

CAVELIER
ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 1
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

232
235
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-052807- -00011-0000

Fecha: 2009-08-26 15:57:05 Dep: 2020 NUECREACIONES
Tra: 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act: 444 RESPUESTA RQUE Folios: 27

Señora Jefe de la
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Trámite : 001
Evento : 002
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 05052807
Asunto : SOLICITUD DE PATENTE PARA: "SENSOR DE PH A FIBRA ÓPTICA"
Solicitante : PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
Clase : H01J 005/000
Fecha de solicitud : Mayo 31 de 2005

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al Oficio No. 4390 notificado por fijación en lista del 16 de Abril de 2009.

2. Mediante el Oficio No. 4390 se puso en conocimiento del solicitante el informe del examen de fondo que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Con memorial radicado el 14 de Julio de 2009 solicité plazo de treinta días para atender el oficio No. 4390. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

3. Claridad del capítulo reivindicatorio y descriptivo:

3.1 En primer lugar, queremos manifestar nuestro desacuerdo con las observaciones realizadas al capítulo reivindicatorio presentado en la última respuesta de la acción oficial No. 12713. Pues su Despacho establece que las nuevas reivindicaciones presentadas amplían la materia al ser presentadas en una forma diferente a la divulgada en la solicitud original. A este respecto, queremos poner de presente que no existe norma legal que impida redactar las reivindicaciones de una manera diferente a la usada en la descripción, mientras se mantenga el objeto de la invención, esto es, los mismos elementos, con las mismas funciones y características aunque se esté organizando la información de forma diferente. En efecto, lo que se encuentra prohibido por la Decisión 486 en materia de modificaciones a una solicitud de patente es que se amplíe la materia inicialmente revelada pero NO que se cambie la forma de redacción de las reivindicaciones manteniendo, como en el presente caso, la misma materia y por ende, el mismo alcance de la protección solicitada.

3.2 Sin embargo, con el fin de atender las observaciones realizadas en cuanto a la claridad del capítulo descriptivo y reivindicatorio y de conformidad con lo establecido en el artículo 34 de la Decisión 486, se presentan nuevos capítulos reivindicatorio y descriptivo como sustitutos de los anteriormente presentados, en los cuales se tuvieron en cuenta las objeciones realizadas por su Despacho:

3.2.1 La nueva reivindicación 1 define el producto por sus características estructurales y se encuentra sustentada por la descripción en la página 14.

3.2.2 Las nuevas reivindicaciones 2 y 3 describen características adicionales del producto que corresponden a las modalidades previas 200 y 300 (por favor ver las páginas 18 a 20).

3.2.3 Las nuevas reivindicaciones 4 a 7 corresponden a las restricciones de los discos de hidrogel y el rango correspondiente de pH.

4. NOVEDAD Y NIVEL INVENTIVO

Ese Despacho afirma que los documentos D1 (US2002/0041724), D2 (US2004/0022475) y D3 (US5015843) afectan la novedad y nivel inventivo de la presente invención, con lo cual estamos en desacuerdo pues la presente invención esta dirigida a un sensor que comprende un elemento sensible al pH ubicado en un conjunto de discos de hidrogel, el cual ofrece un área superficial alta conduciendo a niveles más altos y rápidos de la tasa de hidratación (superficie efectiva de hidratación) requerida para la sensibilidad del pH y tiempo de respuesta del inventivo sensor de pH.

Por su parte, el documento D1 enseña un detector a fibra óptica que es estructuralmente diferente al sensor de pH a fibra óptica que se presenta en la solicitud de mi representada. Por ejemplo, en el párrafo [0108] con relación a la figura 4, el elemento de percepción 8 se describe por estar en forma de un pistón en bloque sólido de un material reactivo montado en una carcasa cilíndrica 16. Además, en los párrafos [0030-0032] de D1 se describen elementos de percepción, un bloque de material sólido o semi-sólido, sometidos a un cambio volumétrico, y en el párrafo [0007] se puede ver que el alcance de D1 es un detector que incluye al menos un elemento de percepción (general), el cual lleva a cabo un cambio volumétrico en respuesta a los parámetros de presión del cuerpo, presión diferencial, radiación, flujo de fluido, temperatura y parámetros biológicos.

Por lo anterior, las diferencias del elemento de percepción 8 de D1 con respecto al sensor de la presente invención radican en que el elemento descrito en D1 es un pistón en bloque sólido y no un conjunto de discos de hidrogel sensible al pH como se presenta en el nuevo capítulo

reivindicatorio de la solicitud en referencia pues en cada una de las modalidades preferidas, el resorte o pistón (disco movable) trabaja como un transductor mecánico responsable de amplificar la sensibilidad del sensor de pH. Por lo tanto, el mecanismo descrito difiere totalmente del pistón que se encuentra descrito en el párrafo [0123] de D1, basado en la deformación longitudinal de la fibra, directamente.

En consecuencia, el documento D1 no contiene todas y cada una de las características reveladas en la presente invención y por lo tanto es novedosa en vista del documento D1.

Con respecto al documento D2, este enseña un biosensor que comprende una guía de onda y un recubrimiento situado sobre dicha guía; el recubrimiento tiene un índice de refracción que realiza la sensibilidad del biosensor a un parámetro físico o químico.

Como es bien conocido, una guía de onda es una estructura que guía ondas, tales como ondas electromagnéticas o de sonido. Los que se utilizan en las frecuencias ópticas suelen ser guías de ondas dieléctricas, estructuras en las cuales un material dieléctrico con alta permitividad, en consecuencia, con alto índice de refracción está rodeado por un material con baja permitividad. La estructura guía ondas ópticas por la reflexión total interna. La guía de ondas ópticas más común es la fibra óptica, aunque otros tipos de guía de ondas ópticas también pueden ser usadas, incluyendo fibra de cristal fotónico que guía ondas por medio de cualquier mecanismo diferente.

