

2Y.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

03-69557

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO

FLUIDO VISCOELASTICO AGUOSO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

E21B 43/26

, B01F 17/00

71. SOLICITANTE

SOFITECH N.V.

Bruselas, Bélgica

DOMICILIO

74. APODERADO

LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON

22. BOGOTÁ, D. C.

13 AGO 2003

PETITOR

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 03063557 00000000

Fecha (OIM): 2003-06-13 15:25:37

Folios: 37

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



03 069557 00

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

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 ☐

Número Cui _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE**

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 7460 Fax: 28 9267

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Número 79.397.879 TP 68.995 del
de Bogotá C.S.J.

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: **Jian Zhou, Trevor Hughes**

Dirección: 16614 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/GB02/00589

Fecha: 13/02/02

Publicación Internacional No. WO 02/064946 A1

Fecha: 22/08/02

6

Título (84) **FLUIDO VISCOELASTICO ACUOSO**

FOLIO 46

7

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

8

Prioridad

SI

☒

No

☐

(33) País de origen
INGLATERRA

(32) Fecha

Febrero 13, 2001

(31) Número de Solicitud

103449.5

9

Comprobante de pago N°:

56953

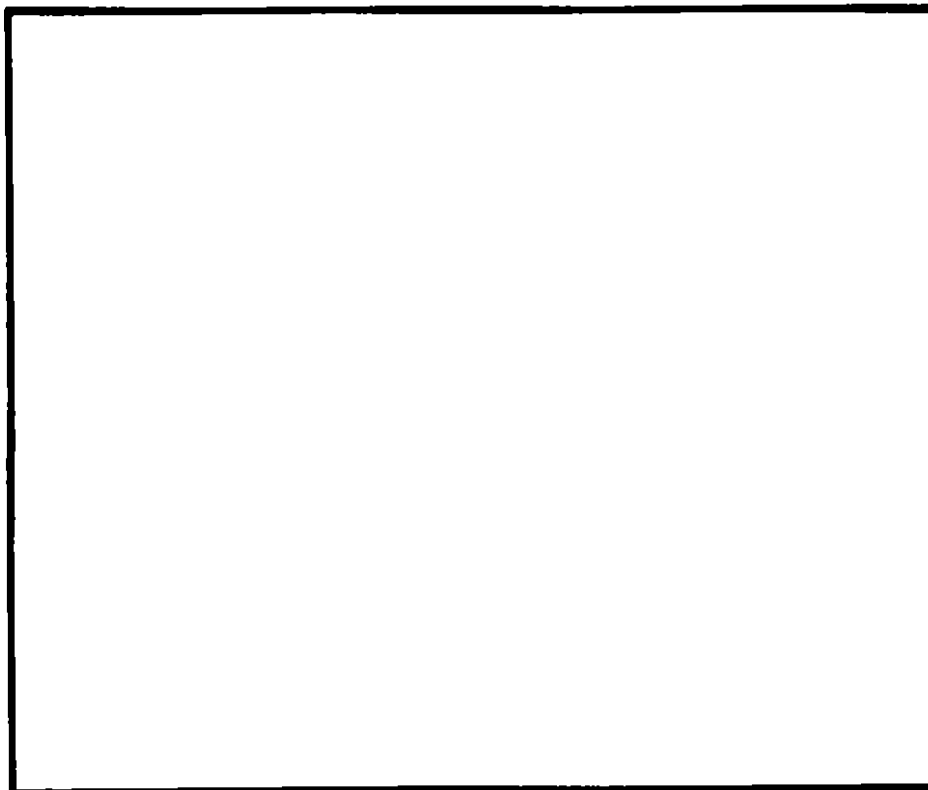
Fecha:

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

- ☒ 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 sucesor
- ☐ 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.
- ☐ Otras

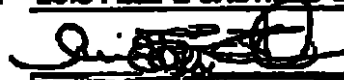
11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONEFIRMA: C.C. 78.387.879
de BogotáT.P. No. 68.985
del C.S.J.

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

3

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiacion : 03069557 00000000 Folios: 37
Fecha (AMB): 2003-08-13 15:25:37
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTAL
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 56,953
FECHA : AGOSTO 13 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	16389042	13/08/2003	910,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

FLUIDO VISCOELÁSTICO ACUOSO

La presente invención se refiere a un fluido viscoelástico acuoso para uso en la recuperación de hidrocarburos y, en particular, para uso como un fluido de fracturación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Hidrocarburos tales como petróleo o gas natural se obtienen de formaciones geológicas subterráneas que contengan hidrocarburos por medio de vías de flujo que conectan un reservorio de dichas formaciones y la boca del pozo. Las vías de flujo impedidas pueden llevar a una producción insuficiente de hidrocarburos. En estos casos, se usan diversas técnicas para estimular esta producción. Entre estas técnicas es común inyectar fluidos especializados por el pozo a la formación a presiones suficientes que creen fracturas en las rocas de la formación a través de las cuales los hidrocarburos puedan fluir más fácilmente al pozo. Esta última técnica se refiere como fracturación o fracturación hidráulica y los fluidos especializados en dicha técnica se refieren como fluidos de fracturación.

Idealmente, los fluidos de fracturación deben impartir una caída de presión mínima en la tubería dentro del pozo durante la colocación y tener una viscosidad adecuada para transportar un agente de soporte que impida que la fractura se cierre. Los fluidos también deben tener una mínima tasa de fuga y degradarse de modo que no dejen material residual que pueda impedir que los hidrocarburos apropiados vuelvan a fluir dentro del pozo.

TÉCNICA ANTERIOR

Se han desarrollado y comercializado fluidos de fracturación acuosos en los que el agente gelante es un surfactante viscoelástico. Estos fluidos se divulgan especialmente en las patentes publicadas bajo los números US-4,695,389, US-4,725,372 y US-5,551,516. Un ejemplo de este tipo de fluido es comercializado por el grupo de compañías Schlumberger™ bajo la marca ClearFRAC™. Este fluido es una mezcla de sal de amonio cuaternario, cloruro de N-crucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio, con isopropanol y salmuera; típicamente, la salmuera incluye agua y 3% por peso de cloruro de amonio o 4% por peso de cloruro de potasio. En este tipo de fluidos, las moléculas surfactantes presentes en una concentración suficiente, se agregan en micelas superpuestas en forma de lombriz o en forma de barra. Esto imparte suficiente viscoelasticidad a dichos fluidos para transportar el agente de soporte. Sin embargo, a una tasa de cizallamiento muy alta, en particular por encima de 170s-1, la viscosidad cae drásticamente. Esto permite bombear el fluido pozo abajo. También, los agregados de micelas en forma de lombriz o en forma de barra tienden a romperse por contacto con los hidrocarburos. Así, si efectivamente no se forma una

emulsión surfactante, normalmente, las moléculas del surfactante son transportadas a lo largo de la fractura al pozo durante el retroflujo del hidrocarburo.

Bajo algunas circunstancias, por ejemplo cuando se fracturan reservorios secos de gas, en donde se condensan cantidades insignificantes de gas de petróleo durante la producción, puede obstaculizarse la ruptura del gel debido a la ausencia de cantidades significativas de hidrocarburo líquido en los fluidos producidos. Como resultado, se reduce la eficiencia con la cual se retira el fluido de fracturación de la fractura soportada.

Esta es una de las razones por las cuales se ha propuesto agregar separadores retardados a los fluidos de fracturación viscoelástica. Estos separadores retardados pueden romper la estructura gel del fluido y reducir su viscosidad en un momento indicado después de la operación de fracturación en sí.

Los separadores retardados de fluidos viscoelásticos acuosos que comprenden surfactantes viscoelásticos ya han sido divulgados en la solicitud publicada bajo el No. WO-01/77487.

Los separadores externos son aislados inicialmente de las moléculas surfactantes del fluido. Típicamente, consisten de un material sólido suspendido y transportado por este fluido a medida que crea la fractura soportada. Generalmente, el material sólido tiene una estructura de concha en el núcleo, donde el núcleo es el químico que rompe el gel y la concha es un material encapsulante que aísla al núcleo del gel. En un momento indicado dentro de la fractura soportada, el material de la concha se disuelve, se descompone o se rompe y el material del núcleo rompe el gel.

Los separadores internos son compuestos que son inicialmente disueltos dentro de fluido y no son aislados de las moléculas del surfactante. En un momento indicado, se descomponen para liberar productos de degradación que rompen el gel. En la solicitud WO-01/77487 arriba mencionada, se enseña que la viscosidad de un gel viscoelástico acuoso que comprende surfactantes viscoelásticos consistentes de sales de amonio cuaternario se reduce por la adición de éteres. Los éteres tienen en sí, poco efecto en la reología del gel inicial. Sin embargo, pueden descomponerse para liberar alcoholes que reduce la viscosidad del gel.

La eficiencia de ruptura de gel de los alcoholes aumenta con su concentración en el gel, la temperatura, y también con el peso molecular de dichos alcoholes. Sin embargo, la compatibilidad de los ésteres con el gel basado en el surfactante viscoelástico disminuye con su hidrofobicidad. Debido a que el peso molecular de los alcoholes es proporcional a la hidrofobicidad de los ésteres, entonces el enfoque de ésteres se limita por la relación entre la hidrofobicidad de los ésteres y su compatibilidad con el gel.

RESUMEN DE LA INVENCION

Considerando la técnica anterior arriba citada, un problema que la invención propone resolver es el de producir un fluido viscoelástico acuoso para uso en la recuperación de hidrocarburos y, en particular, para uso como fluido de fracturación; dicho fluido de fracturación comprende un sistema interno de ruptura compatible que puede liberar compuestos de fragmentación eficientes.

Como solución al problema anterior, la invención se ocupa, en un primer aspecto en un fluido viscoelástico acuoso para uso en la recuperación de hidrocarburos que comprende: un primer surfactante, siendo viscoelástico dicho surfactante; y un segundo surfactante, pudiendo dicho segundo surfactante descomponerse en condiciones pozo abajo para liberar un compuesto; dicho compuesto puede reducir la viscosidad del fluido viscoelástico acuoso.

En un segundo aspecto, la invención se ocupa de un método para uso en la recuperación de hidrocarburos que comprende los siguientes pasos: proveer un fluido viscoelástico acuoso que comprende un primer surfactante, siendo viscoelástico dicho surfactante, y un segundo surfactante capaz de descomponerse en condiciones pozo abajo; permitiendo a dicho segundo surfactante descomponerse en condiciones pozo abajo para liberar un compuesto capaz de reducir la viscosidad del fluido viscoelástico acuoso; y permitiendo que la viscosidad del fluido se reduzca pozo abajo.

Al igual que el primer surfactante, el segundo surfactante es anfifílico. Tiene un grupo delantero hidrofílico y un grupo posterior hidrofóbico. Es compatible con el primer surfactante y puede aún participar en la formación del gel viscoelástico. Bajo ciertas condiciones y/o luego de cierto tiempo, se descompone para liberar productos de degradación, pudiendo uno de estos productos de degradación reducir la viscosidad del gel viscoelástico y romper este gel.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención se comprenderá mejor teniendo en cuenta la siguiente descripción de las realizaciones no limitantes e ilustrativas que se dan con referencia a los dibujos que le acompañan, en los cuales:

La Figura 1 muestra la reacción de ruptura de cloruro de erucil éster metilendimetil etil amonio;

La Figura 2 muestra la reacción de ruptura de succinato de monooleil;

La Figura 3 muestra la reacción de ruptura de lauril sulfosuccinato disódico;

La Figura 4 muestra la reacción de ruptura de lauril sulfonocetato sódico;

La Figura 5 ilustra el efecto de alcoholes en la reología de geles basados en cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil amonio;

La Figura 6 ilustra el efecto de la concentración y temperatura de hexanol en la reología de geles basados en cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil amonio;

La Figura 7 ilustra el efecto de alcohol oleílico en la viscosidad de geles basados en cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil amonio;

La Figura 8 ilustra el impacto de la hidrofobicidad de ésteres en la compatibilidad de geles basados en cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil amonio;

La Figura 9 ilustra el efecto de cloruro de erucil éster metilendimetil etil en geles basados en cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil amonio;

La Figura 10 compara la reología de geles que comprenden cloruro de erucil éster metilendimetil etil amonio y cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil amonio;

La Figura 11 ilustra el efecto de la temperatura en la reología de un gel que comprende cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil amonio y un diésterquat;

La Figura 12 ilustra el efecto de temperatura en el tiempo de ruptura de un gel que comprende cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)-N-metil amonio y un diésterquat;

La Figura 13 ilustra el efecto de concentración de alcohol oleílico en la reología de un gel basado en un ácido oleico dimérico;

La Figura 14 compara la baja viscosidad de cizallamiento de geles basados en ácido oleico dimérico como una función de concentración de cloruro y pH del fluido;

La Figura 15 compara la baja viscosidad de cizallamiento en el pico de sal de fluidos de la Figura 14 como una función de temperatura y pH del fluido;

La Figura 16 ilustra la ruptura demorada de geles surfactantes viscoelásticos basados en ácido oleico dimérico en la presencia del separador del surfactante interno de succinato de monooleil éster;

La Figura 17 ilustra el efecto de una mezcla de sulfosuccinato/sulfocetato y sulfosuccinato en la reología de flujo de un sistema de gel basado en ácido oleico dimérico;

La Figura 18 ilustra la ruptura demorada de un ácido oleico dimérico basado en un gel viscoelástico dosificado con una mezcla de surfactante fragmentador de sulfosuccinato/sulfoacetato;

La Figura 19 ilustra el hecho de que la dosificación del fragmentador puede usarse para controlar la tasa de degradación del gel;

La Figura 20 muestra la relación lineal que existe entre la concentración del surfactante activo y la relación inversa de tiempo que se requiere para que un gel pierda el 90% de su viscosidad a una tasa de cizallamiento baja;

La Figura 21 ilustra el efecto de temperatura de un gel viscoelástico basado en ácido oleico dimérico que comprende una mezcla de surfactante fragmentable de sulfosuccinato/sulfoacetato; y

La Figura 22 compara la cinética de ruptura de gel de un gel viscoelástico basado en ácido oleico dimérico dosificado con una mezcla de sulfosuccinato/sulfoacetato o surfactantes fragmentables de sulfosuccinato.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención se refiere a un fluido acuoso para uso en la recuperación de hidrocarburos tales como petróleo y gas. Este fluido acuoso es un fluido para el servicio de pozos tal como un fluido de perforación, un fluido de completamiento, un fluido de reacondicionamiento, un fluido de obturación o un fluido para el control de conformancia o permeabilidad y más en particular, un fluido de fracturación.

