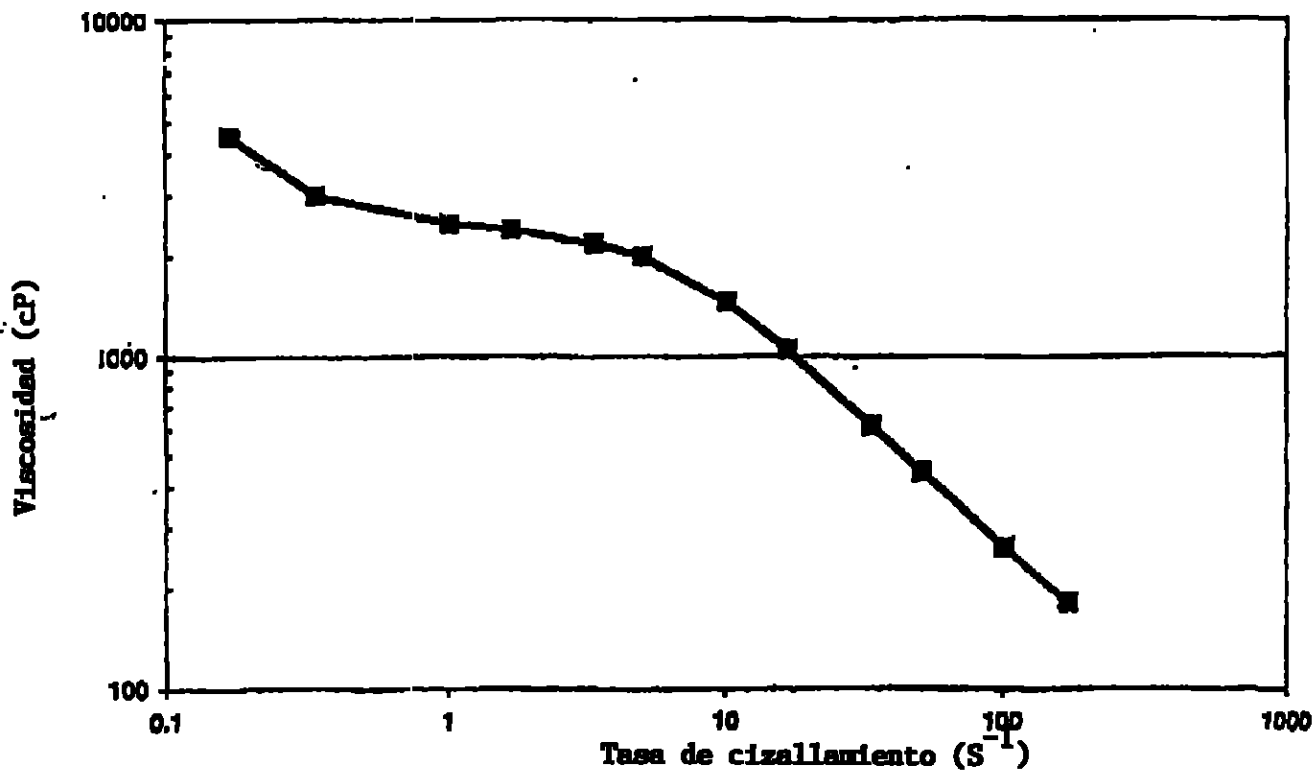


Fig. 6

39