El párrafo [0020] de D2 dice que cualquier guía de onda conocida puede ser utilizada en la invención, incluyendo las guías de onda de fibra óptica y preferiblemente guías de onda de fibra óptica con un largo periodo dispuesto en ellas.

Por lo anterior, es claro que lo que se encuentra enseñado en D2 es completamente diferente del elemento de percepción de pH dispuesto en un conjunto de discos de hidrogel, en donde un cambio de volumen es suficiente para impartir una tensión en la red de Bragg, como reivindica la invención que se tramita en el expediente de la referencia.

Por último, el documento D3 describe sensores químicos para detectar la presencia de especies químicas en solución basados en la hinchazón del polímero que se determina indirectamente al medir la luz reflejada desde un reflector fijado de forma directa o indirecta al polímero. Para la construcción de los sensores, un gránulo de polímero es fijado en posición relativa a la carcasa. El volumen del elemento detector polimérico varía en respuesta a la cantidad de analito en la muestra, y se conecta mecánicamente al miembro reflector y al medio de transmisión de luz de tal forma que la posición del miembro reflectivo relativa al medio de transmisión de la luz depende del volumen del elemento detector.

235
238

Por lo tanto, en ninguna parte del documento D3 se menciona un elemento sensible al pH ubicado en un conjunto de discos de hidrogel tal y como se reivindica en la presente invención en donde a mayor contacto de área de los discos de hidrogel con la solución reduce el tiempo de respuesta del sensor de pH; discos con diferentes hidrogeles sensibles a diferentes rangos de pH pueden ser empaquetados sucesivamente en el mismo cuerpo del sensor.

Con lo anterior, es claro que ni D2 o D3 solos o combinados se pueden anticipar a las enseñanzas de la presente invención.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto y con la modificación realizada al capítulo reivindicatorio, las objeciones por novedad y nivel inventivo que hizo su Despacho quedan subsanadas, ya que al realizar una comparación elemento por elemento de la invención con las anterioridades citadas (D1, D2 y D3), se puede concluir que las mismas no contienen todas las características técnicas reivindicadas en la presente solicitud.

5. Conclusión:

Teniendo en cuenta las modificaciones efectuadas en el pliego reivindicatorio y en la descripción, se puede concluir que la presente invención sí cumple con el requisito de claridad establecido en los artículos 28 y 30 de la Decisión 486.

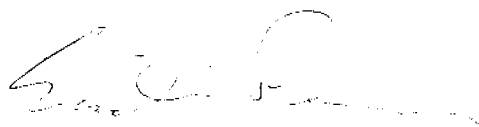
Por otro lado, gracias a los argumentos mencionados a favor de la novedad y nivel inventivo de la presente solicitud, queda claro que los documentos citados por su Despacho no son anterioridades validas para que se afecten dichos requisitos.

Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, respetuosamente solicito se continúe con su tramitación.

6. Anexos:

- Nuevo pliego reivindicatorio, conformado por siete (7) reivindicaciones.
- Nuevo capítulo descriptivo.
- Formulario para modificaciones.

Bogotá,
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1	SOLICITUD DE: ☐ Corrección de Error Material ☒ Modificación a una solicitud	
2 SOLICITANTE	Nombre: PETROLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Brasil. Dirección: República do Chile, nº 65, Río de Janeiro, Brasil Domicilio: Río de Janeiro, Brasil Teléfono: 546 09 70 Fax: 249 40 70 E-mail: clientes@cavelier.com	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 217 92 11 E-mail: cavelier@cavelier.com	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: <u>438.019</u> TP <u>31.929</u>
4	Número de expediente: <u>05.052.807</u>	
5	Descripción de la corrección o modificación solicitada: Presento nuevos capítulos descriptivo y reivindicatorio compuesto por 7 reivindicaciones con el fin de superar las objeciones hechas por Su Despacho a la presente solicitud de patente y pido respetuosamente que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas nuevas reivindicaciones presentadas.	
6	Comprobante de pago No. _____ Fecha: _____	
7	Anexos ☐ Comprobante de pago de la tasa por \$111.000, por concepto de modificaciones. ☐ Poderes, si fuere el caso ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.	
8	NOMBRE: EMILIO FERRERO	FIRMA: C.C. 438.019. de Usaquén T.P.A. 31.929

LMA

SENSOR DE PH A FIBRA ÓPTICA

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona con un sensor de pH a fibra óptica diseñado para medir el pH de soluciones acuosas, donde un transductor acopla mecánicamente una red Bragg a un hidrogel sensible al pH, más específicamente, a un sensor de pH donde el cambio del volumen hidrodinámico del hidrogel que resulta de un cambio en el pH en el medio origina una fuerza que se suficientemente grande para deformar la red Bragg, la
10 medición del pH se recupera a través de las técnicas usuales para medición de longitud de onda.

INFORMACIÓN ANTECEDENTE

15 Una Red Bragg de Fibra o FBG (Fiber Bragg Grating) es un componente óptico pasivo obtenido al imprimir una modulación local, longitudinal y periódica del índice de refracción del núcleo de la fibra óptica. En vista del cambio local del índice de refracción, cualquier luz que se propague a lo largo del núcleo de la fibra sufre la reflexión parcial en cada una de las capas de la red. Como una consecuencia de la periodicidad de la
20 modulación del índice, ocurre la interferencia constructiva de la luz reflejada para los vectores de la onda que cumplan con la condición Bragg $\lambda_B = 2n\Lambda$, donde λ_B es la longitud de onda en el pico del espectro de luz reflejada, o la longitud de onda Bragg, Λ es la periodicidad espacial de la red, y n es el índice de refracción del núcleo. Esto implica que una porción del espectro incidente no se transmite, por el contrario, se refleja por la red
25 Bragg.