El fluido de la invención es viscoelástico. Su viscoelasticidad puede medirse haciendo mediciones reológicas oscilatorias dinámicas según se describe generalmente en Barnes H.A. y colaboradores, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Ámsterdam (1997). En un experimento oscilatorio dinámico típico, el fluido es fragmentado en forma sinusoidal de acuerdo con la siguiente ecuación (1):

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

donde $\gamma(t)$ es el esfuerzo, $\gamma_{\max}$ es el esfuerzo máximo, t es tiempo y ω es la frecuencia angular. El esfuerzo de cizallamiento, σ , se da por (2):

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

donde δ es el ángulo de fase.

Las entradas relativas dadas por el componente elástico (G') y el componente viscoso (G'') se resuelve de la siguiente forma. Ampliando la función de seno en la ecuación (2) de las ecuaciones (3) y (4) así:

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

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

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

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

El fluido de la presente invención es un gel viscoelástico acuoso, en el cual la expresión "gel viscoelástico" tal como se usa en este contexto significa una composición en la cual 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 se puede definir por el tiempo en que la contribución de los componentes elásticos y viscosos se vuelven iguales, es decir: $G' = G''$; y más allá de este punto en el tiempo, $G' > G''$ y el ángulo de fase, δ es $\geq 45^\circ$.

El fluido de la invención comprende un primer surfactante. Este surfactante es viscoelástico porque al contrario de numerosos surfactantes que típicamente forman soluciones de Newton con una viscosidad levemente más alta que agua aún a concentración alta, pueden formar fluidos viscoelásticos aún a concentraciones más bajas. Este comportamiento reológico específico se debe principalmente a los tipos de agregados del surfactante presentes en los fluidos. En fluidos con baja viscosidad, las moléculas surfactantes presentes en una concentración suficiente, se agregan en micelas esféricas, mientras que en los fluidos viscoelásticos, las micelas largas, que pueden describirse como micelas en forma de barra o en forma de lombriz, están presentes y se entreden.

El primer surfactante de la invención es usualmente iónico. Puede ser catiónico, aniónico o zwitteriónico, dependiendo de la carga de su grupo delantero. Cuando el surfactante es catiónico, se asocia con un contraión negativo que generalmente es Cl^- , o una especie orgánica aniónica tal como el anión de salicilato. Cuando el surfactante es aniónico, se asocia con un contraión positivo, generalmente Na^+ o K^+ y, cuando es zwitteriónico, se asocia con contraiones tanto negativos como positivos, generalmente Cl^- y Na^+ o K^+ .

El primer surfactante es, por ejemplo, de la siguiente fórmula



donde R es la cola hidrofóbica del surfactante, el cual es una cadena de hidrocarburos total o parcialmente saturada, lineal o ramificada, de al menos 18 átomos de carbono y Z es el grupo delantero del surfactante el cual puede ser $NR_1R_2R_3+$, $-SO_3^-$, $-COO^-$ o, en el caso en que el surfactante sea zwitteriónico, $-N+(R_1R_2R_3)-COO^-$, donde R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno o una cadena alifática total o parcialmente saturada, lineal o ramificada de al menos un átomo de carbono, que comprende posiblemente un grupo terminal.

En otro ejemplo, el primer surfactante es un surfactante viscoelástico fragmentable de la siguiente fórmula:



donde R es la cola hidrofóbica del surfactante, el cual es una cadena de hidrocarburos total o parcialmente saturada, lineal o ramificada de al menos 18 átomos de carbono, X es el grupo fragmentable o degradable del surfactante el cual es un enlace de acetal, amida, éter o éster, Y es un grupo espaciador el cual es constituido por una cadena corta saturada o parcialmente saturada de hidrocarburos de n átomos de carbono, donde n es al menos igual a 1, preferiblemente 2, y cuando n es ≥ 3 , puede ser una cadena de alquilo, recta o ramificada, y Z es el grupo delantero hidrofílico del surfactante el cual puede ser $NR_1R_2R_3+$, $-SO_3^-$, $-COO^-$ o, en el caso en que el surfactante sea zwitteriónico, $-N+(R_1R_2R_3)-COO^-$, donde R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno o una cadena alifática total o parcialmente saturada, lineal o ramificada de al menos un átomo de carbono, que comprende posiblemente un grupo terminal.

Un surfactante viscoelástico catiónico indicado para la implementación de la invención es el cloruro de N-erucil-N,N-bis (2-hidroxietil)-N-metil. En una solución acuosa que comprende 4%/peso de NaCl o 3%/peso de KCl, este surfactante viscoelástico forma un gel que contiene micelas en forma de lombriz que se enredan en concentraciones típicamente entre 1-10%/peso. Estas micelas en forma de lombriz se degradan para formar micelas esféricas cuando los hidrocarburos rompen el gel.

Los surfactantes viscoelásticos aniónicos indicados para la implementación de la invención son monocarboxilatos $RCOO^-$ tales como oleato, donde R es $C_{17}H_{33}$ o carboxilatos di u oligoméricos tales como los que se divulgan en la solicitud de patente radicada el 11 de julio de 2001 bajo el No. PCT/GB01/03131 no publicada en la fecha de radicación de la presente solicitud de patente. Estos carboxilatos mono- di- u oligoméricos forman geles

viscoelásticos cuando están en una solución alcalina en la presencia de sales agregadas tales como cloruro de potasio o cloruro de sodio. Las micelas en forma de lombriz de dicho gel se degradan a micelas esféricas cuando el hidrocarburo rompe el gel.

El fluido de la invención comprende un segundo surfactante. Este surfactante es viscoelástico o no. Es fragmentable. Como tal, se descompone en condiciones pozo abajo para liberar los productos de degradación. Los surfactantes fragmentables para la implementación de la invención se divulgan en la solicitud de patente radicada el 13 de febrero de 2001 bajo el No. GB 0103449-5. Estos surfactantes son viscoelásticos de la siguiente fórmula:

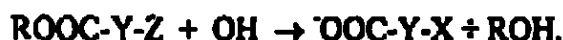


donde R es la cola hidrofóbica del surfactante, el cual es una cadena de hidrocarburos, total o parcialmente saturada, lineal o ramificada de al menos 18 átomos de carbono, X es el grupo fragmentable o degradable del surfactante el cual es un enlace de acetal, amida, éter o éster, Y es un grupo espaciador el cual es constituido por una cadena corta saturada o parcialmente saturada de hidrocarburos de n átomos de carbono, donde n es al menos igual a 1, preferiblemente 2 y, cuando n es ≥ 3 , puede ser una cadena de alquilo recta o ramificada, y Z es el grupo delantero hidrofílico del surfactante el cual puede ser $NR_1R_2R_3+$, $-SO_3^-$, $-COO^-$ o, en el caso en que el surfactante sea zwitteriónico, $-N^+(R_1R_2R_3)-COO^-$, donde R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno o una cadena alifática total o parcialmente saturada, lineal o ramificada de al menos un átomo de carbono, que comprende posiblemente un grupo terminal.

Por lo tanto, los segundos surfactantes típicos son carboxilatos de éster, sulfonatos de éster, por ejemplo, donde $Y = CH_2CH_2$, isetionatos, y quats de éster. Los surfactantes equivalentes de amida inversa y delantera, es decir, carboxilatos de amida inversos, carboxilatos de amida delanteros, por ejemplo sarcosinatos ($RCON(CH_3)CH_2COO^-$), sulfonatos de amida inversos, sulfonatos de amida delanteros, por ejemplo tauratos ($RCON(R')CH_2CH_2SO_3^-$), quats de amida inversa y quats de amida delantera también son típicos segundos surfactantes según la invención.

Debido en particular a la presencia del grupo delantero hidrofílico, las concentraciones peso/porcentaje de los surfactantes R-X-Y-Z son compatibles con el gel del surfactante viscoelástico aún cuando R sea una cadena saturada o parcialmente insaturada con 18 átomos de carbono o más.

Por ejemplo, cuando X es un grupo éster, el surfactante fragmentable puede descomponerse en condiciones pozo abajo para liberar un separador de alcohol de acuerdo con la siguiente reacción:



Del mismo modo, la hidrólisis de los surfactantes de amida inversa genera aminas que también son eficientes separadores. También, la hidrólisis de surfactantes de éster delantero o de amida delantera genera ácidos carboxílicos que también pueden ser eficientes separadores de gel, en particular cuando el primer surfactante es catiónico.

Típicamente, el alcohol, la amina y los ácidos carboxílicos generados comprenden al menos 3 átomos de carbono. Preferiblemente, son cadena larga de alcohol, amina o ácido carboxílico que comprenden de 8 a 18 átomos de carbono o más.

Finalmente, de acuerdo con la invención, se seleccionan de manera conveniente los separadores internos demorados basados en surfactantes fragmentables de modo que cumplan con los siguientes criterios de rendimiento:

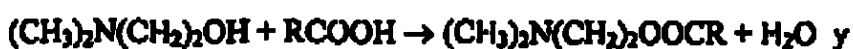
estar presentes en una concentración suficiente para generar una cantidad suficiente del compuesto fragmentador del gel, en particular un alcohol largo, amina o ácido carboxílico, sin degradar las iniciales propiedades reológicas del gel surfactante viscoelástico y, preferiblemente mejorando las propiedades de dicho gel surfactante viscoelástico; y

degradarse, en dicha concentración, a una tasa controlable que sea indicada para una aplicación dada. Para aplicación de fracturación, la degradación del gel debe ser controlable entre 1 y 5 horas.

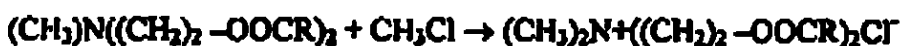
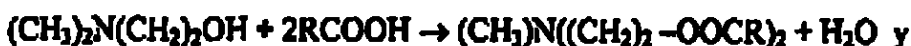
El pH de los geles viscoelásticos basados en cloruro de N-crucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio pueden ser casi neutrales cuando se formulan con cloruro de potasio y medianamente ácidos cuando se formulan con cloruro de amonio. Puesto que el surfactante catiónico mantiene su carga positiva y propiedades gelantes a través de un amplio rango de condiciones ácidas, neutras o alcalinas, hay un alcance para usar separadores del surfactante catiónico fragmentable en el cual el enlace fragmentable sea un éster o una amida.

Para este tipo de geles, los ésterquats son los separadores de surfactantes fragmentables preferidos. Su química, propiedades y usos se divulgan en Krüger G., Boltersdorf D. Y Overkempe K., *"Estequats", Novel Surfactants: Preparation, Applications & Biodegradability*, editada por Krister Holmberg, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, págs 114-138. La fórmula genera de los mono-ésterquats es: $\text{R-COO-C}_n\text{-N(R)}_3^+$ para un éster delantero y $\text{R-OOC-C}_n\text{-N(R)}_3^+$ para un éster inverso, donde típicamente, n es 1, 2 ó 3, y preferiblemente 2. Normalmente, se preparan haciendo reaccionar una alquiloamina terciaria con un ácido graso, seguido por la reacción con un agente de alquilación al correspondiente cuaternario según se divulga en la solicitud PCT publicada bajo el No.

13
WO-91/01295. Por ejemplo, los mono y di-éster quats pueden prepararse según las siguientes reacciones:



y

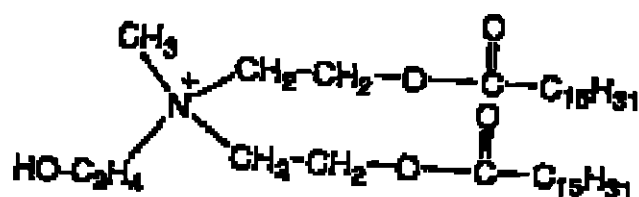


Esterquats menos comunes se derivan de derivados del azúcar, en donde el azúcar es incorporada por medio de esterificación de un ácido carboxílico o grupo hidroxilo. En particular, ejemplo de ésterquats derivados de glucosa o sorbitol se describen en *Kationische Zuckerseife, Seifen Oele Fette Wachse* 120:323, 1994. Otros ejemplos de ésterquats derivados de sorbitol se describen en la Patente alemana publicada bajo el No. 195 39 876. También, ejemplos de ésterquats derivados de ácido glucónico aparecen la Patente alemana publicada bajo el No. 195 39 845.

Otros ésterquats son ésteres de betaina que se derivan de ácidos aminocarboxílicos y por ello tienen un grupo éster inverso en comparación con los ésterquats delanteros basados en alquiloaminas. Este tipo de ésteres de betaina se divulgan en los documentos de Biermann M., Lange F., Piorek R., Ploog U., Rutzen H., Schindler J y Schmidt R., *Surfactants in Consumer Products*, editada por J. Falbe, Springer-Verlag, Heidelberg (1987), págs 110-114 y Edebo L., Lindstedt S., Allenmark S. y Thompson R.A. *Antimicrob. Agents Chemother.* 34:1949 (1990).

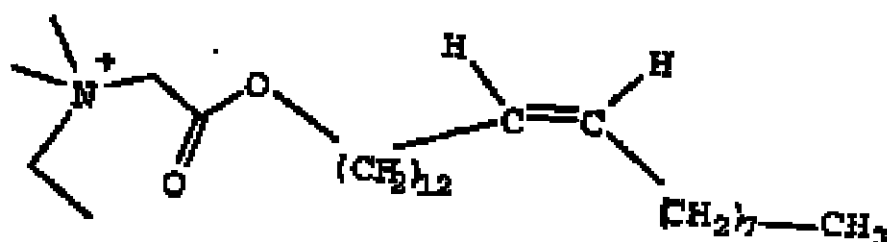
Los ésterquats con dos enlaces éster diferentes, R-COO⁻ y R-OOC, en la misma molécula, se divulgan en la solicitud publicada bajo el No. WO 93/17085. Ellos se preparan haciendo reaccionar dimetil etanolamina con ácido graso y luego cuaternización con alquilcloroacetato.