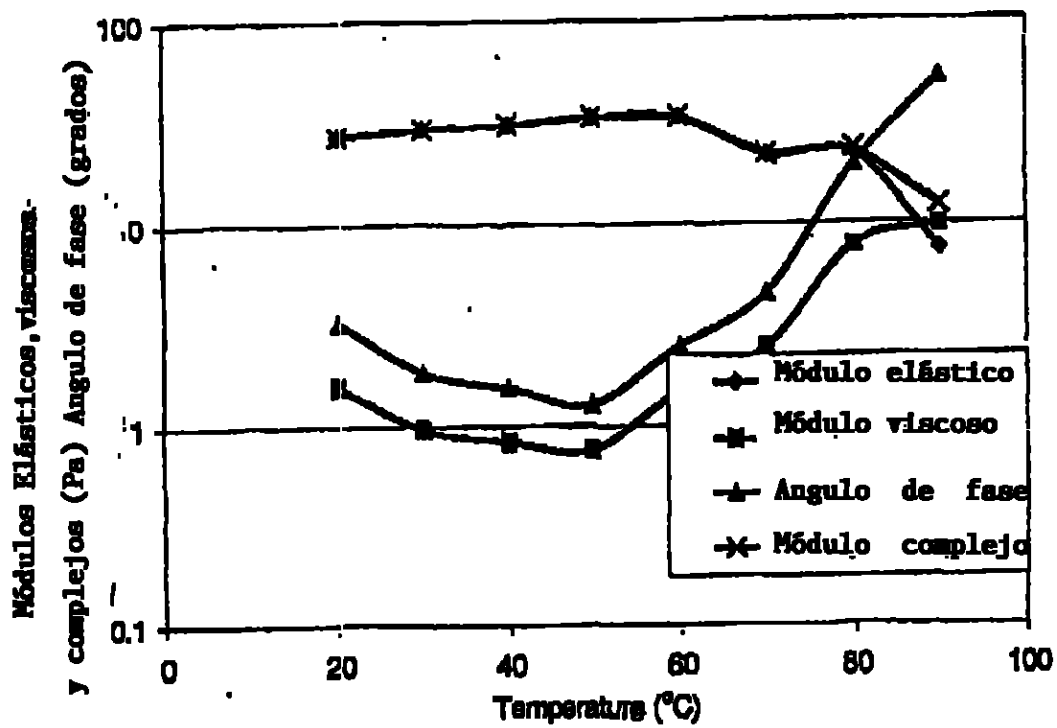
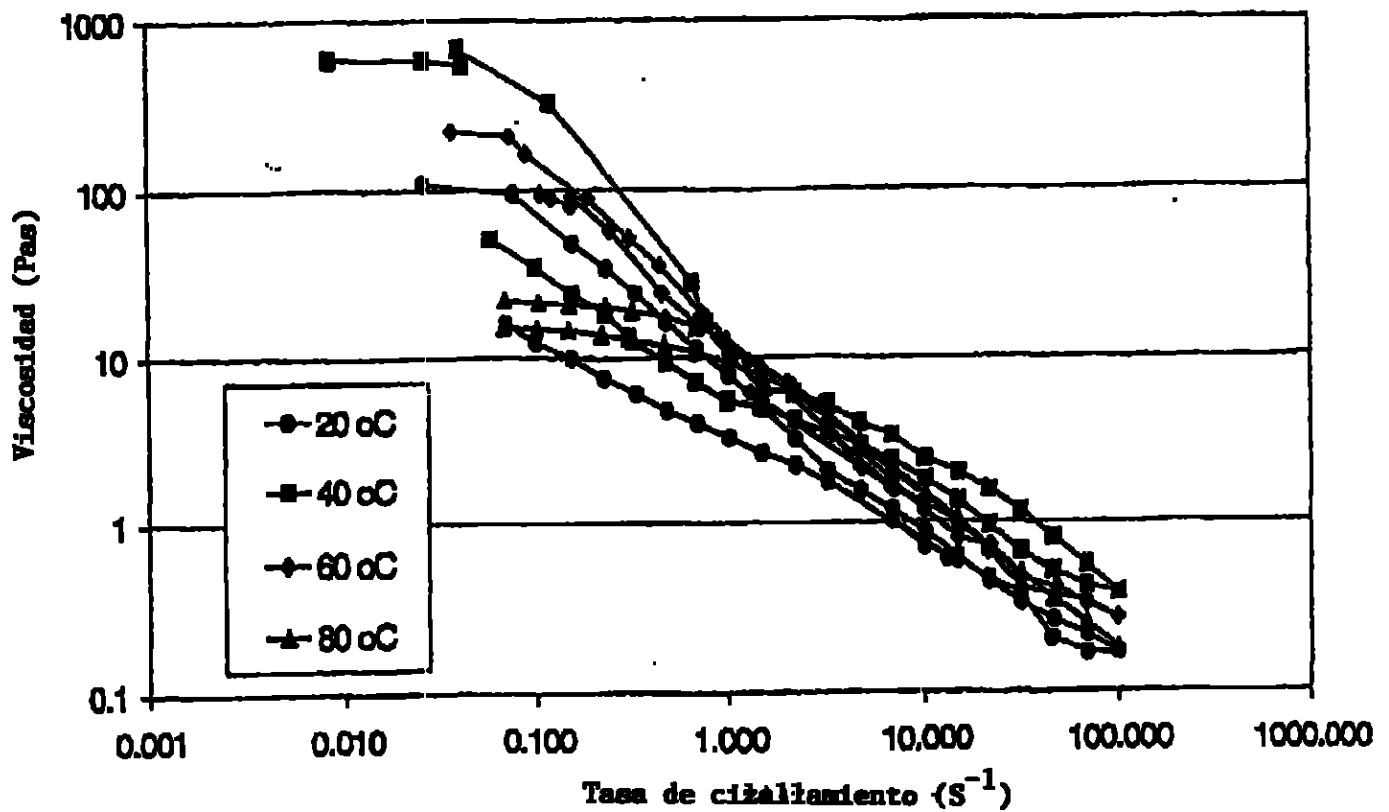