En razón a que la longitud de onda reflejada por la red Bragg es una función de n y Λ , los cambios en la temperatura, ΔT , o en la deformación a la que se somete la red, $\Delta \epsilon$, originan cambios significativos en estos parámetros, esto conduce a cambios en la
30 longitud de onda Bragg que se pueden establecer como $\Delta \lambda = \lambda_B(\alpha \Delta T + \beta \Delta \epsilon)$.

Los sensores de la red Bragg se emplean para la medición de varios parámetros físicos y químicos. Los mecanismos empleados en la detección en la red Bragg se basan usualmente en la transferencia a la fibra de una deformación, cuyo origen puede ser una
35 estructura elástica tal como un resorte o un diafragma. El principio de operación de los sensores FBG consiste de monitorear los cambios en la longitud de onda Bragg, $\Delta \lambda$, y de correlacionarlos con los cambios en el valor de medición.

Se puede obtener una buena resolución de medición de acuerdo con el instrumento de medición de la longitud de onda. Si se emplea un sistema de medición de la longitud de onda que suministra una incertidumbre de ± 1 pm, la técnica FBG puede suministrar resoluciones tan altas como décimas de grados Celsius y pocos $\mu\text{m}/\text{m}$ para cambios de temperatura y deformación, respectivamente.

Los hidrogeles se hacen de una combinación de una cadena polimérica sólida reticulada y una solución acuosa vecina. Cuando quiera que se estimule por ejemplo por cambios en la temperatura, los campos eléctricos y magnéticos y el pH del medio, estos materiales pueden sufrir un cambio pronunciado y reversible en su volumen hidrodinámico. Los procesos responsables por los cambios del volumen hidrodinámico son dirigidos por las interacciones entre la red polimérica y la solución acuosa. En los geles sensibles al pH, la cantidad del cambio de volumen hidrodinámico se maneja por el equilibrio entre la fuerza de restablecimiento suministrada por las reticulaciones y la fuerza osmótica originada por la difusión de las especies iónicas. Se han predicho y observado experimentalmente valores altos del módulo de Young para varios hidrogeles, y se ha construido una variedad de accionadores químicos-mecánicos. A este respecto, ver los artículos de Brock, D., Lee, W. J., Segalman, D., Witkowski, M., "A Dynamic-Model of a Linear-Actuator Based on Polymer Hydrogel", Journal of Intelligent Material Systems and Structures 5, 764 (1994); Shahinpoor, M., "Micro-electro-mechanics of Ionic Polymer Gels as Electrically Controllable Artificial Muscles," Journal of Intelligent Material Systems and Structures 6, 307 (1995); Woojin Lee, "Polymer Gel Based Actuator: Dynamic model of gel for real time control," PhD Thesis, MIT (1996); y Kato, N., Takizawa, Y., Takahashi, F., "Magnetically Driven Chemomechanical Device with Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogel Containing Gamma- Fe_2O_3 ", Journal of Intelligent Material Systems and Structures 8, 588 (1997).

En los polímeros iónicos, la repulsión electroestática entre cargas similares puede incrementar considerablemente las fuerzas de hinchamiento. La cantidad de repulsión depende del número de cargas y de la concentración de los contra iones presentes en el polímero. El incremento en la concentración del contra ión origina un incremento del blindaje de la carga, lo cual resulta en la reducción de las fuerzas de repulsión. Este fenómeno también se puede prever como un efecto de la presión osmótica. La concentración de las cargas eléctricas dentro del polímero reticulado es mayor que en el disolvente. Por lo tanto, el disolvente ingresa al polímero en un intento por equilibrar la presión osmótica dentro y fuera del hidrogel.

Para información de los antecedentes sobre los hidrogeles sensibles al pH ver los artículos de S. K. De et al., "Equilibrium Swelling and Kinetics of pH-responsive Hydrogels:

Models, Experiments, and Simulations", Journal of Microelectromechanical Systems, 11, 544 (2002) and "A chemo-electro-mechanical mathematical model for simulation of pH sensitive hydrogels", Mechanics of Materials 36, 395 (2004); H. Li, T. Y. Ng, Y. K. Yew, K. Y. Lam, "Modeling and simulation of the swelling behavior of pH-stimulus-responsive hydrogels", Biomacromolecules 6, 109 (2005); Marra, S. P., Ramesh, K. T., Douglas, A. S., "Mechanical Characterization of Active Poly(vinyl alcohol)-Poly(acrylic acid) Gel", Materials Science and Engineering C 14, 25 (2001); Fei, J. Q., Gu, L. X., "PVA/PAA Thermo-crosslinking Hydrogel Fiber: Preparation and pH-sensitive Properties in Electrolyte Solution", European Polymer Journal 38, 1653 (2002); y Johnson", B., Niedermaier, D. J., Crone, W. C., Moorthy, J., Beebe, D. J., "Mechanical Properties of a pH Sensitive Hydrogel", Proceedings of the Annual Conference of the Society for Experimental Mechanics, Milwaukee, EUA, 2002; Marra, S. P., Ramesh, K. T., Douglas, A. S., "Mechanical Characterization of Active Poly(vinyl alcohol)-Poly(acrylic acid) Gel", Materials Science and Engineering C 14, 25 (2001).

La Patente U.S. No. 5,915,843 enseña un sensor químico que puede detectar la presencia de unas especies químicas en una solución con base en el hinchamiento de un polímero luego de la reacción con las especies químicas. El hinchamiento del polímero se determina de manera indirecta al medir la luz reflejada de un reflector directamente o indirectamente unido al polímero. De esta manera, un incremento o reducción en el tamaño del polímero cambia la distancia entre el reflector y una fuente de luz. Las mediciones de la intensidad de la luz reflejada por reflector indica la cantidad de hinchamiento o encogimiento del polímero en respuesta a las especies químicas. Sin embargo, esta patente U.S. no tiene por objeto medir el pH ni hace uso de una red Bragg de fibra como en la presente invención.