Un fabricante de ésterquats es Akzo NobelTM y el rango del producto de ésterquats comercializado por Akzo NobelTM es vendido bajo el nombre de ArmosoftTM. Otro fabricante es StepanTM. Este fabricante comercializa productos adecuados bajo los nombres de AMMONYX GA-90TM y AMMONYX GA-70PGTM, los cuales contienen el siguiente diésterquat:



Este diésterquat es di(palmitoiletil)hidroxetilmetilamonio. El contraión es metosulfato $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$. AMMONYX GA-90™ comprende 90%/peso del diésterquat y 10%/peso de isopropanol, mientras que el AMMONYX GA-70PG™ comprende 70%/peso del diésterquat y 30%/peso de propilenglicol.

Otro ésterquat indicado para la implementación de la invención es cloruro de erucil éster metilendimicil eril amonio que se muestra en la siguiente fórmula:



Bajo algunas condiciones, el enlace de éster inverso de este ésterquart se fragmenta resultando en la generación de alcohol erucílico de acuerdo con la reacción de ruptura que se muestra en la Figura 1. El alcohol erucílico es un eficiente separador de los fluidos viscoelásticos acuosos de la invención.

Los geles viscoelásticos que comprenden surfactantes de oleo requieren una condición alcalina con un pH igual o mayor que aproximadamente 11. Dada esta limitación, los separadores candidatos relacionados internos son una amplia gama de surfactantes fragmentables aniónicos incluidos: - ésteres, amidas o carboxilatos de éter; - sulfonatos de éter; - sulfatos de éter; y - ésteres de fosfato. No obstante, su adecuación depende de su capacidad de entregar la cinética de degradación adecuada comenzando de un pH inicial igual o mayor que aproximadamente 11.

Un surfactante fragmentable indicado para los geles viscoelásticos del surfactante de oleato es el succinato de monooleil éster. Este es un surfactante anfónico fragmentable que comprende un enlace de éster fragmentable entre el grupo hidrofóbico de oleilo y el grupo hidrofílico de carboxilato. Bajo condiciones alcalinas, este surfactante se fragmenta para liberar alcohol oleílico y el anión de succinato. La reacción correspondiente se muestra en la Figura 2.

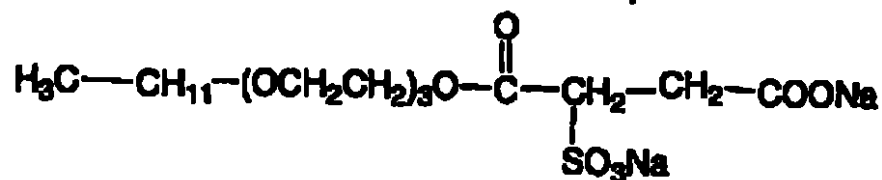
Sin embargo, otros surfactantes fragmentables pueden ser indicados para romper geles del surfactante de oleato o geles dimeros/trimeros de carboxilato. Estos se basan en surfactantes de sulfosuccinato y sulfoacetato.

Por ejemplo, los sulfosuccinatos de alquilo son mono o di-ésteres de ácido sulfosuccínico: $\text{HOOCCH}_2\text{-CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{COOH}$. La fórmula de estos mono y di-ésteres de ácido sulfosuccínico son las siguientes:

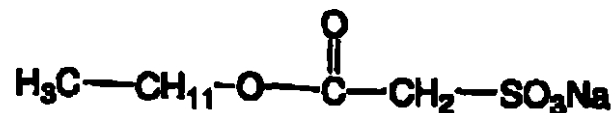


donde R es una cadena de alquilo.

Dos segundos surfactantes diferentes indicados para la implementación de la invención se consiguen de la Compañía StepanTM. El primero es laureth sulfosuccinato disódico:



El segundo es un surfactante de sulfoacetato, lauril sulfoacetato sódico:



STEPAN-MILD LSBTM es un producto líquido que contiene tanto surfactantes de laureth sulfosuccinato disódico como de lauril sulfoacetato sódico en agua, siendo 25%/peso la actividad total del surfactante. Este surfactante tolera agua dura y es fácilmente biodegradable. La temperatura recomendada de almacenamiento es entre 7°C y 43°C. STEPAN-MILD SL3TM es también un líquido que contiene 30%/peso de laureth sulfosuccinato disódico. Ambos surfactantes se pueden descomponer para liberar alcoholes de cadena larga tal como se ilustra en la Figuras 3 y 4. Esta descomposición viene acompañada por una reducción en el pH del fluido debido al consumo del ión OH^- . Además, la presencia del grupo sulfonato acelera la velocidad de la hidrólisis de éster de modo que $\text{ROOCH}_2\text{-CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COONa}$ se degrada más fácilmente que su equivalente no sulfonato: $\text{ROOCCH}_2\text{-CH}_2\text{COONa}$ y $\text{ROOCCH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ se degradará más rápidamente que ROOCH_3 . En ambos casos, la presencia del grupo sulfonato aumenta la hidrofiliidad y la solubilidad en agua del compuesto, y esto aumenta la compatibilidad con el gel.

Además del primero y segundo surfactantes, el fluido acuoso de la invención puede comprender sales, incluidas, por ejemplo, sales inorgánicas tales como cloruro de amonio, sodio o potasio presentes en concentraciones de 1 a 10%/peso y típicamente, 3 a 4%/peso, o sales orgánicas tales como salicilato sódico. El fluido también puede comprender un solvente orgánico como isopropanol, el cual aumenta la hinchazón de las moléculas surfactantes.

Prácticamente, todos los compuestos del fluido de la invención se mezclan en la superficie justo con el agente de soporte, el cual puede ser, por ejemplo, una arena de malla 20 - 40, perlas de bauxita o de vidrio. Cuando se somete a una tasa de cizallamiento muy alta, la viscosidad del fluido es lo suficientemente baja como para permitir su bombeo pozo abajo. Allí, el fluido bombeado es inyectado en las rocas de la formación para ser fracturado bajo presión alta. En este momento, el fluido de la invención es suficientemente viscoso para transportar el agente de soporte a través de la fractura. En un momento dado luego de la fracturación en sí, el segundo surfactante se descompone para liberar un compuesto que rompa el gel. Esto parece especialmente ventajoso cuando los hidrocarburos producidos que vuelven a fluir a las fracturas son sustancialmente libres de una cantidad significativa de hidrocarburo en una fase líquida.

Ejemplo 1

Efecto de alcoholes en la reología del fluido

En la Figura 5 se traza la viscosidad de un gel que comprende 3%/peso de cloruro de N-crucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio, 1%/peso de isopropanol y 3%/peso de NH_4Cl y el de geles equivalentes que también contienen 1%/peso de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol o n-pentanol, como una función de tasa de cizallamiento, a 60°C. La presencia de una concentración baja de alcohol reduce la viscosidad del gel surfactante viscoelástico. En particular, la viscosidad se reduce a una tasa de cizallamiento por debajo de 10s^{-1} . La eficiencia de ruptura del gel aumenta con el número de átomos de carbono en el alcohol y así, con la hidrofobicidad de dicho alcohol.

En la Figura 6 se traza la viscosidad de un gel acuoso que comprende 3%/peso de un fluido (VES catiónico) que comprende 75%/peso de cloruro de N-crucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio y 25%/peso de isopropanol, 2%/peso de NH_4Cl y 0, 0,5, 1 o 1,5 %/peso de butanol, como una función de tasa de cizallamiento, bien sea a 25 o a 60°C. Tal como se muestra en esta Figura, la eficiencia de ruptura del gel de los alcoholes también aumenta con la concentración de alcohol y con la temperatura.

En la Figura 7 se traza la viscosidad de un gel acuoso que comprende 2%/peso de un fluido que comprende 60,5%/peso de cloruro de N-crucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio,

isopropanol y etilenglicol, 3%/peso de KCl y alcohol oleílico, como una función de la concentración de alcohol oleílico, a temperatura ambiente, bajo una tasa de cizallamiento baja de ≈ 1 . Tal como se muestra en esta Figura, la adición de alcohol oleílico causa una reducción considerable en la viscosidad de cizallamiento bajo del gel que aumenta con su concentración.

Ejemplo 2

Relación entre la hidrofobicidad de ésteres y compatibilidad con el fluido

En la Figura 8 se traza la viscosidad de un gel acuoso que contiene 4,5%/Peso de surfactante (que comprende 75%/peso de cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio y 25%/peso de isopropanol), 0,75%/peso de poliacrilamida modificada hidrofóticamente, 3%/peso de NH_4Cl y un éster dibásico de dimetil que puede ser itaconato de dimetil, malonato de dimetil, malato de dimetil, oxalato de dimetil, glutarato de dimetil, adipato de dimetil, malonato de dimetil o acelato de dimetil, como una función de la concentración del éster dibásico, por ejemplo, itaconato de dimetil, malato de dimetil y oxalato de dimetil son compatibles con el gel, aún cuando están presentes en 3-4%/peso.

La hidrólisis alcalina de los ésteres dibásicos se describe por la siguiente reacción:



donde R_2 son grupos alquilo y Y es un grupo de enlace en el éster dibásico.

En este ejemplo, R_2 es CH_3 y Y depende del éster dibásico en particular que se escoja. Tal parece que, a medida que aumenta el número de átomos de carbono en Y y así, a medida que aumenta la hidrofobicidad del éster dibásico, se reduce su compatibilidad con el gel del surfactante viscoelástico. El límite de la compatibilidad del gel que se determina en la Figura 8 se da por la adición de aproximadamente 1%/peso de glutarato de dimetil, el cual se puede descomponer para generar 0,4%/peso de metanol.

Esta relación entre la hidrofobicidad de ésteres y la compatibilidad con el fluido habría sido la misma para ésteres monobásicos clásicos que se hidrolizan en condiciones alcalinas de acuerdo con la siguiente reacción:



donde R_1 es también un grupo alquilo

Ejemplo 3

Fluido viscoelástico acuoso en el cual el segundo surfactante es cloruro de crucil éster metilen dimetil etil amonio

En la Figura 9 se traza la viscosidad de geles acuósoos que comprende 2%/peso de un fluido (surfactante catiónico) que comprende 60,5%/peso de cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxietyl)-N-metil amonio, isopropanol y etilenglicol, 4%/peso de KCl y 0 o 0,5%/peso de cloruro de crucil éster metilen dimetil etil amonio como una función de la tasa de cizallamiento, a temperatura ambiente.

Tal parece que cloruro de crucil éster metilen dimetil etil amonio es compatible con un fluido típico de cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxietyl)-N-metil amonio. Es más, su presencia incrementa aún la viscosidad inicial del gel.

Luego se estudió la cinética de degradación del gel anterior que comprende 0,5%/peso de cloruro de erucil éster metilen dimetil etil amonio para varios pH y a 25, 45 o 60°C. La Tabla 1 siguiente ilustra los resultados obtenidos:

Tabla 1

T(°C)	PH inicial	Control pH	Tiempo de degradación (horas) [tiempo hasta <1000cP a 1s ⁻¹]	Tiempo de degradación (horas) [tiempo hasta <50cP a 100s ⁻¹]
25	6,32	0,5%/peso acetato de NH ₄	7,5	20
25	8,46	0,1 bicarbonato de K	3	3
45	5,17	0,5%/peso acetato de K + CH ₃ COOH	>12	16
45	6,32	0,5%/peso acetato de NH ₄	2,5	9
60	7,99	0,1%/peso acetato de K	1	1
60	7,47	0,5%/peso formato de K	2,8	2,8
60	7	Sin tamponador (evoluciona a pH ácido)	7,5	7,5
60	6,32	0,5%/peso acetato de NH ₄	0,8	1,2
60	7	Sin tamponador (*) (evaluciona a pH ácido)	3	3

(*) en lugar de cloruro de erucil éster metilen dimetil etil amonio, se usó 0,5%/peso de un surfactante fragmentable equivalente con un grupo de cola hidrofóbico saturado que comprendía 22 átomos de carbono.

Al variar el pH inicial del fluido usando simples aditivos tamponadores, es posible demorar el proceso de ruptura de gel de 1 a 24 horas. Se logra una mayor demora cuando se usan condiciones más ácidas. Una condición casi neutra o medianamente alcalina es apropiada para tratamientos de baja temperatura entre 25 y 45°C. Una condición casi neutra o medianamente ácida es apropiada para un rango de temperaturas más altas entre 45 y 60°C.

En la Figura 10 se traza la viscosidad de geles acuosos que comprenden 2%/peso de un fluido (surfactante catiónico) que comprende 60,5 de cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxi-etil)-N-metil amonio, isopropanol y etilenglicol, 4%/peso de KCl y 0,5 %/peso de cloruro de crucil éster metilén dimetil etil amonio como una función de la tasa de cizallamiento, para diferentes tiempos, a 60°C. En una fase inicial de 0 a 70 minutos, la ruptura parcial del cloruro de crucil éster metilén dimetil etil amonio resulta en un aumento en la viscosidad de bajo cizallamiento del gel. Durante este periodo, el alcohol crucílico parece que actúa como un surfactante que modifica la estructura de micelas de forma que aumenta la intensidad del gel. A esta fase inicial le sigue una reducción progresiva, tanto en la viscosidad de cizallamiento alto y bajo hasta el punto que el fluido completamente degradado tiene una viscosidad casi Newtoniana de alrededor 8 cP.

Ejemplo 4

Fluido viscoelástico acuoso en el cual el segundo surfactante es AMMONYX GA-90™

En la Figura 11 se traza la viscosidad de geles acuosos que comprenden 4%/peso de un fluido (surfactante catiónico) que comprende 60,5%/peso de cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxi-etil)-N-metil amonio, isopropanol y etilenglicol, 4%/peso de KCl y 0 o 0,1%/peso de AMMONYX GA-90™ bajo un cizallamiento de 1 o 100 s⁻¹, como una función de temperatura y a un pH igual a 6,3. AMMONYX GA-90™ es razonablemente compatible con el gel. En presencia de 0,1%/peso de AMMONYX GA-90™, el gel tiene una viscosidad más baja en el rango de temperatura hasta de 160°F (71°C), pero una mayor viscosidad en temperaturas entre 176-194°F (80-90°C). Sin embargo, a temperaturas altas, AMMONYX GA-90™ se descompone al ión de tri(hidroxi-etil)metilamonio más hidrofílico y ácido palmítico. Al mismo tiempo, el pH del fluido evoluciona de 6,3 a cerca de 3 y, en esta condición ácida, el ácido palmítico es una especie hidrofóbica que rompe eficientemente el gel.