Fig. 7



40

5/8

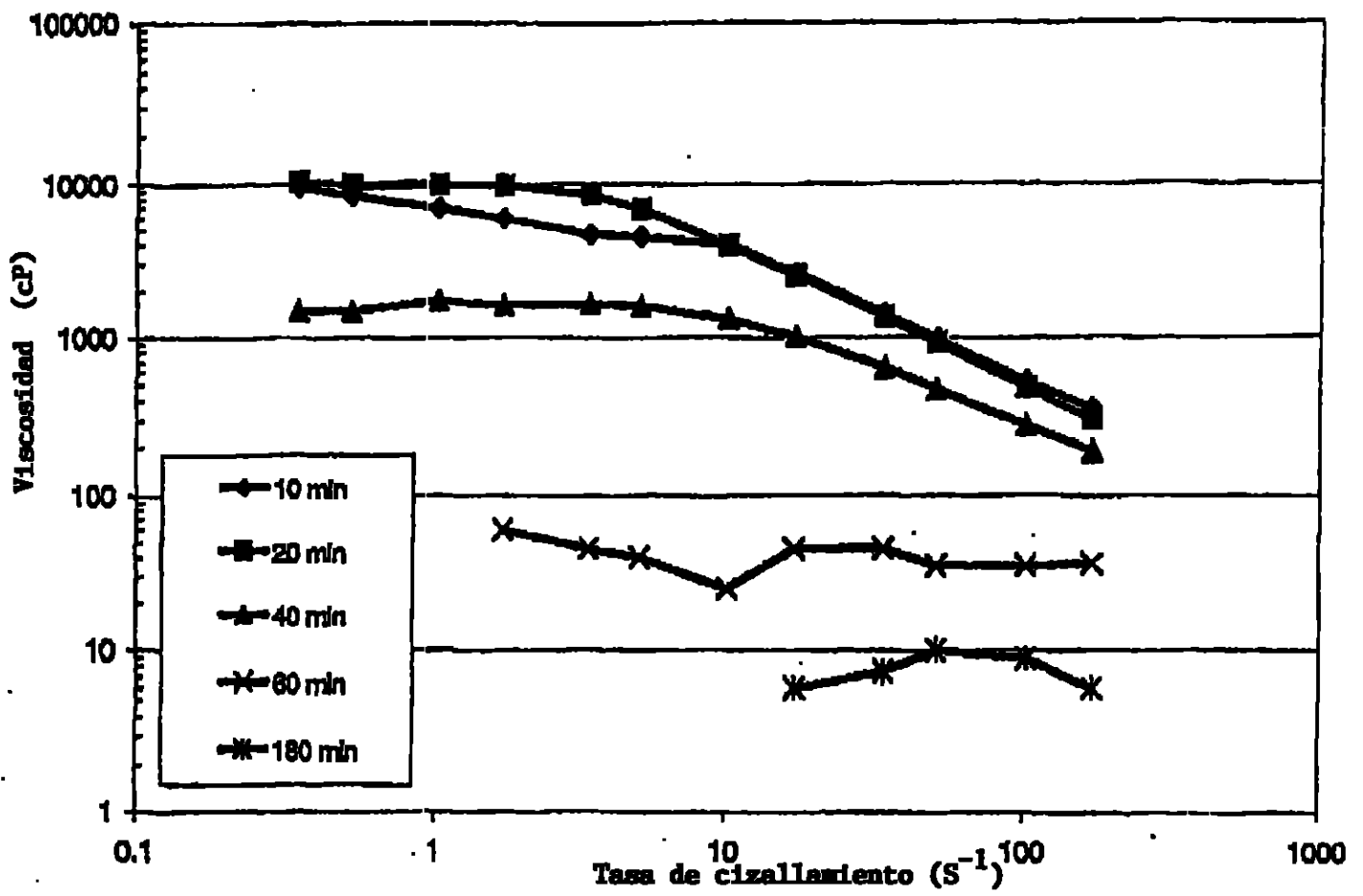