En procesos químicos el pH es el parámetro químico más ampliamente utilizado y suministra información sobre la concentración de los iones hidrógeno e hidroxilo en una solución acuosa. El pH mide la actividad iónica de los iones hidrógeno en solución. La concentración y la actividad iónica están relacionadas, y son iguales para las soluciones iónicas para las cuales la disolución se puede considerar como infinita.

Las mediciones de pH del estado de la técnica incluyen indicadores de pH que utilizan tintes, cuyo color es dependiente del pH y el electrodo para pH, cuyo principio de trabajo es la celda electro-química. Las técnicas no convencionales incluyen la ISFET (Transistor de Efecto de Campo Selectivo de Iones) y los sensores ópticos. En un sensor óptico, la medición del pH se lleva a cabo mediante la modulación de la intensidad de la luz a través de la absorción, reflexión o fluorescencia de los cromóforos sensibles al ión hidrógeno.

De otra parte, aún no se han resuelto ciertos inconvenientes en la detección de la corrosión metálica en equipos e instalaciones de difícil acceso en varios campos industriales.

5

Los sensores para evaluar la corrosión se basan normalmente en cuerpos de sacrificio o en el monitoreo de la reacción catódica que ocurre de manera concomitante con el proceso de oxidación y la reducción de la corrosión.

10

En la industria petrolera, la corrosión metálica puede originar la falla prematura de los equipos así como también de los escapes de petróleo, que conducen a riesgos de seguridad tanto humanos como ambientales y a operaciones de mantenimiento costosas. El conocimiento dinámico en tiempo real de las condiciones que generan la corrosión metálica puede ser una herramienta muy preciosa para la prevención y el control de sus consecuencias.

15

Muchas de las investigaciones sobre la corrosión metálica aplicada a la industria petrolera se enfocan en la determinación de la corrosividad del medio para la evaluación de las velocidades de corrosión del material. La velocidad de corrosión de la mayoría de los metales se afecta por el pH. En general, el efecto del pH sobre la velocidad de corrosión sigue tres estándares. De acuerdo con el primero de estos estándares aplicable a metales que son solubles en ácido, tal como el hierro, la velocidad de corrosión es bastante alta para un $\text{pH} < 4$, mientras que para $4 < \text{pH} < 10$, ésta depende de la concentración de los oxidantes. El segundo estándar aplica a metales tales como aluminio y zinc, cuya velocidad de corrosión es alta para un $\text{pH} < 4$ y un $\text{pH} > 8$. Finalmente, los metales nobles, tales como el oro y el platino, no se afectan por el pH.

20

25

Las correlaciones utilizadas para estimar el pH en los ambientes sub-superficiales, con base en las mediciones llevadas a cabo en la superficie, parecen ser bastante imprecisas. Un sensor que se podría instalar en el fondo de los pozos y en otros sitios del sistema de producción petrolero constituiría una herramienta útil para revisar las correlaciones y ayudaría a la selección de los materiales más adecuados que se van a utilizar en el equipo y las tuberías.

30

La posibilidad de monitorear, continua y permanentemente, los parámetros en el fondo del pozo tal como la temperatura (T), presión (P) y la velocidad de flujo en los pozos petroleros es el origen de lo que actualmente se denomina pozos inteligentes ó "smart wells".

35

24/200

Actualmente, se operan sensores para la presión, temperatura y velocidad de flujo en el fondo de los pozos con base en la técnica FBG. A este respecto ver los artículos A. D. Kersey, "Optical fiber sensors for permanent downwell monitoring applications in the oil and gas industry", IEICE Transactions on Electronics E83C, 400 (2000); y Ph. M. Nellen, P. Mauron, A. Frank, U. Sennhauser, K. Bohnert, P. Pequignot, P. Bodor, H. Brandle, "Reliability of fiber Bragg grating based sensors for downhole applications", Sensors Actuators A-Physical 103, 364 (2003).

Sin embargo, existen aún importantes variables en el fondo del pozo que se van a monitorear, una de estas es el pH. La medición del pH en tiempo real, junto con la presión, temperatura y velocidad de flujo, pueden suministrar un mejor entendimiento del proceso de corrosión y ser útiles para inferir la velocidad de corrosión en las plantas petroleras.

Así, es claro que la técnica necesita aún un sensor de pH a fibra óptica donde el cambio del volumen de un hidrogel sensible al pH se transita a una fibra óptica que contenga una red de Bragg, la variación de la deformación inducida cambia la longitud de onda de la red de Bragg, produciendo un sensor de pH, siendo tal sensor descrito y reivindicado en la presente solicitud.

RESUMEN DE LA INVENCION

De manera amplia, la presente invención se relaciona con un sensor de pH para medir el pH de soluciones acuosas con la ayuda de una fibra óptica, el sensor comprende una carcasa rígida que contiene un primer compartimiento donde se inserta un conjunto de discos hechos de un hidrogel sensible al pH y, separado de dicho primer compartimiento por cualquier dispositivo, un segundo compartimiento mecánicamente conectado al dicho primero y que tiene una fibra óptica que contiene una red de Bragg, dicho hidrogel sufre un cambio de volumen hiddrodinámico originado por el cambio del pH, la deformación inducida por dicho cambio de volumen se transmite a la red de Bragg de tal manera que se altera la longitud de onda de Bragg, dicha alteración se mide con la ayuda de cualquier técnica usual de medición de longitud de onda.

Así, la invención suministra un sensor de pH donde un transductor se acopla mecánicamente a una fibra óptica que contiene una red de Bragg a un hidrogel sensible al pH.