En la Figura 12 se traza la viscosidad del gel anterior que comprende 0,1%/peso de AMMONYX GA-90™ como una función de tiempo, cuando la formulación está reposada a 60°-70°C. Se observa que el tiempo a una viscosidad <1000 cP (a 1 s⁻¹) disminuye de 15 a 5 horas cuando la temperatura aumenta de 60° a 70°C.

Ejemplo 5

Fluido viscoelástico acuoso en el cual el primer surfactante es un ácido oleico dimérico

En la Figura 13 se traza la viscosidad de fluidos acuosos que comprenden 4%/peso de ácido oleico dimérico, 6%/peso de KCl y 0, 0,05, 0,1, 0,2 o 0,5%/peso de alcohol oleílico, a 60°C y para un pH igual a 13. El código del ácido oleico dimérico usado en el presente ejemplo y en el ejemplo 6 de Unichema International, Bebington, Wirral, Merseyside, Reino Unido es el U1009. A un pH alto, este ácido dimérico es convertido en aniones de carboxilato. En la Figura 13, parece que mayores concentraciones de alcohol oleílico facilitan la ruptura del fluido. Sin embargo, comparando con los datos de la Figura 7, tal parece que el presente gel tiene una mayor tolerancia a la presencia del alcohol oleílico de modo que se requiere más de 0,5%/peso de alcohol oleílico para romper completamente dicho gel a 60°C

Se han hecho otros experimentos que demuestran que las propiedades viscoelásticas de geles basados en oleato de potasio, monómero, dímero o trímero, son altamente sensibles al pH del fluido. Típicamente, cuando el pH del fluido es menos de 11, el gel es débil y su viscosidad se pierde a un $\text{pH} \leq 10,5$. Este comportamiento presenta otra ruta en términos del diseño de un separador interno demorado que pueda degradarse lentamente para reducir el pH del fluido.

Ejemplo 6

Fluido viscoelástico acuoso en el cual el segundo surfactante es succinato de monooleil éster

En la Figura 14 se traza la baja viscosidad de cizallamiento de fluidos acuosos que comprenden 3,375%/peso de ácido oleico dimérico como una función de pH a 40, 60, 70 u 80°C. La viscosidad de los fluidos parece ser máxima a una concentración de cloruro determinada comprendida entre 0,9 y 1,2 molar.

En la Figura 15 se traza la viscosidad a pico de sal de un fluido que comprende 3,375%/peso de ácido oleico dimérico, 6%/peso de KCl como una función de temperatura, para un pH igual a 9,4 o 11,6, bajo una tasa de cizallamiento de 0,1 o 1 s^{-1} . Una reducción en el pH del fluido resulta en una reducción considerable en la intensidad del gel y en la viscosidad de geles optimizados con sal basados en ácido oleico dimérico.

En la Figura 16 se traza la viscosidad de fluidos acuosos que comprenden 4%/peso de ácido oleico dimérico, 6%/peso de KCl y 0,5%/peso de succinato de oleil éster como una función de tasa de cizallamiento, a 0, 45, 145 o 190 horas, para un pH inicial de 11,5 y a 60°C. La reología de la formulación evoluciona de un gel viscoelástico con viscosidad de

cizallamiento baja entre 4800 y 4600 cP y una viscosidad de cizallamiento alta entre 588 cP a una solución de baja viscosidad con una viscosidad casi Newtoniana de alrededor 20 cP.

Cuando se usa como un separador demorado interno para un sistema de surfactante viscoelástico de oleato, tanto la liberación de alcohol oleílico como la reducción concomitante en el pH del fluido sirven para romper el gel de oleato. La eficiencia con la cual el separador del succinato de monooleilil puede reducir el pH del gel de oleato depende de su concentración inicial y del pH inicial de la formulación. Cuando se agrega a una concentración inicial de 0,5%/peso, el surfactante fragmentable puede reducir el pH de un típico fluido de oleato de 11,5 a 9,2. Si el pH inicial es mayor de 12 y así, si la concentración inicial del hidróxido es similar o mayor que la concentración inicial del succinato de monooleilo, entonces el gel se rompe demasiado rápido para la aplicación. Esta rápida degradación del gel puede ser casi instantánea aún a temperatura de superficie ambiente. Por lo tanto, según la invención, la condición del pH inicial es controlada de manera ventajosa.

Ejemplo 7

Fluido viscoelástico acuoso en el cual los segundos surfactantes son sulfosuccinatos o sulfoacetatos

La Figura 17 compara la viscosidad de fluidos acuosos que comprenden 2%/peso de ácido monooleico, 4%/peso de KCl y dichos fluidos comprenden además 0,2%/peso de surfactante fragmentable activo agregado en forma de STEPAN-MILD LSB™ o STEPAN-MILD SL3™, como una función de tasa de cizallamiento, a 50°C. A un pH alto, el ácido monooleico es convertido en monooleato. Los surfactantes fragmentables contenidos en STEPAN-MILD LSB™ y STEPAN-MILD SL3™ parecen ser compatibles con el gel surfactante viscoelástico del ácido oleico dimérico. Sin embargo, la compatibilidad de STEPAN-MILD LSB™ que contiene tanto el surfactante de sulfosuccinato como el surfactante de sulfoacetato, es mayor que la compatibilidad de STEPAN-MILD SL3™ que contiene sólo el surfactante de sulfosuccinato. También, ambos surfactantes inducen una reducción considerable en la viscosidad de cizallamiento baja y alta del fluido acuoso.

La Figura 18 compara la viscosidad de fluidos acuosos que comprenden 2%/peso de ácido monooleico, 4%/peso de KCL y 0,2%/peso de surfactante fragmentable activo agregado como STEPAN-MILD LSB™ como una función de tasa de cizallamiento, por varias veces cuando el fluido está reposado a una temperatura constante de 50°C. El pH inicial es 11,7 y el pH final a 7,5 horas es de 9,7. Una reducción sistemática en la viscosidad de la tasa de cizallamiento baja y alta se observa durante el periodo de reposo de 7,5 horas.

Luego de 7,5 horas, el gel se ha degradado a un fluido con una viscosidad casi Newtoniana de aproximadamente 20 cP.

En la Figura 19 se traza la viscosidad de fluidos acuosos que comprenden 2%/peso de ácido monooleico, 4%/peso de KCl y 0,1, 0,2 o 0,5%/peso de surfactante fragmentable activo STEPAN-MILD LSB™ como una función de tiempo, a 50°C. La dosificación del separador del surfactante fragmentable afecta la tasa a la cual se degrada la viscosidad de cizallamiento baja del gel. Los datos indican que el rango de la cinética de degradación del gel es apropiada para la aplicación y para una condición de pH inicial determinada, se puede usar la dosificación del separador para controlar la tasa.

La Figura 20 ilustra una forma más simple de describir la relación entre la dosificación del separador y la tasa de ruptura del gel, donde el eje-x es la concentración del surfactante activo agregado como STEPAN-MILD LSB™ y el eje-y es $1/t$, donde t es el tiempo requerido para que el gel pierda el 90% de su viscosidad original a $1s^{-1}$. La relación lineal que muestra la Figura 20 es válida para la temperatura de reposo constante de 50°C.

En la Figura 21 se traza la viscosidad a una tasa de cizallamiento de $100s^{-1}$ de un gel que comprende 2%/peso de ácido monooleico, 4%/peso de KCl y 0,5%/peso o 0,2%/peso de STEPAN-MILD LSB™ activo, como una función de tiempo, para las siguientes temperaturas: 50, 60, 70°C. A 50°C, el gel que contiene 0,5%/peso de STEPAN-MILD LSB™ se rompe en aproximadamente 3 horas. A 60°C, el gel se rompe en aproximadamente 1,5 hora y a 70°C, se rompe en aproximadamente 1 hora.

La Figura 22 compara el desempeño del separador demorado de STEPAN-MILD LSB™ y STEPAN-MILD LS3™. La comparación se hace a una concentración constante del surfactante activo de 0,5%/peso usando la misma formulación de gel y pH inicial reposado a 50°C. La viscosidad inicial del sistema con STEPAN LS3™ es considerablemente más baja que la del sistema con STEPAN LSB™. El fluido que comprende STEPAN-MILD LSB™ puede degradarse más rápido que el fluido que comprende STEPAN-MILD LS3™. Los datos también sugieren que se puede dar un sistema de separador fragmentable más eficiente para ácido monooleico por el uso de un producto que contenga únicamente sulfoacetato laurílico.

REIVINDICACIONES

1. Un fluido viscoelástico acuoso para uso en la recuperación de hidrocarburos, que comprende:

un primer surfactante, siendo viscoelástico dicho surfactante;

un segundo surfactante, siendo dicho surfactante capaz de descomponerse en condiciones pozo abajo para liberar un compuesto; y dicho compuesto pudiendo reducir la viscosidad del fluido viscoelástico acuoso.

2. El fluido de la reivindicación 1, en el cual el primer surfactante tiene la siguiente fórmula:



donde R es la cola hidrofóbica del surfactante, el cual es una cadena de hidrocarburos total o parcialmente saturada, lineal o ramificada, de al menos 18 átomos de carbono y Z es el grupo delantero del surfactante el cual puede ser $NR_1R_2R_3+$, $-SO_3^-$, $-COO^-$ o, en el caso en que el surfactante sea zwitteriónico, $-N+(R_1R_2R_3)-COO^-$, donde R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno o una cadena alifática total o parcialmente saturada, lineal o ramificada de al menos un átomo de carbono, que comprende posiblemente un grupo terminal.

3. El fluido de la reivindicación 1, en el cual el primer surfactante es fragmentable.
4. El fluido de la reivindicación 1, en el cual el primer surfactante viscoelástico es cloruro de N-erucil-N,N-bis(2-hidroxietil)-N-metil amonio.
5. El fluido de la reivindicación 1, en el cual el primer surfactante es un carboxilato mono- di, u oligomérico.
6. El fluido de la reivindicación 5, en el cual el primer surfactante es oleato.
7. El fluido de la reivindicación 1, en el cual el segundo surfactante es un surfactante viscoelástico.
8. El fluido de la reivindicación 1, en el cual el segundo surfactante tiene la siguiente fórmula:



donde R es la cola hidrofóbica del surfactante, el cual es una cadena de hidrocarburos total o parcialmente saturada, lineal o ramificada de al menos 18 átomos de carbono, X es el grupo fragmentable o degradable del surfactante el cual es un enlace de acetal, amida, éter o éster, Y es un grupo espaciador el cual es constituido por una cadena corta saturada o parcialmente saturada de hidrocarburos de n átomos de carbono, donde n es al menos igual a 1, preferiblemente 2, y cuando n es ≥ 3 , puede ser una cadena de alquilo, recta o ramificada, y Z es el grupo delantero hidrofílico del surfactante el cual puede ser $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3^+$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ o, en el caso en que el surfactante sea zwitteriónico, $-\text{N}^+(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)-\text{COO}^-$, donde R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno o una cadena alifática total o parcialmente saturada, lineal o ramificada de al menos un átomo de carbono, que comprende posiblemente un grupo terminal.

9. El fluido de la reivindicación 8, en el cual el segundo surfactante es un carboxilato de éster, un sulfonato de éster, un ésterquat, un carboxilato de amida inversa, un carboxilato de amida delantera, un sulfonato de amida inversa, un sulfonato de amida delantera, una amida quat inversa o una amida quat delantera.

10. El fluido de la reivindicación 9, en el cual el segundo surfactante es un éster o diésterquat.

11. El fluido de la reivindicación 10, en el cual el ésterquat es un éster de betaina.

12. El fluido de la reivindicación 10, en el cual el ésterquat es di(palmitoiletil) hidroxietilmetilamonio o erucil éster metilco dimetil etil amonio.

13. El fluido de la reivindicación 9, en el cual el segundo surfactante es succinato de monooleil éster.

14. El fluido de la reivindicación 9, en el cual el segundo surfactante es un surfactante de sulfosuccinato o un surfactante de sulfosuccinato.

15. El fluido de la reivindicación 14, en el cual el segundo surfactante es laureth sulfosuccinato disódico o laureth sulfosuccinato sódico.

16. El fluido de la reivindicación 1, en el cual el compuesto es un alcohol, una amina o un ácido carboxílico.

17. El fluido de la reivindicación 16, en el cual el alcohol, la amina o el ácido carboxílico comprende una cadena de alquilo de al menos 3 átomos de carbono.

18. El fluido de la reivindicación 16, en el cual el alcohol, la amina o el ácido carboxílico son alcohol de cadena larga, amina o ácido carboxílico que comprende de 8 a 18 átomos de carbono o más.

19. El fluido de la reivindicación 16 en el cual el alcohol es alcohol oleílico.

20. Un método para usar en la recuperación de hidrocarburos que comprende los siguientes pasos:

proyectar un fluido viscoelástico acuoso que comprenda un primer surfactante, siendo viscoelástico dicho primer surfactante, y un segundo surfactante capaz de descomponerse en condiciones pozo abajo;

dejar que dicho segundo surfactante se descomponga bajo condiciones pozo abajo para liberar un compuesto capaz de reducir la viscosidad del fluido viscoelástico acuoso; y

dejar que la viscosidad del fluido se reduzca pozo abajo.

21. El método de la reivindicación 20, en el cual el compuesto liberado reduce el pH del fluido viscoelástico; dicha reducción del pH facilita la reducción de la viscosidad de dicho fluido.