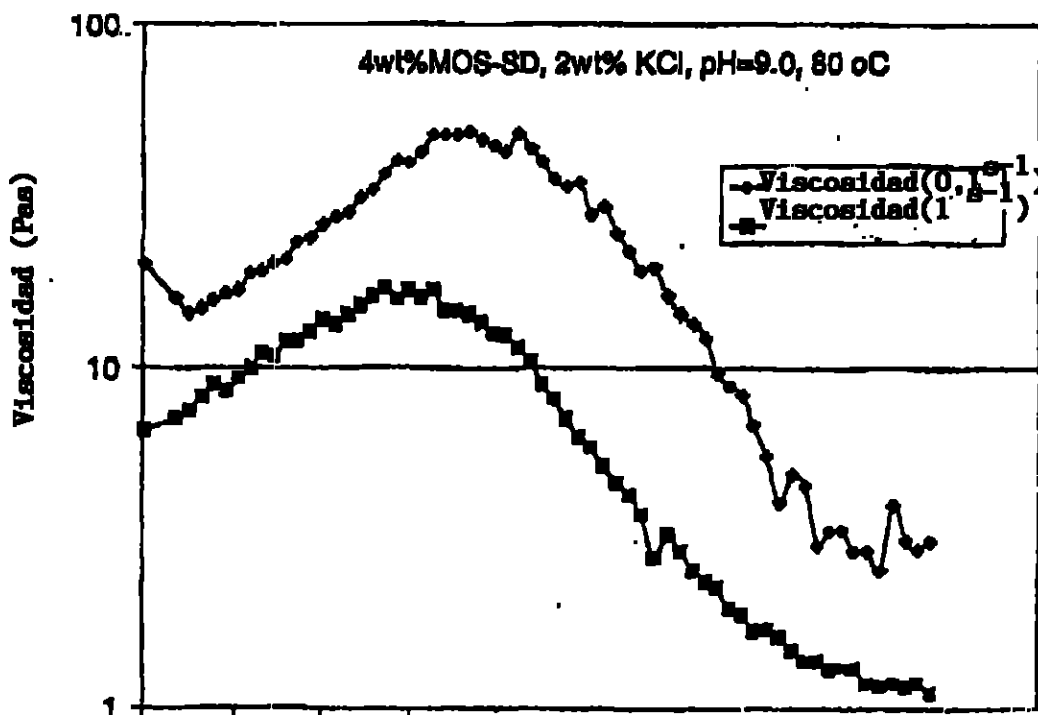