La invención también suministra un sensor de pH donde el cambio de volumen hidrodinámico del hidrogel sensible al pH origina un cambio en la deformación a la cual se somete el FBG, que se puede evaluar a través del cambio de la longitud de onda de Bragg.

La invención suministra también un sensor de pH que se va a colocar en un pozo, en los tubos y en los equipos de acceso difícil para medir el pH junto con otros sensores FBG utilizados para medir parámetros tales como la presión, temperatura y la velocidad de flujo en el fondo del pozo.

La invención suministra adicionalmente un sensor de pH que se va a colocar en un pozo, en tubos y en equipos de acceso difícil, las mediciones de pH obtenidas permiten la evaluación indirecta de la velocidad de corrosión.

La invención suministra además un sensor de pH donde el conjunto de discos de polímero contiene diferentes hidrogeles que son sensibles a diferentes rangos de pH, con el fin de barrer un amplio rango de valores de pH.

La invención suministra también un sensor de pH que se pueden colocar en serie con por lo menos un sensor más que contiene un hidrogel que es sensible a un rango de pH diferente aunque utilizando la misma fibra óptica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 anexa ilustra el cambio en el volumen hidrodinámico del hidrogel sensible al pH con un cambio en el pH del medio.

La FIG. 1A ilustra esquemáticamente un hidrogel. La FIG. 1B ilustra la situación donde el hidrogel se sumerge en un medio con un pH alto, mientras que la FIG. 1C ilustra un hidrogel en un medio con pH bajo.

La FIG. 2 anexa es un gráfico de la curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte, con el fin de mostrar el efecto de amortiguamiento.

La FIG. 3 anexa ilustra esquemáticamente un modo del sensor de pH de la invención, dicho modo utiliza un resorte como transductor mecánico entre el hidrogel y la fibra óptica que contiene una red de Bragg.

La FIG. 4 anexa ilustra una sección del mismo modo del sensor de pH de la invención que utiliza un resorte. La FIG. 4A ilustra el cuerpo del sensor de pH mientras que la FIG. 4B ilustra en detalle el disco polimérico y las pantallas de acero.

La FIG. 5 anexa ilustra el cambio relativo de las dimensiones laterales de una muestra de hidrogel PVA/PAA libre a un pH de 6.0 comparado con el valor de dichas dimensiones a un pH de 3.0.

La FIG. 6 anexa ilustra la hidratación a un pH de 3.0 de los discos de hidrogel de PVA/PAA ubicados en el sensor y posteriormente la reducción de la longitud de onda de la red en 226 pm.

La FIG. 7 anexa ilustra el resultado experimental obtenido con el sensor en dos ciclos completos con una variación de pH entre 3.0 y 6.0.

La FIG. 8 anexa es una gráfica que muestra la respuesta del sensor a los cambios de temperatura, comparada con la respuesta de una red de Bragg libre.

La FIG. 9 anexa es una gráfica que muestra el cambio de la longitud de onda de Bragg en el sensor para varios valores de pH de la solución amortiguadora en donde se sumerge dicho sensor..

La FIG. 10 anexa ilustra otro modo del sensor de pH donde el transductor es una viga o un brazo. La FIG. 10A es un dibujo esquemático del sensor que utiliza un brazo mientras que la FIG. 10B ilustra el pistón accionado sobre el brazo.

La FIG. 11A anexa ilustra esquemáticamente una sección transversal normal del sensor que utiliza un brazo mientras que la FIG. 11B anexa ilustra la fijación del brazo sobre la cubierta del sensor.

La FIG. 12 anexa ilustra una vista general de otro modo del sensor de pH de la invención que utiliza la fibra óptica como transductor..

La FIG. 13 anexa ilustra una sección del sensor de pH de la invención que utiliza una fibra óptica como transductor.

La FIG. 14 anexa ilustra el disco móvil del sensor, que utiliza una fibra óptica como transductor.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS MODOS PREFERIDOS.

Como se describió previamente, el sensor de pH a fibra óptica de la invención para la medición del pH utiliza un transductor que se acopla mecánicamente a una fibra óptica que contiene una red de Bragg, a un hidrogel sensible al pH.

El concepto de la presente invención se basa por lo tanto en el hecho de que las características mecánicas así como también la sensibilidad del pH de un hidrogel combinado con un dispositivo mecánico hace compatible las propiedades de tensión-deformación de dicho dispositivo con aquellas de una fibra óptica que contiene una red de Bragg que permite recuperar la información del valor de pH de la solución acuosa al dominio óptico, produciendo un sensor de pH con una red de Bragg de fibra.

Para el propósito de la invención, un hidrogel útil es cualquier hidrogel sensible al rango de pH que uno desea medir. Así, el sensor de la invención no se limita a un hidrogel específico, por el contrario, éste contempla el uso de varios hidrogeles, que pueden ser sensibles a rangos amplios de pH desde alrededor de 2,0 y hasta alrededor de 12,0. Así, será evidente para los expertos que aunque la especificación se dirige más específicamente a un hidrogel basado en el polímero PVA/PAA, que es sensible al pH en el rango entre 2,5 y 7,0, más específicamente en el rango desde 3,0 a 6,0 siendo este el rango de interés para el presente estudio, dicha elección no significa una restricción de la invención, sino que es solamente un ejemplo de ésta.