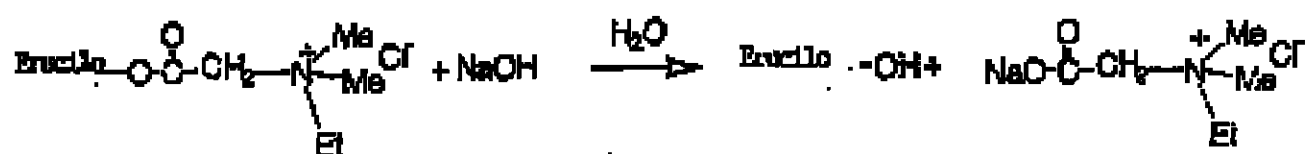


Fig. 1

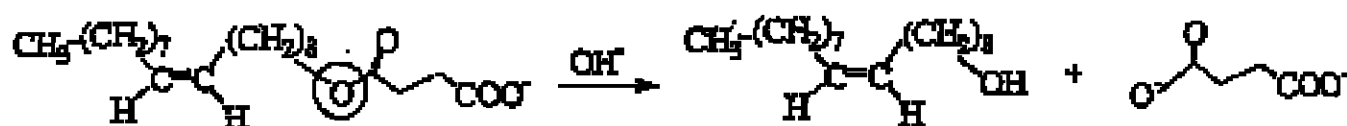


Fig. 2

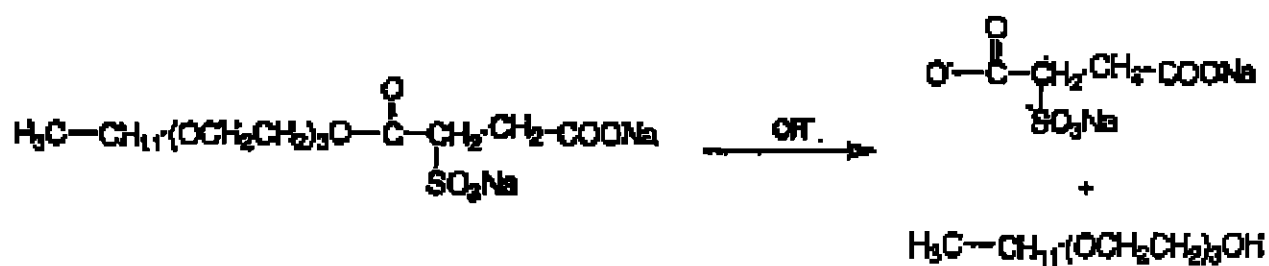


Fig. 3

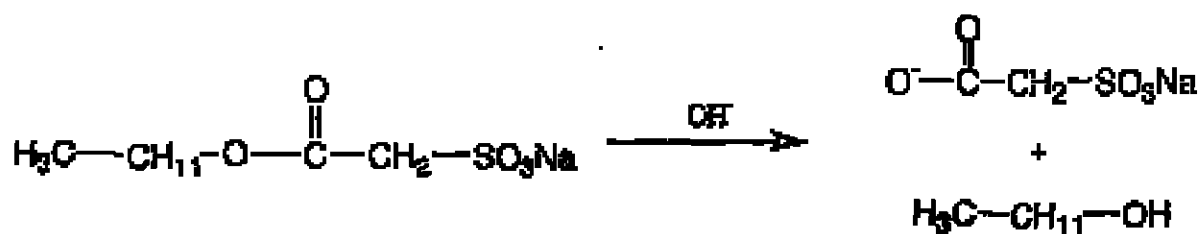


Fig. 4

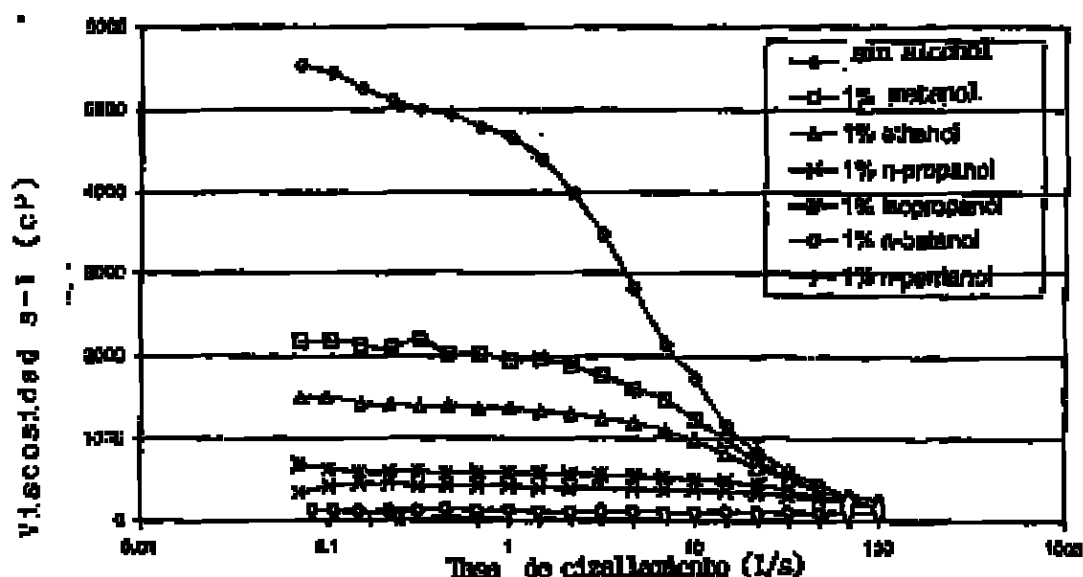


Fig. 5

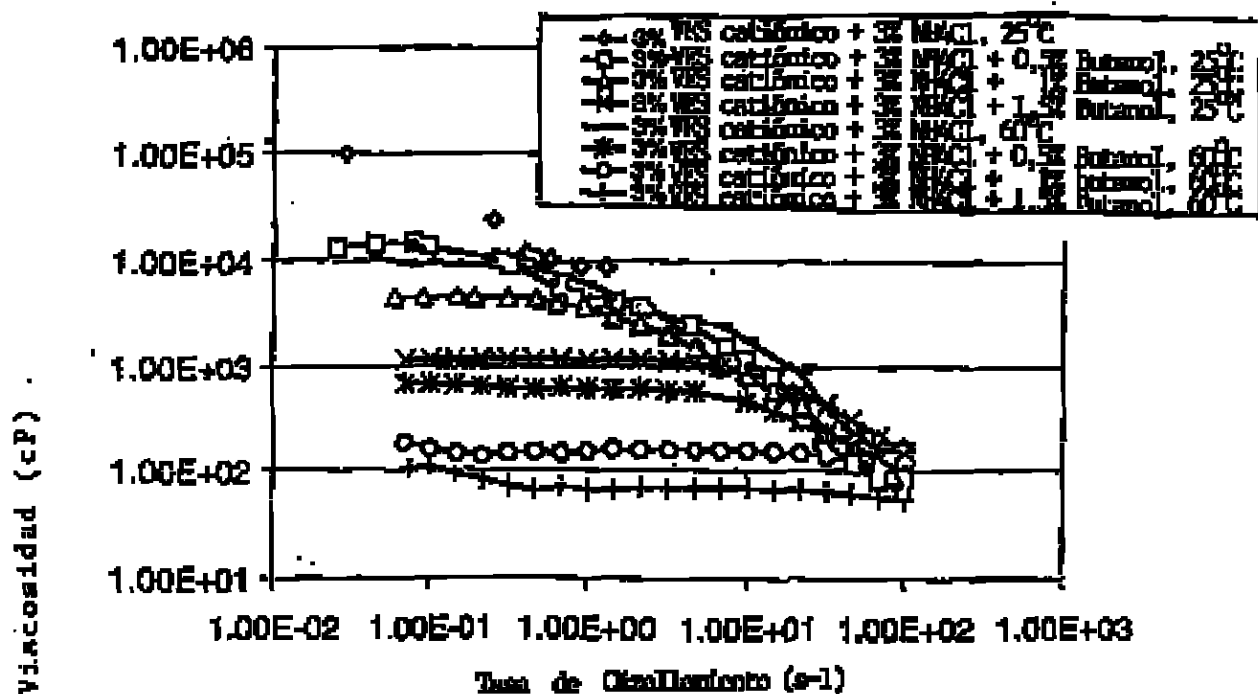


Fig. 6

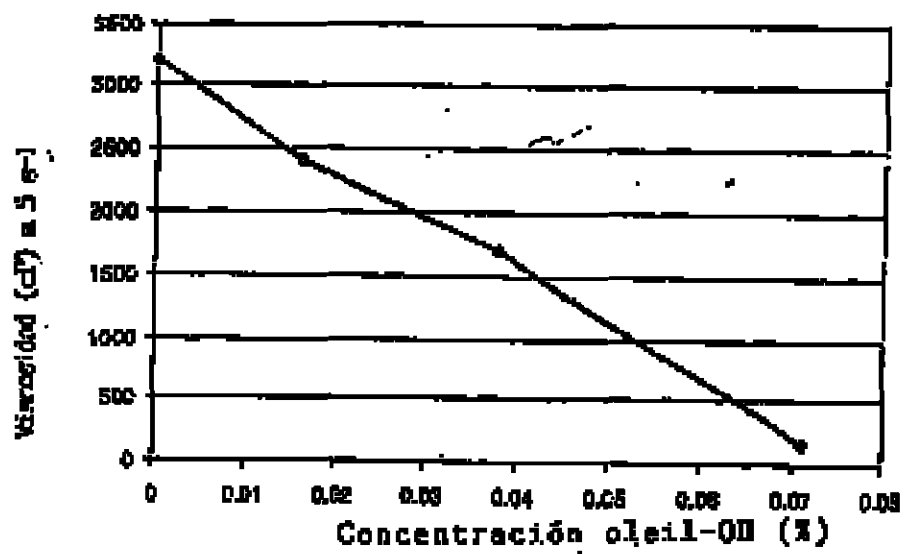


Fig. 7

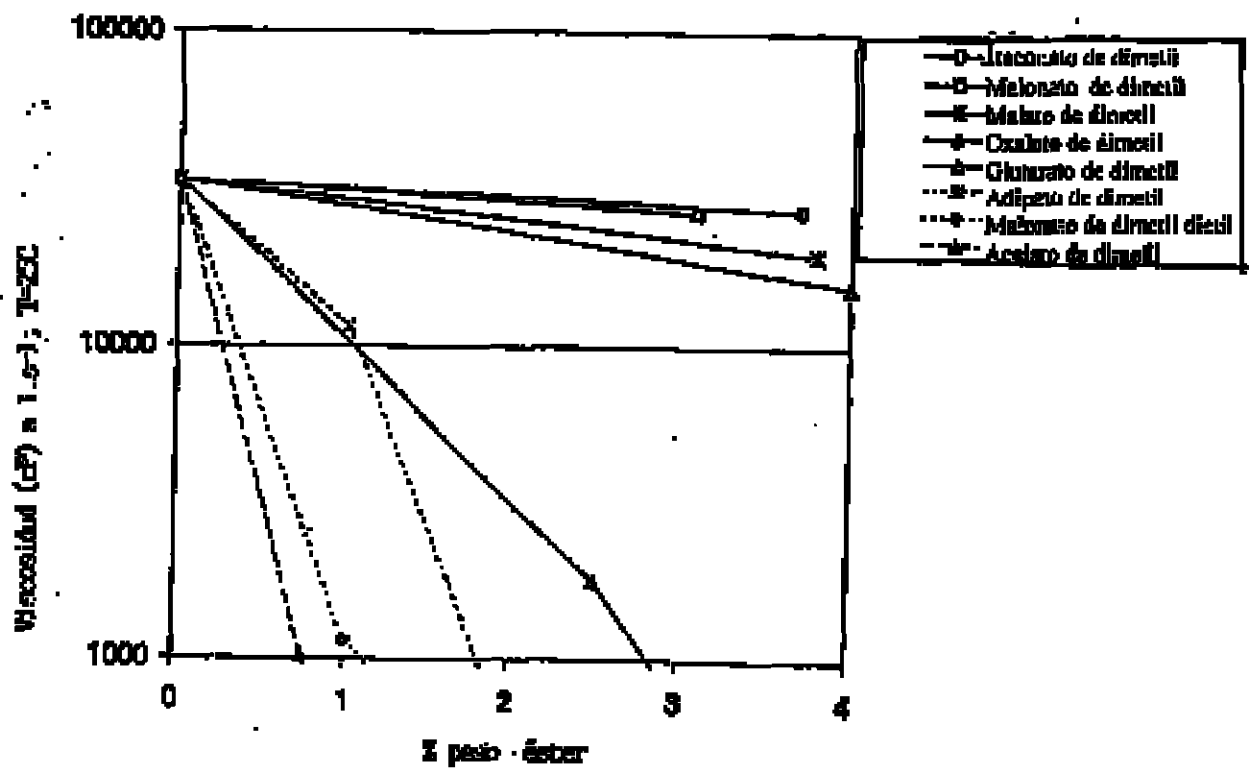
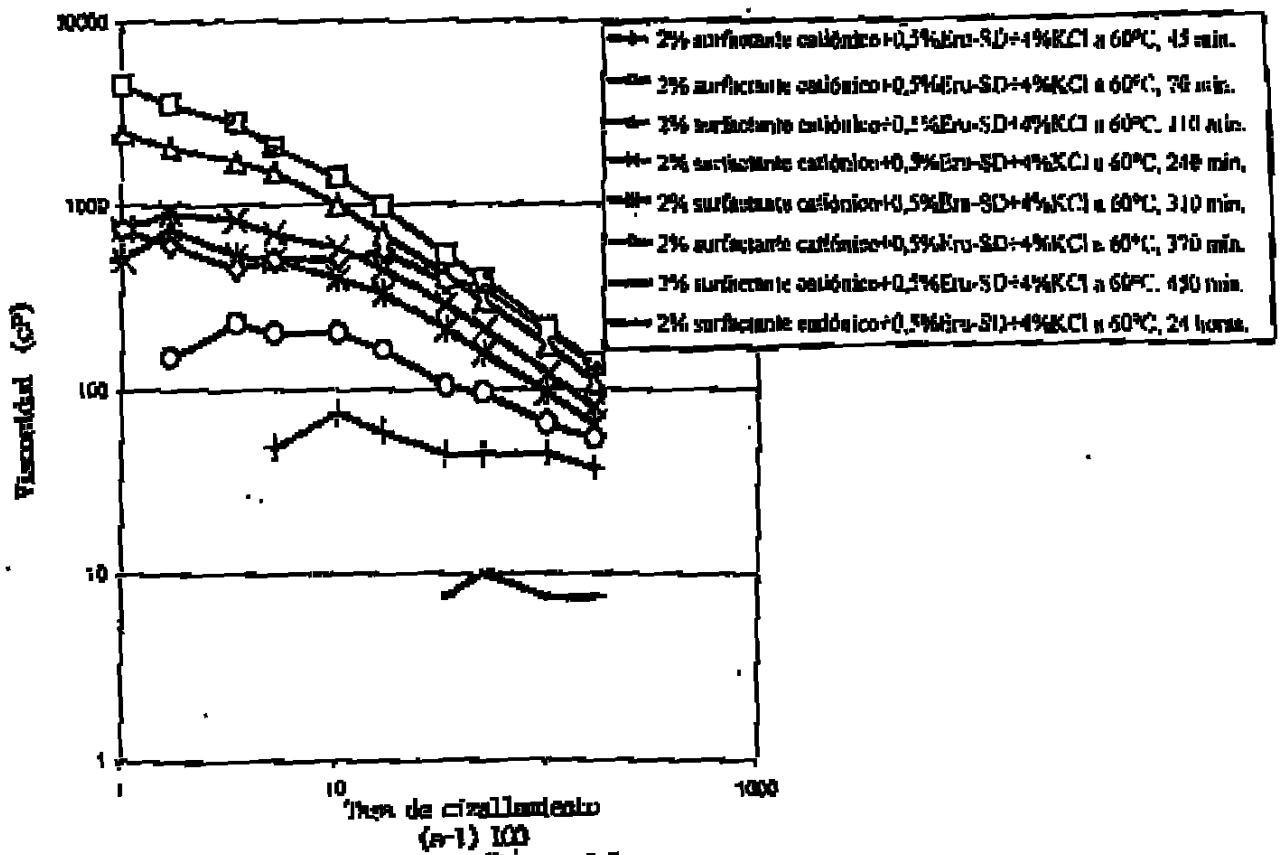
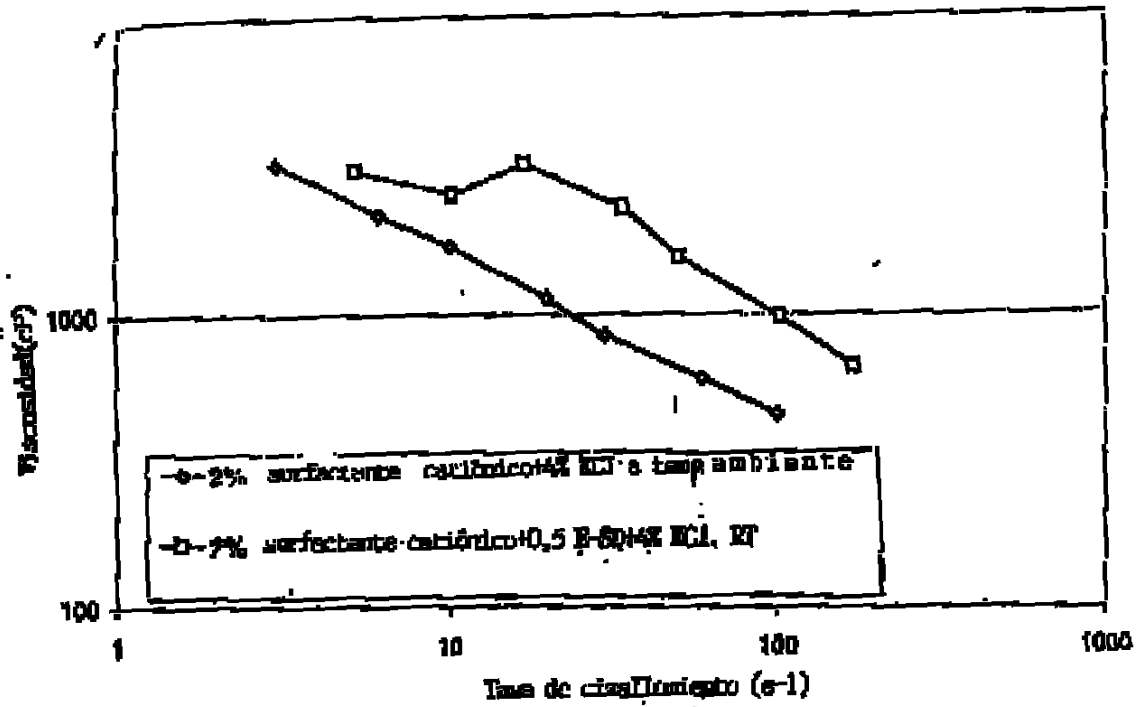