Fig. 9



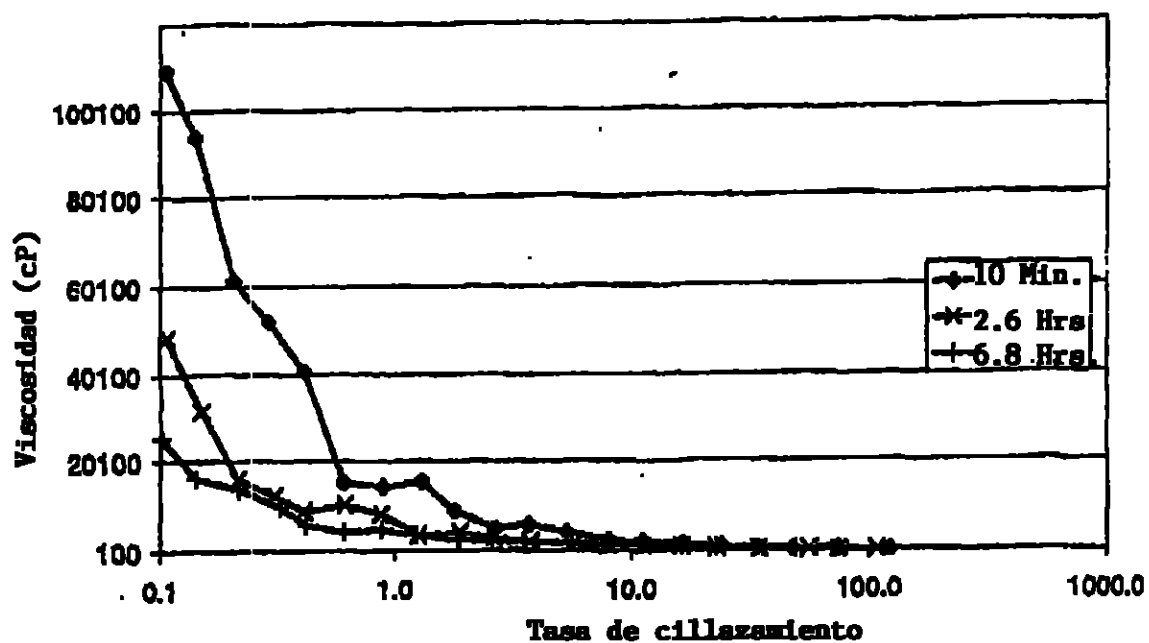


Fig. 11

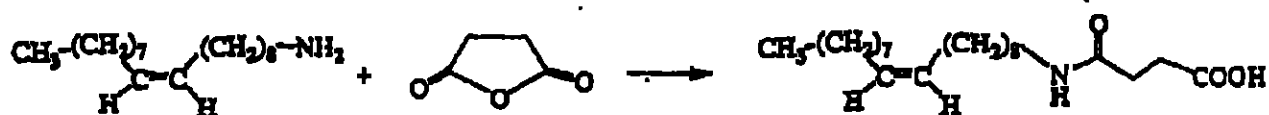


Fig. 12