Dentro de las cadenas de polímero PVA/PAA en el medio acuoso, el cambio del volumen hidrodinámico debido a los cambios de pH se maneja por tres parámetros: la fuerza de restablecimiento suministrada por la cadena de polímero, la afinidad química entre las partes sólidas y fluidas del hidrogel, y la movilidad del ión de hidrógeno. La combinación de estos parámetros se puede describir por la presión osmótica, que surge cuando existen cambios de equilibrio, y conduce a cambios en el volumen hidrodinámico. La fuerza de restablecimiento, que se suministra por las reticulaciones y cuya magnitud solo depende de la temperatura, actúa para mantener el volumen del hidrogel en un estado de equilibrio. La afinidad química es responsable por la atracción o repulsión entre la cadena de polímero y el disolvente, lograda mediante la presencia de cargas eléctricas; ésta no depende de la temperatura, pero se afecta por el volumen hidrodinámico del polímero y por el disolvente. La movilidad del ión hidrógeno depende del grado de ionización de la cadena de polímero, de la temperatura, del grado de reticulación de la cadena y del volumen hidrodinámico.

La invención se describirá ahora con base en las Figuras anexas.

El cambio de volumen en un hidrogel tal como el hidrogel PVA/PAA representado en la FIG. 1 se interpreta sobre la base de la afinidad química entre el grupo carboxilo y las moléculas de agua, y de la fuerza de restablecimiento suministrada por las reticulaciones. De otra parte, las dinámicas de tal cambio se interpretan sobre la base de la movilidad del ión hidrógeno dentro de la cadena de polímero.

Por lo tanto, en un medio menos ácido ($\text{pH} > 5$) se reduce la concentración de iones H^+ , con un cambio del equilibrio de reacción $[-\text{COOH}]_n \rightleftharpoons [-\text{COO}]_n$ hacia la formación grupos acetato ($[-\text{COO}]_n$) que produce cargas negativas en la cadena de polímero, lo que significa la repulsión, esto es, un volumen mayor.

En un medio ácido ($\text{pH} < 4$) el incremento en la concentración del ión H^+ desplaza el equilibrio de reacción $[-\text{COO}]_n \rightleftharpoons [-\text{COOH}]_n$ hacia la formación de grupos ácidos ($[-\text{COOH}]_n$), lo que reduce las cargas negativas en las cadenas de polímero, neutralizando dichas cargas y originando la reducción en volumen.

En razón a que las reacciones involucradas son reversibles, el cambio del pH altera solamente el punto de balance de la reacción y, de esta manera, el volumen hidrodinámico. La velocidad a la cual ocurre el cambio de volumen depende de la movilidad de los iones hidrógeno.

Los polímeros PVA (poli vinil alcohol) y PAA (ácido poliacrílico) son productos comerciales abastecidos por Aldrich, USA.

La preparación del polímero PVA/PAA comprende procedimientos del estado de la técnica adaptados al hidrogel utilizado en el sensor de pH de la invención.

Dicho procedimiento comprende las etapas de preparación de la solución de polímero, secado de la solución para obtener una película y reticulación térmica de la película de la película obtenida para producir el hidrogel PVA/PAA.

El procedimiento comprende por lo tanto las siguientes etapas:

- a) Preparar un 3,0% en peso de solución de PAA (ácido poliacrílico) con un peso molecular promedio viscométrico $M_v = 1-250,000$ y una solución al 3,0% en peso de PVA (alcohol polivinílico) con un peso molecular promedio de peso $M_w = 31,000-50,000$, hidrolizado a 87-89% en agua.

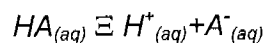
- b) Para cada solución de polímero, calentar 100ml de agua a 50°C en un recipiente usando una placa de agitación con calentamiento. Agregar lentamente 3,0 g de polímero durante dos horas, bajo agitación continua.
- c) Después de enfriar las soluciones a temperatura ambiente, agregar agua para compensar la evaporación; obtener la mezcla de PVA/PAA a una proporción de 1.5% al mezclar las soluciones de PVA y PAA a una proporción de 1:1 durante 5 horas a 50°C. bajo agitación;
- d) Pipetear 50 ml de la mezcla PVA/PAA al 1.5% en una placa de vidrio plana.
- e) Secar la mezcla en un horno a 55°C. durante 24 horas, para obtener una película polimérica de 0,10 mm a 0,30 mm de espesor;
- f) Recuperar la película obtenida y cortarla en tajadas, colocándolas en un horno a 110°C. durante 1 hora para formar reticulaciones entre los dos polímeros;
- g) Suministrar pesos 270 g e inmovilizar para tensionar las tajadas durante 20 minutos a 100°C., para estabilizar las reticulaciones;
- h) Recuperar las tajadas de polímero PVA/PAA reticuladas y remover el peso y las fijaciones después de enfriado.

El valor del pH suministrado por el sensor se relaciona con el pK_d (logaritmo del inverso de la constante de disociación) del ácido débil o de la base débil contenida en la cadena de polímero.

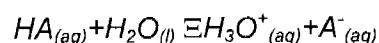
Es bien conocido que en soluciones acuosas casi todas las moléculas de ácido fuerte se disocian en iones. De otra parte, los ácidos débiles no se disocian completamente. Así, para estos últimos es posible calcular una constante capaz de relacionar la cantidad de moléculas disociadas y la cantidad de moléculas no disociadas cuando el sistema alcanza el equilibrio.

Tal constante de equilibrio se denomina constante de disociación (K_d), que es (K_a) para los ácidos. Para los ácidos fuertes, esta clase de relación no tiene significado en vista del hecho de que el número de moléculas no disociadas es despreciable.

La ecuación sugerida por Arrhenius para la disociación de un ácido HA es:



De otra parte, la ecuación propuesta por Brönsted-Lowry enfatiza el hecho de que el ácido transfiere un protón al agua:



La condición para tal equilibrio se escribe como $[H_3O^+][A^-]/[HA][H_2O]$.

Sin embargo, en razón a que la concentración de las moléculas de agua permanece constante (del orden de 55,5M, $[H_2O]=1000 \text{ g/L} / 18,015 \text{ g/mol} = 55,5\text{M}$), esto es, no influencia los cálculos de la ecuación $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, el equilibrio se puede describir como $[H^+][A^-]/[HA]$. Esto sería lo mismo que considerar el ión H_3O^+ solo como H^+ , pero en razón a que no existe protón libre, uno debe saber que H^+ se representa como H_3O^+ .