Fig. 8



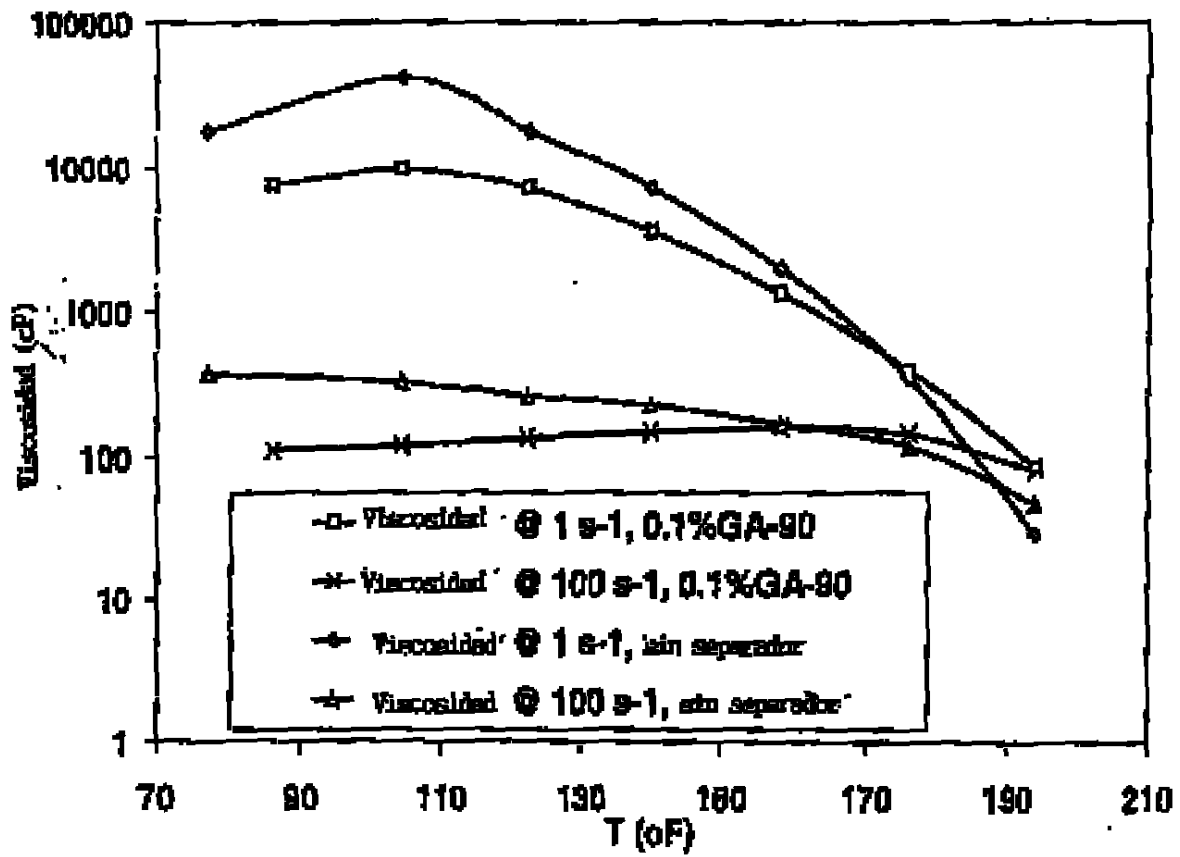


Fig. 11

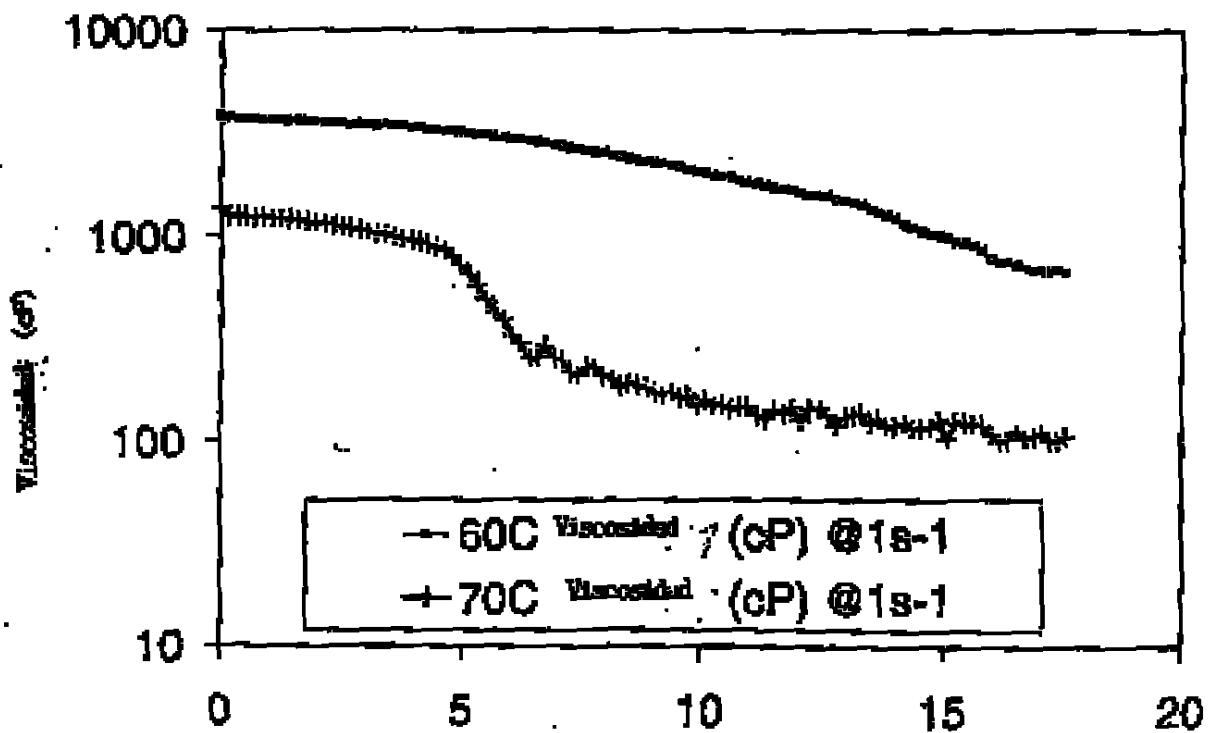


Fig. 12

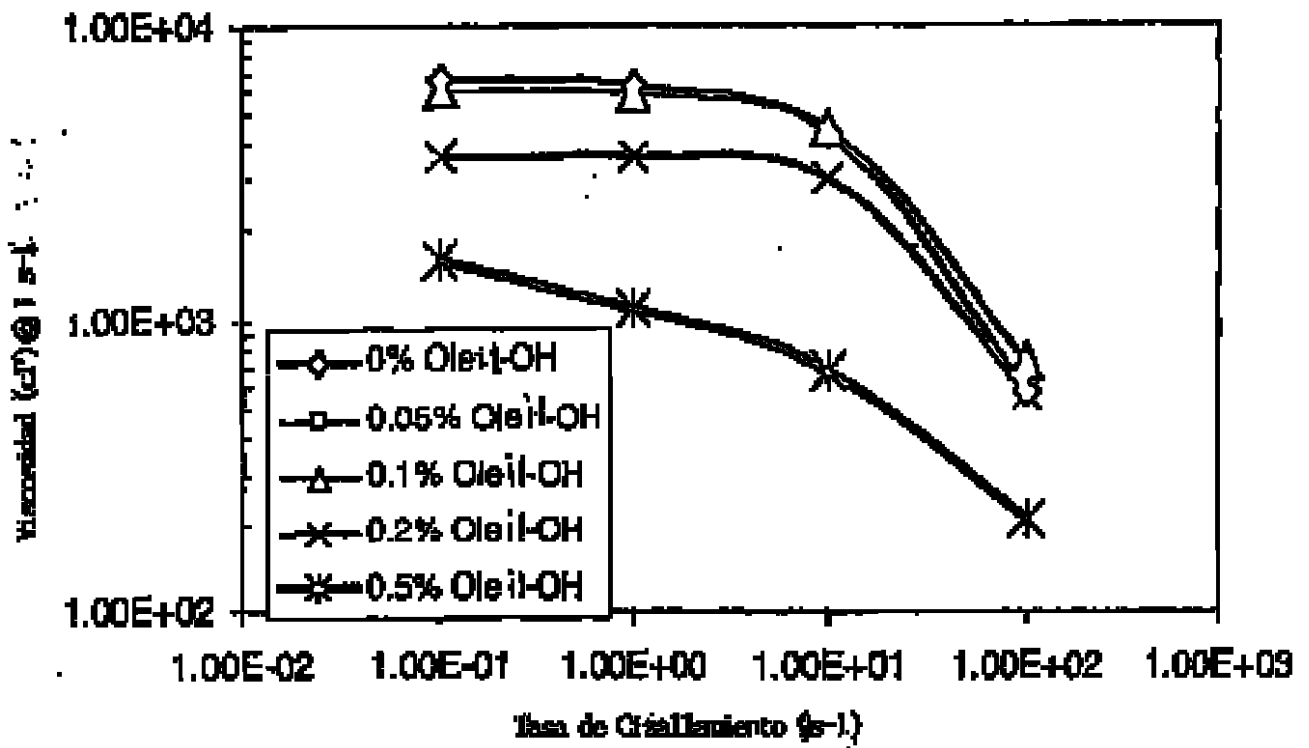


Fig. 13

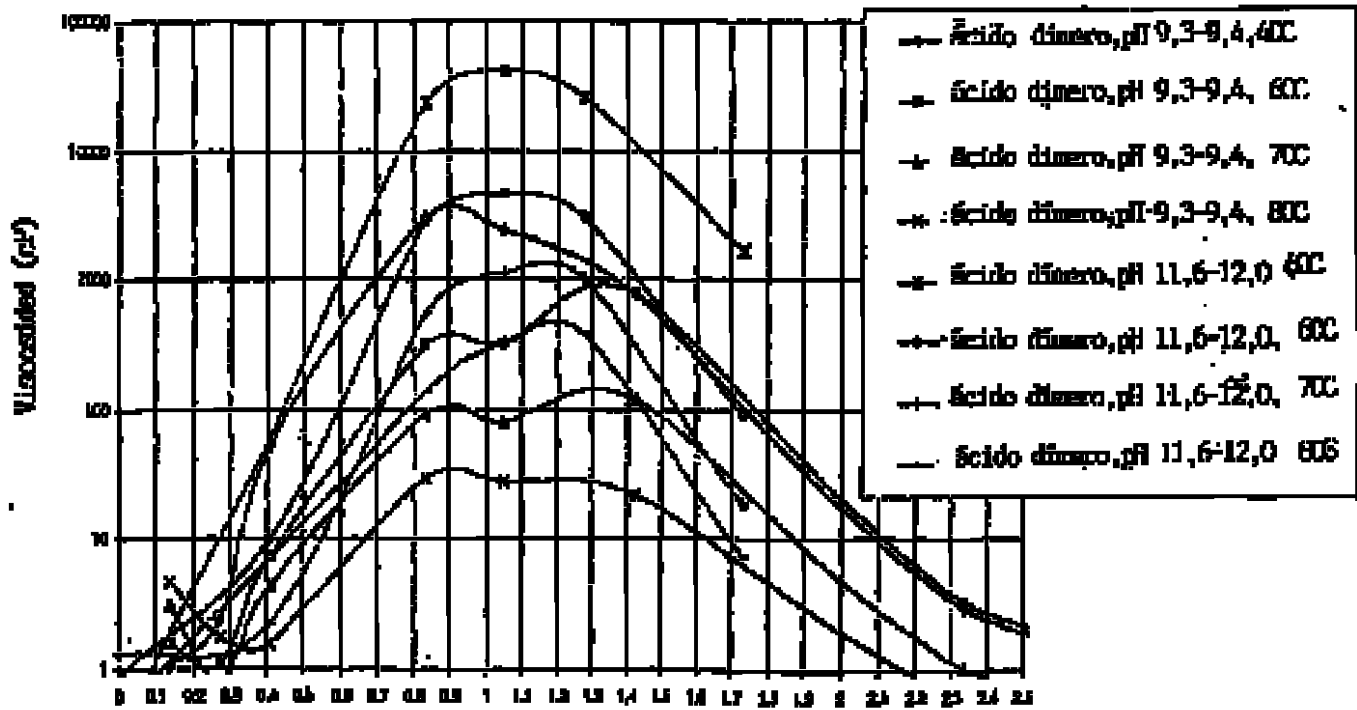
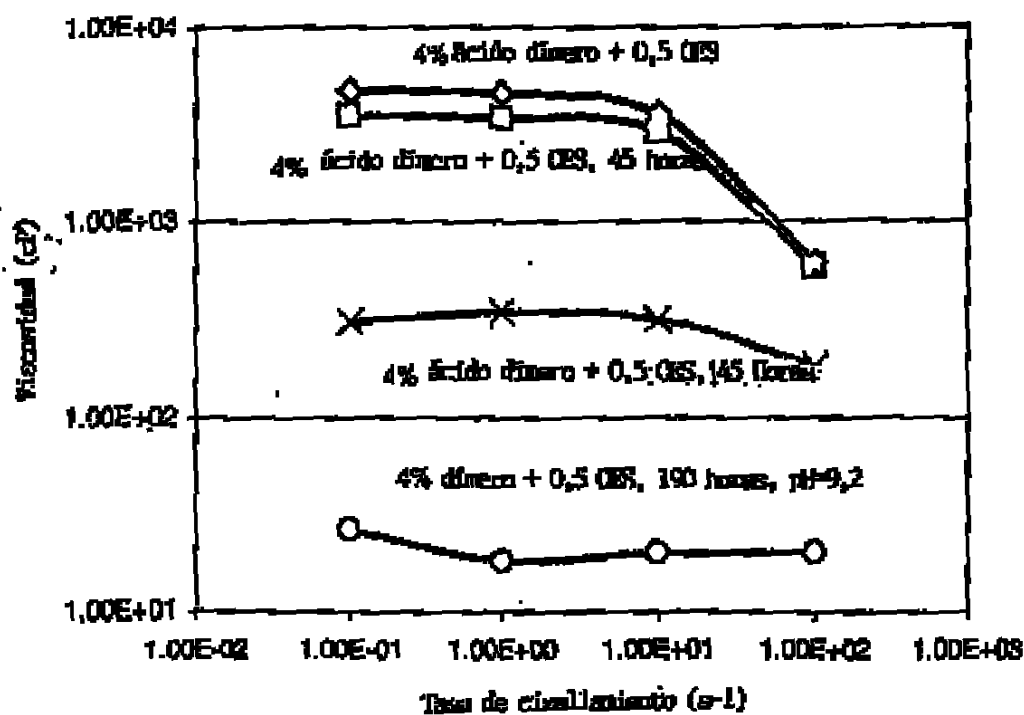
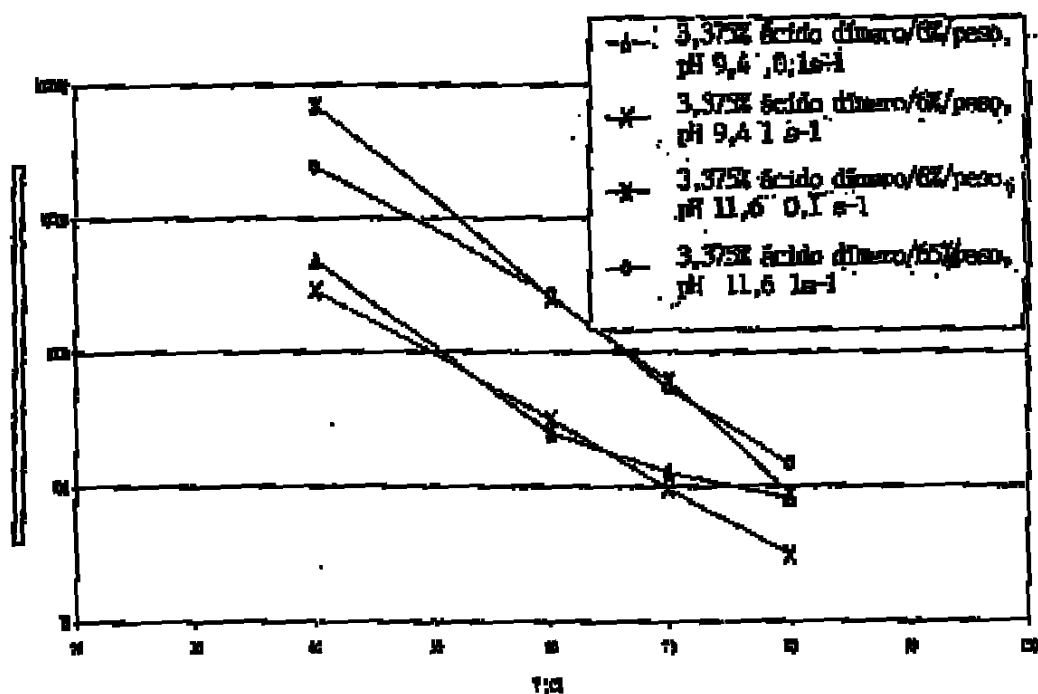