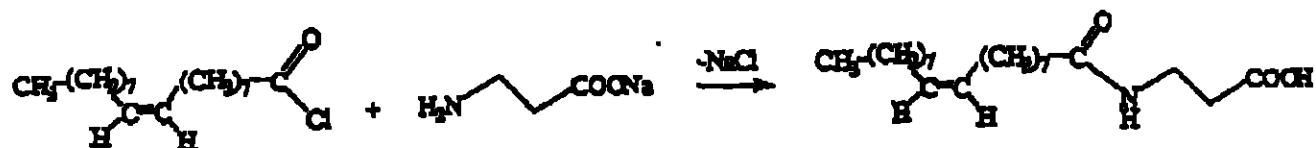


Fig. 13

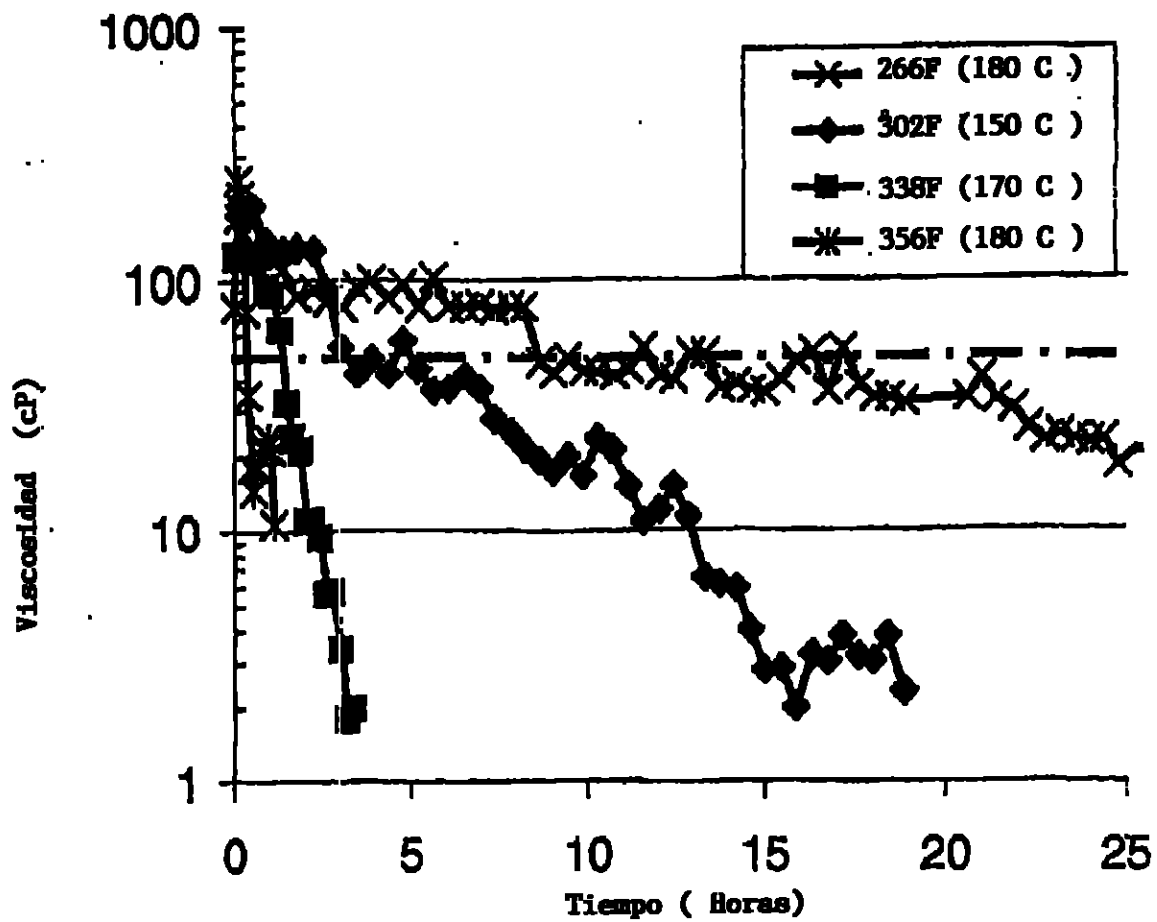
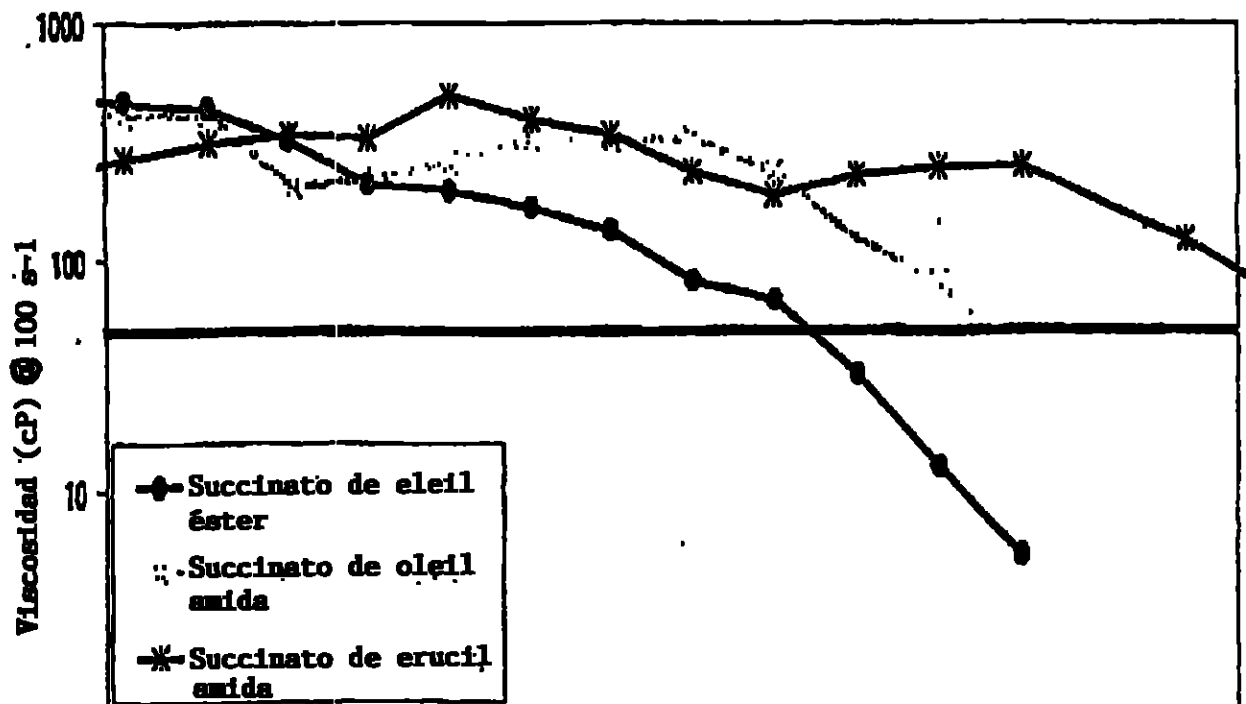