Por lo tanto la constante de disociación (K_a) para un ácido débil HA se puede definir como:

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA]$$

Rearreglar y aplicar el logaritmo en la ecuación de Henderson-Hasselbach que relaciona el pH con el pK_a de una solución dada:

$$pH = pK_a + \log[A^-]/[HA]$$

Reemplazar las figuras en la ecuación, y dibujar una curva de titulación como en la FIG. 2, se puede ver que el efecto de amortiguamiento de la solución está limitado a un rango de valores de pH entre pK_a+1 y pK_a-1 . Por fuera de este rango, una pequeña adición de ácido o base conduce a un cambio enorme de pH.

La concentración de un ácido, esto es, su grado de ionización en solución se indica por la magnitud de su constante de disociación (K_a). Entre más débil sea el ácido, inferior será el valor de K_a . Para los ácidos polipróticos, esto es, ácidos que llevan más de un hidrógeno ionizable, habrá más de una constante de disociación. Esto es porque la ionización de un ácido poliprótico ocurre por etapas, y cada etapa mostrará un valor de K_a asociado.

Con la intención de evaluar el rango de trabajo predominante del hidrogel de polímero PVA/PAA, su pK_a se determinó al titular 1 g de una muestra de película del polímero previamente hidratado, siendo la titulación llevada a cabo con una solución de NaOH 0,13 M.

Con base en los resultados de la titulación, se obtuvo un $pK_a=4,6$ para la muestra, que es una figura coherente para un ácido débil.

Los resultados experimentales muestran que la sensibilidad del sensor de pH de la invención no se debe afectar por el efecto de amortiguamiento de la película de polímero en razón a que, considerando que el medio es infinito la película de polímero siempre debe lograr tal valor de pH, solamente se afecta el tiempo de respuesta del sensor.

5

Dependiendo del número de discos sensibles al pH o de la incertidumbre de la medición de la longitud de onda de Bragg, los resultados experimentales muestran además que el rango de lectura de pH varía desde $(pK_a-2)-(pK_a-3)$ hasta $(pK_a+2)-(pK_a+3)$.

10

En una manera análoga como a la desarrollada para el hidrogel del polímero PVA/PAA utilizado en el sensor propuesto aquí, otros hidrogeles basados en polímero y/o diferentes polímeros se pueden suministrar a la misma clase de titulación descrita aquí antes, con el fin de determinar los rangos de pH en el cual dichos hidrogeles son sensibles.

15

Así, es claro que el sensor de la invención en sus modos varios no está limitado al hidrogel de polímero PVA/PAA, siendo tal hidrogel solamente un ejemplo no limitante de la invención.

20

Las redes de Bragg a su vez consisten en una modulación periódica longitudinal, local, del índice de refracción del núcleo de la fibra óptica. La red trabaja como un filtro espectral óptico, reflejando la luz con un ancho de banda estrecho alrededor de la longitud de onda de Bragg λ_B , que corresponde a aproximadamente tres veces el valor del período espacial Λ del índice de modulación, de acuerdo con $\lambda_B=2n \Lambda$, con $n=1,5$ siendo el índice de refracción del núcleo de la fibra óptica.

25

Las rede de Bragg útiles para los propósitos de la invención comprenden las redes preparadas previamente para la instalación del sensor de pH. Para este propósito, el núcleo de la fibra óptica se expone localmente a un patrón de interferencia de dos brazos de luz ultravioleta orientados con relación al eje longitudinal de la fibra óptica de tal manera que, para la red, el máximo y mínimo del patrón de interferencia se extiende a lo largo de una porción pequeña de la fibra óptica en las direcciones normales al eje longitudinal y que la periodicidad es aquella deseada para la red particular.

30

35

Los experimentos conducidos por el Solicitante conducentes al desarrollo del presente sensor de pH han mostrado que el cambio de volumen del hidrogel PVA/PAA en el rango ácido entre 2,5 y 7,0, más específicamente 3,0 a 6,0 unidades de pH, es suficiente para impartirle una deformación en la red de Bragg de tal manera que su

longitud de onda se altera por cientos de picómetros. La incertidumbre del sistema de medición de longitud de onda adoptado es de ± 1 pm.

La resolución del sensor de pH de la invención varía entre 0,1 hasta 0,05 unidades de pH.

El sensor está comprendido por una fibra óptica monomodo estándar que contiene el FBG en el núcleo de la fibra en cualquier posición a lo largo de la fibra. El FBG acoplado mecánicamente al transductor se interroga utilizando un sistema óptico hecho de una fuente de luz –que puede ser un láser sintonizable con longitud de onda o una fuente de luz de ancho de banda, tal como un una fuente de LED (diodo emisor de luz) o una ASE (emisión espontánea amplificada)- acoplada al núcleo de la fibra, y un sistema para la medición de la longitud de onda de Bragg – que puede consistir de un analizador de espectro o por un sistema que contiene filtros espectrales de cualquier clase y un fotodetector para medir la convolución de la señal desde el FBG con aquella del filtro.

Después de iluminar el FBG, se puede detectar la luz en la transmisión o en la reflexión. En caso de que la detección se lleve a cabo en la transmisión, uno se debe preocupar por la longitud de onda a la cual se máxima la pérdida de potencia óptica. En el caso de que se detecte la señal reflejada, uno debe recuperar la potencia óptica máxima y medir la longitud de onda en ese punto. En este caso, un acoplador de fibra 50% - 50% se utiliza generalmente, a través del cual la luz proveniente de la fuente se envía al sensor y el espectro reflejado por el FBG se envía al sistema de medición. Para las aplicaciones en el fondo del pozo o en cualquier circunstancia que presente dificultad de acceso, las mediciones se deben llevar a cabo en reflexión. Desde la medición de la longitud de onda de Bragg, es posible recuperar el valor de medición deseado por medio de una curva de calibración preparada antes de instalar el sensor en el campo.