Fig. 14

27



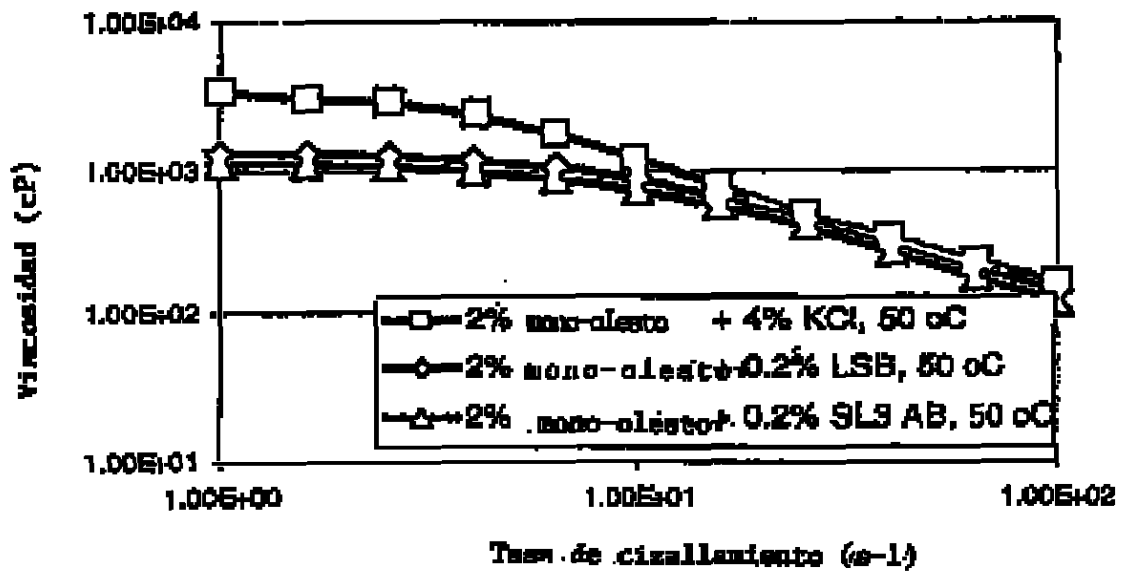


Fig. 17

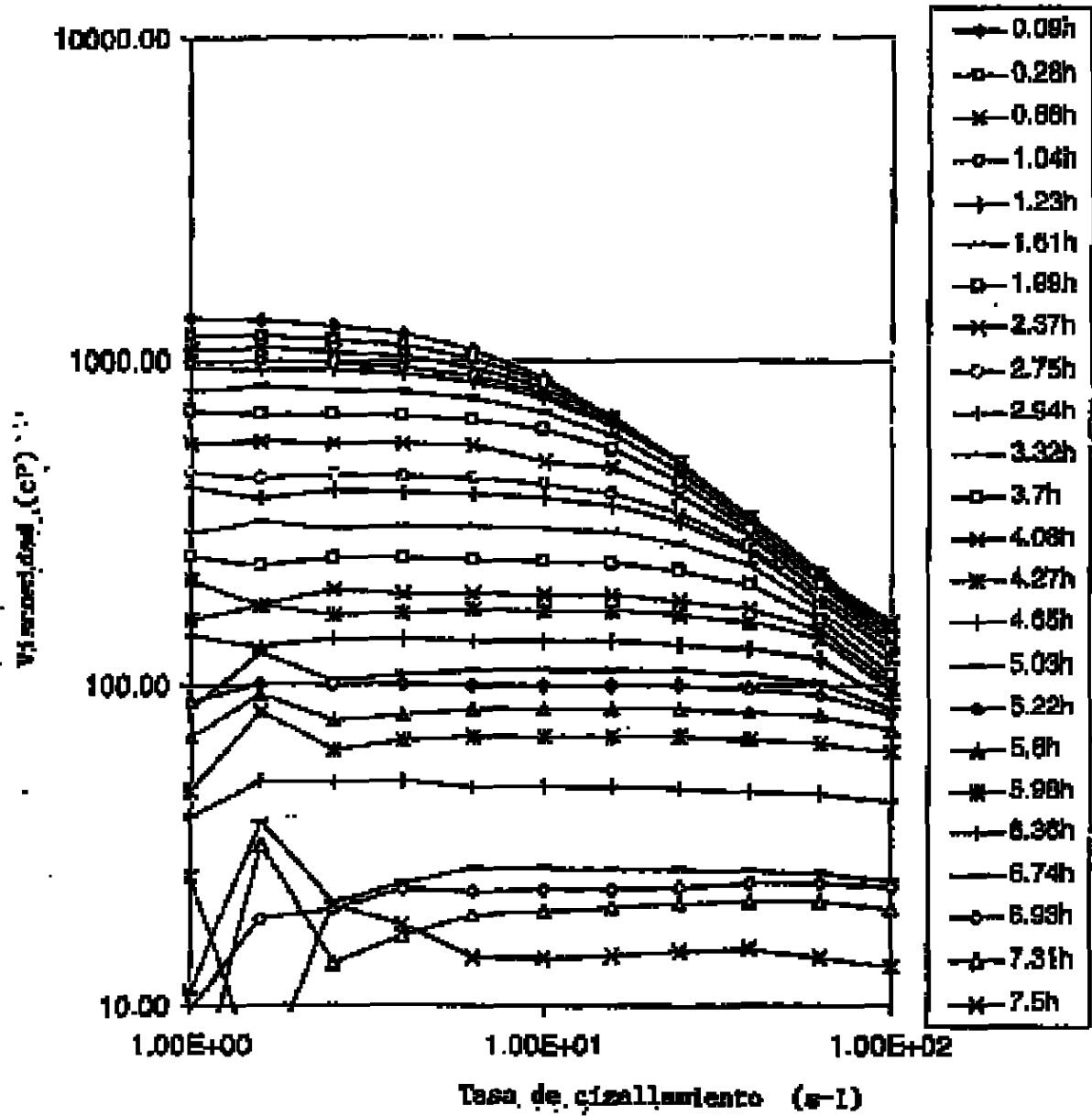


Fig. 18

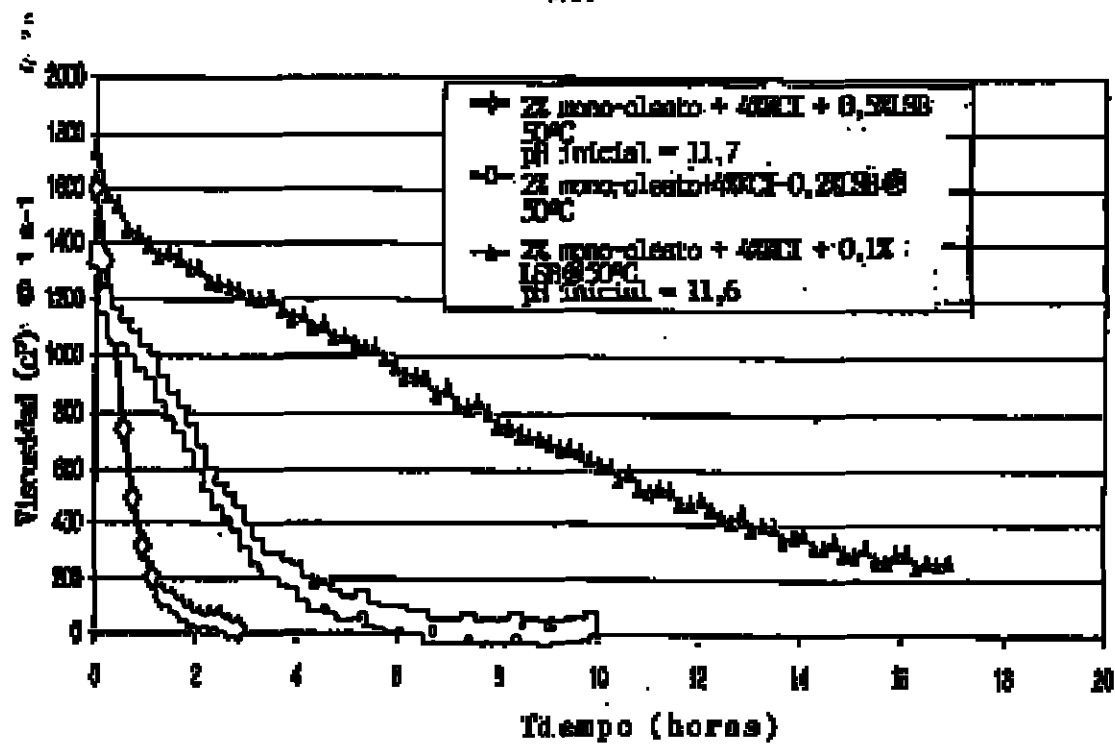


Fig. 19

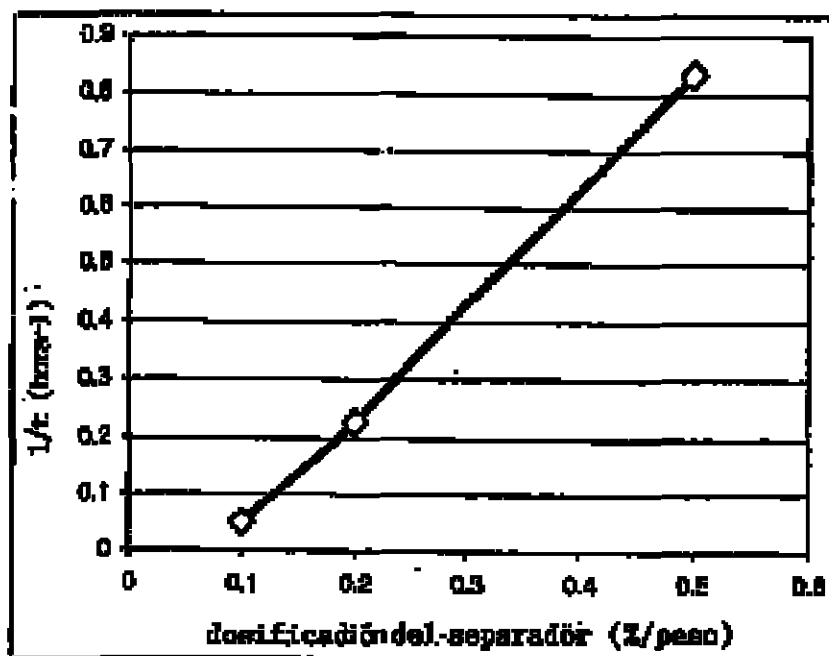


Fig. 20

35

9

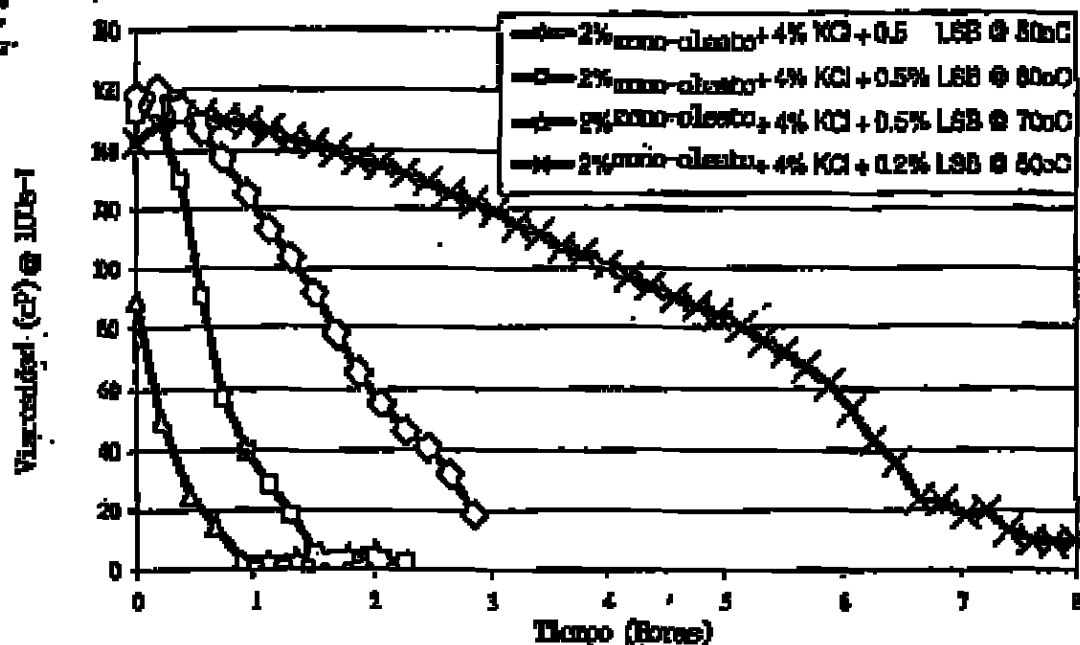


Fig. 21

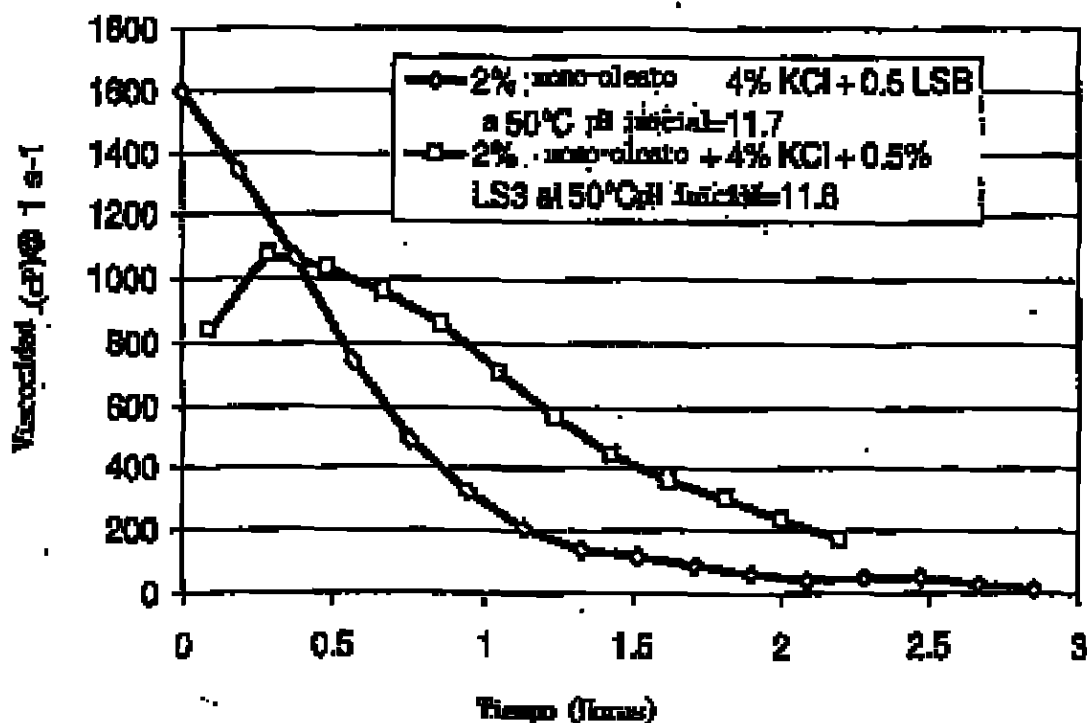


Fig. 22

2010 36, 37
extra publication
Jin Ma

38 36

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 03069557 00000000 Folios: 37
Fecha (AMD): 2003-08-13 15:35:37
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓		
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- 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 solcitante 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 02/064946 A1

(51) International Patent Classification: E21B 43/26,
B01F 17/00

(21) International Application Number: PCT/GB02/00589

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

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0103449.5 13 February 2001 (13.02.2001) GB

(71) Applicants (for all designated States except US): SOF-
ITECH N.V. [BE/BE]; Rue de Stalle 140, B-1180 Brus-
sels (BE). SCHLUMBERGER CANADA LIMITED
[CA/CA]; 525 - 3rd Avenue S.W., Calgary, Alberta T2P
0G4 (CA). SCHLUMBERGER HOLDINGS LIMITED

[—]; P.O. Box 71, Craigmuir Chambers, Road Twon,
Tortola (VG). SERVICES PETROLIERS SCHLUM-
BERGER [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

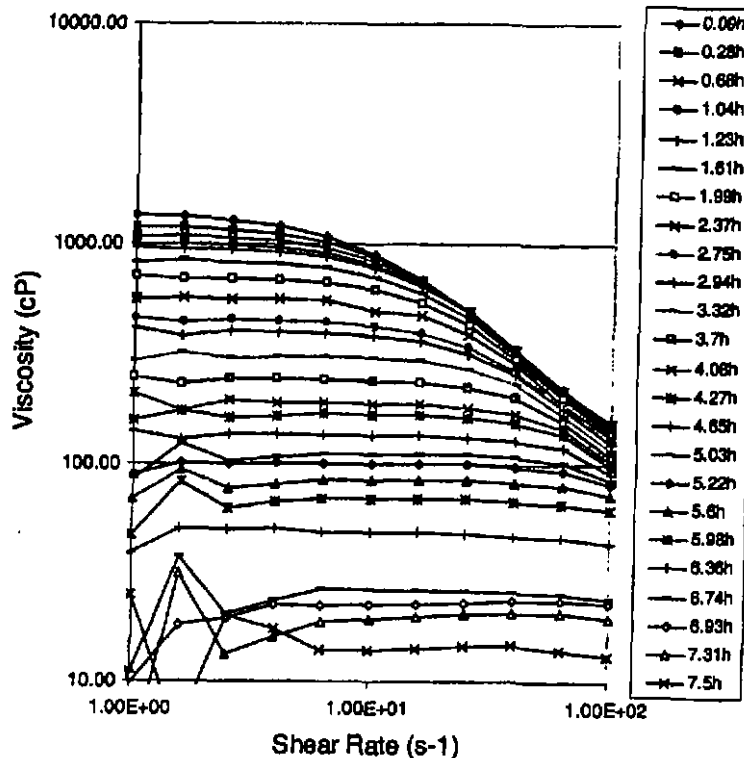
(75) Inventors/Applicants (for US only): ZHOU, Jian
[CN/US]; 15700 Lexington Blvd, #1203, Sugar Land TX
77478 (US). HUGUES, Trevor [GB/GB]; 5 St Margaret's
Square, Cambridge CB1 8AP (GB).

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

(81) Designated States (national): AR, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,

[Continued on next page]

(54) Title: AQUEOUS VISCOELASTIC FLUID



(57) Abstract: The invention concerns an aqueous viscoelastic fluid for use in the recovery of hydrocarbons. According to the invention this fluid comprises a first viscoelastic surfactant and a second surfactant able to decompose under downhole conditions to release a compound itself able to reduce the viscosity of the aqueous viscoelastic fluid.

WO 02/064946 A1

40 A
2)



CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, 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.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