Fig. 14



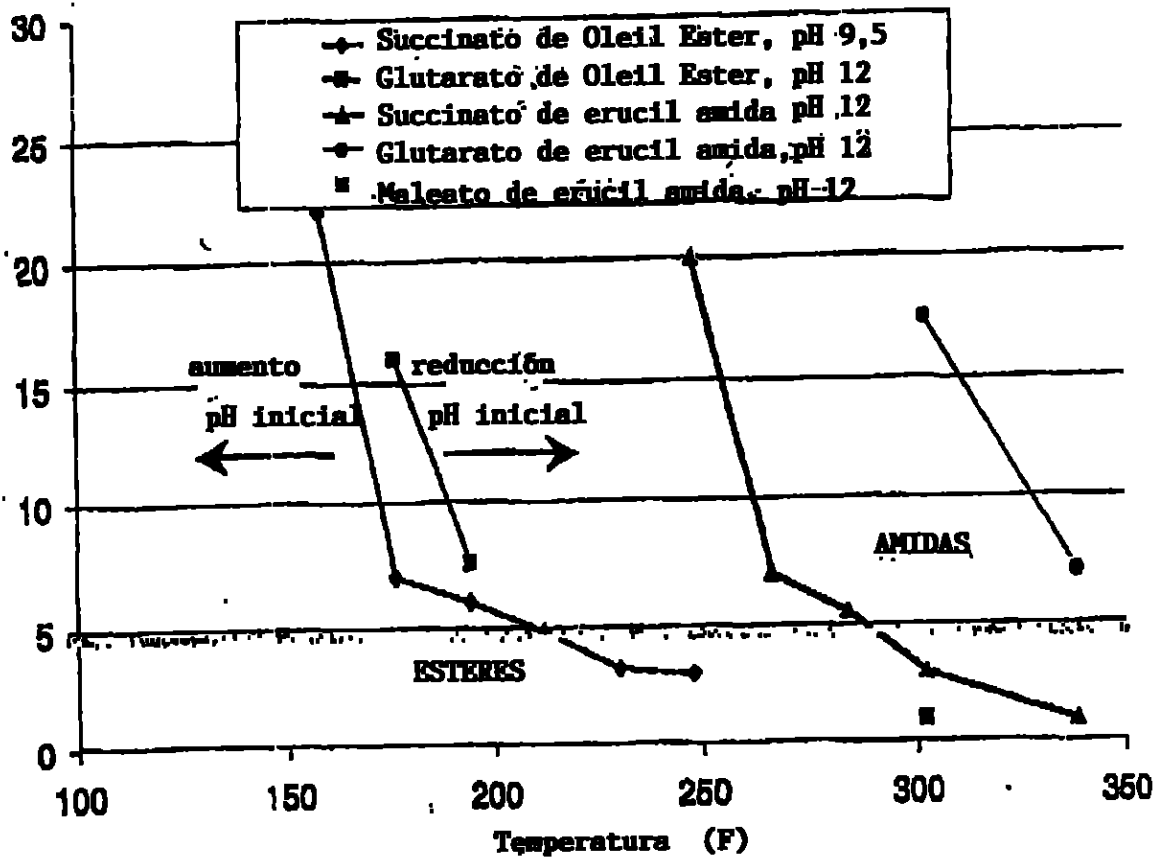


Fig. 16

Folios 44, 45
Excerpto Publicum
P. 111

Ab
44

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION 	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.		()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()
- Descripción de la invención.		()
- Dibujos de ser estos pertinentes.		()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable: 

Fecha:

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064945 A1

(51) International Patent Classification:
B01F 17/00

E21B 43/26

(21) International Application Number: PCT/GB02/00587

(22) International Filing Date: 13 February 2002 (13.02.2002)

(25) Filing Language: English

English

(26) Publication Language: English

English

(30) Priority Data:

0103449.5

13 February 2001 (13.02.2001)

GB

(71) Applicants (for all designated States except US): SOFTTECH N.V. [BE/BE]; Rue de Stalle 140, B-1180 Brussels (BE). SCHLUMBERGER CANADA LIMITED [CA/CA]; 525 - 3rd Avenue S.W., Calgary, Alberta T2P 0G4 (CA). SCHLUMBERGER HOLDINGS LIMITED [—/—]; P.O. Box 71, Graftonville Chambers, Road Town, Tortola (VG). SERVICES PETROLIERS SCHLUMBERGER [FR/FR]; 42, rue Saint-Dominique, F-75007 Paris (FR). SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V. [NL/NL]; Parkstraat 83-89, NL-2514 JG The Hague (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): ZHOU, Jian [CN/US]; 15700 Lexington Blvd, #1203, Sugar Land, TX 77478 (US). HUGHES, Trevor [GB/GB]; 5 St Margaret's Square, Cambridge CB1 8AP (GB).