(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,

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

h
nal Application No
PCT/GB 02/00589A. 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 77487 A (SCHLUMBERGER HOLDINGS; SOFITECH NV ; SCHLUMBERGER CA LTD (CA); SCHL) 18 October 2001 (2001-10-18) page 10, line 19 - line 24 page 11, line 20 - page 12, line 10 claims 1,5,8,10,11,14,16-19,22-24	1,4,16,, 20
A	US 5 551 516 A (NORMAN WILLIAM D ET AL) 3 September 1996 (1996-09-03) column 4, line 46 - column 8, line 45 column 9, line 35 - column 10, line 20; claims 1,3-5; examples 1,5,6 --/--	1,4,16, 20

☒ 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 claim(s) 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, such combination being obvious to a person skilled in the art
A 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.B. 5518 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Boulton, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/GB 02/00589A2
40

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 835 983 A (SOFITECH NV ; SCHLUMBERGER CIE DOWELL (FR)) 15 April 1998 (1998-04-15) page 7, line 8 - line 12 page 8, line 53 - page 9, line 53; examples 4, 6, 7, 8A, 11 ————	1, 4, 16, 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In
Application No
PCT/GB 02/00589

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0177487	A	18-10-2001	AU 6017801 A	23-10-2001
			WO 0177487 A2	18-10-2001
			US 2002004464 A1	10-01-2002
US 5551516	A	03-09-1996	NONE	
EP 0835983	A	15-04-1998	US 5964295 A	12-10-1999
			CA 2217659 A1	09-04-1998
			EP 0835983 A2	15-04-1998
			NO 974645 A	14-04-1998
			US 6306800 B1	23-10-2001
			US 2002023752 A1	28-02-2002
			US 5979557 A	09-11-1999

44
42

EXPEDIENTE 03-69557

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

SISTEMA DE REGISTRO

Fecha 23/09/2003

MANTENIMIENTO DE PROTOCOLOS

Numero : 16722

Fecha : 02/07/1996

Conferido: SOFITECH N.V.

Pais : BE BELGICA

Ciudad : 1 BRUSELAS

scncia	Codigo	Ctrl	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 GIBSON
Apoderado
SOFTTECH NV

Oficio N° **08163**

ASUNTO:	Radicación N°	03-69557
	Solicitud internacional	PCT/GB2002/00589
	Fecha inicio fase nacional	13/08/2003
	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:

- ☐ 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 enunciados. 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 _____.