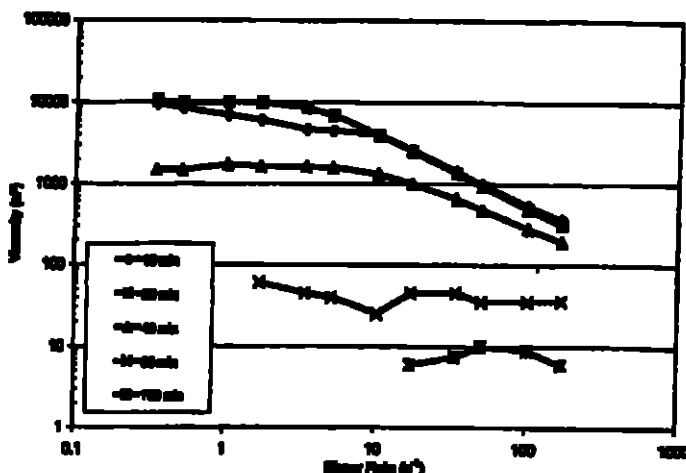
(74) Agent: MACQUEIT, Christophe; Schlumberger Cambridge Research Limited, Intellectual Property Law Dept., High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0EL (GB).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent

[Continued on next page]

(54) Title: VISCOELASTIC COMPOSITIONS



(57) Abstract: The present invention provides aqueous viscoelastic compositions comprising a cleavable surfactant and possibly also an electrolyte. The cleavable surfactants useful in the present invention comprise at least one weak chemical bond, which is capable of being broken under appropriate conditions, to produce oil soluble and water soluble products typically having no interfacial properties and surface activity compared with the original surfactant molecule. Further, the rheological properties of the aqueous viscoelastic composition are usually altered upon cleavage of the cleavable surfactant generally resulting in the elimination of the viscofying, viscoelastic and surfactant properties of the composition. Aqueous viscoelastic compositions in accordance with the present invention are suitable for use in oil-field applications, particularly for hydraulic fracturing of subterranean formations. Thus, the present invention also relates to a wellbore service fluid and a method of fracturing a subterranean formation. The present invention also concerns novel cleavable surfactants.

WO 02/064945 A1



48
46

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Published:

— with international search report

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/GB 02/00587A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 E21B43/26 B01F17/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 E21B B01F

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 18147 A (SUBRAMANIAN SHANKAR ; CROMPTON CORP (US); BURGAZLI CENT R (US); ISL) 15 March 2001 (2001-03-15) page 5, line 24 - page 7, line 24 page 9, line 2 - page 11, line 2 page 11, line 23 - page 12, line 27 page 13, line 13 - page 423	1, 2, 4-12
X	WO 98 56497 A (RHODIA) 17 December 1998 (1998-12-17) page 2, line 1 - line 17 page 5, line 33 - page 7, line 22 page 8, line 15 - line 20	1, 2, 4-12
A	US 5 258 137 A (ROSE GENE D ET AL) 2 November 1993 (1993-11-02) column 4, line 5 - column 5, line 11 column 8, line 31 - line 56	1, 2, 4-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2002

Date of mailing of the international search report

31/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5810 Patenthaus 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-6340, Tx: 31 691 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-6010

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/GB 02/00587

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0118147	A	15-03-2001	AU WO 7105400 A 0118147 A1	10-04-2001 15-03-2001
WO 9856497	A	17-12-1998	AU BR CN EP NO US WO 8066298 A 9810023 A 1263481 T 0993334 A1 996089 A 6258859 B1 9856497 A1	30-12-1998 15-01-2002 16-08-2000 19-04-2000 08-02-2000 10-07-2001 17-12-1998
US 5258137	A	02-11-1993	CA WO DE EP NO DE DK 2148583 A1 9409852 A1 69230542 D1 0669844 A1 951727 A 69230542 T2 669844 T3	11-05-1994 11-05-1994 10-02-2000 06-09-1995 26-06-1995 03-08-2000 26-06-2000

51
49

SISTEMA DE REGISTRO

MANTENIMIENTO DE PROTOCOLOS

Conferido: SOFTECH N.V.

Ciudad : 1 BRUSELAS

scncia	Codigo	Ctr	Nombre
1	126	C	CASTILLO GRAU GERMAN
2	4933		CASTILLO GIBSONE ADRIANA
3	5371		CASTILLO GIBSONE LUIS FELIPE



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE
Apoderado
SOFTECH NV

Oficio N° 08162

ASUNTO:	Radicación N°	03-69278
	Solicitud internacional	PCT/GB2002/00587
	Fecha inicio fase nacional	13/09/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- ☐ Los dibujos adjuntos no son legibles o copiables para trámites posteriores de publicación y título.
- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- ☐ El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular única 5.2.9).
- ☐ El/Los solicitante(s) relacionado(s) en la solicitud nacional no corresponden al/los relacionado(s) en la solicitud internacional.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enuncados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

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


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

03 OCT. 2003

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha. _____.