La FIG. 3 es una vista general de un modo de la invención donde el transductor mecánico es un resorte. Esta Figura muestra una vista del sensor de pH, generalmente designada por el numeral **100**, que tiene un cuerpo externo **101**, usualmente construido en Teflón y generalmente cilíndrico, la porción central de ésta se designa por **110**. El maquinado de la porción central **110** del cuerpo **101** se desarrolla para hacer más fácil la expansión del volumen hidrodinámico de los discos de polímero **125**. Así, la porción central **110** del cuerpo **101** está perforada, las partes **112** y **113** se conectan por al menos tres barras o varillas **111**. La parte **112** se ajusta con las roscas internas (no representadas) maquinadas para ser adaptadas a las roscas externas **114a** de la cubierta **115a** del sensor **100**.

En analogía a la descripción de la parte **112**, una cubierta **115b** suministrada con las roscas externas **114b** se adapta a las roscas internas (no representadas) de la parte **113** de la parte central **110** del sensor **100**. Una pantalla de acero **116** sirve como soporte lateral para los discos de polímero (no representados) contenidos en el interior del sensor **100**. La parte central **110** contiene una fibra óptica con una red de Bragg, un resorte y los discos de fijación de fibra óptica, discos de polímero y espaciadores (no representados).

La FIG. 4 ilustra una sección del sensor de pH **100**. En la parte central **110** del sensor **100** se colocan la fibra óptica **121** con la red de Bragg **122**, el resorte **123**, un disco móvil (pistón) **118** y el disco fijo **119** para unir la fibra **121** y un cilindro de pantalla **116**. También se coloca en dicha parte central los discos de hidrogel **125** que tienen anchos entre 0,10 mm y 0,30 mm preparados como se describió anteriormente, los discos **126** hechos de pantallas de acero 100 malla Tyler (0,149 mm) para el confinamiento de los discos de hidrogel **125**, y espaciadores **127** como se ilustra en la FIG. 4B, aquellos conformando las unidades de disco **130**.

Los espaciadores **127** y los discos de pantalla de acero **126** se utilizan para separar los discos de hidrogel **125** destinados a mejorar el área de contacto de los discos de hidrogel **125** con la solución cuyo pH se va a monitorear, y consecuentemente, reducir el tiempo de respuesta del sensor **100**.

En la FIG. 4A también se indican las roscas internas **114c** que se adaptan a las roscas externas **114b** de la cubierta **115b** del sensor **100**.

Las unidades de disco **130** se guardan en un primer compartimiento **117a** del cuerpo **110** del sensor **100**. El compartimiento **117a** está limitado por un pistón **118** y por una cubierta **115b**. El pistón **118** y el disco **119** para unir la fibra óptica marca los límites del segundo compartimiento **117b** de la parte central **110** del sensor **100**. En un medio menos ácido, el hidrogel PVA/PAA se hincha y presiona el pistón **118**, y por lo tanto el resorte **123**, dando lugar a una reducción de la deformación a la cual se sometió originalmente la fibra óptica **121** que contiene la red de Bragg **122**.

El número de discos de hidrogel **125** no es crítico y puede variar desde un mínimo de dos hasta un número de tal forma que el cambio del volumen de dichos discos **125** no afecta la integridad de la fibra **121**. El número mínimo de discos **125** para el sensor **100** es aquel requerido para conducir a un cambio de la longitud de onda Bragg de por lo menos 60 pm, con el fin de asegurar el desempeño de una medición de pH en el rango de interés (entre 3,0. y 6,0 para los pozos de petróleo) con resolución de 0,05 unidades de pH. Sin

embargo, si se desea un rango más amplio y/o una resolución de pH mayor, dicha cantidad mínima de discos **125** se puede incrementar.

La FIG. 4B ilustra una unidad de disco **130** se que va a insertar en el sensor **100**, dicha unidad está hecha del disco de hidrogel **125** mismo, los discos de pantalla de acero **126** y los espaciadores **127**.

La fibra óptica **121** se introduce en la parte central **110** a través de las perforaciones **120** hechas en el disco fijo **119** y en el pistón **118**, estando la fibra óptica unida a estos dos sitios utilizando cualquier técnica conocida, tal como por ejemplo con la ayuda de un adhesivo o al utilizar un anillo de metal.

El resorte **123** asegura la deformación de la fibra óptica **121** y por lo tanto de la red de Bragg **122**.

La constante de elasticidad del resorte **123** está entre 50 N/m y 200 N/m.

Para unir la fibra **121**, el resorte **123** se comprime parcialmente, con el fin de mantener el FBG **122** deformado. Después de la unión, la cubierta **115a** se ajusta y se rosca en la parte central **110** con la ayuda de las roscas **114a** y se ajusta de tal manera que la fibra **121** se deforma por medio del resorte **123**.

La preparación del sensor **100** se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:

- a) Roscar la cubierta **115b** en la parte central **110**;
- b) Suministrar las unidades de disco **130** e introducir las mismas en el compartimiento **117a**;
- c) Suministrar una fibra óptica **121** que contiene una red de Bragg **122**, y pasar dicha fibra **121** a través de la perforación **120** con el fin de unir la fibra **121** sobre el pistón **118**;
- d) Introducir dicha fibra óptica **121** unida sobre el pistón **118** en la parte central **110** y ubicarla sobre las unidades de disco **130**;
- e) Ubicar el resorte **123** sobre el pistón **118** al pasar la fibra **121** a través de dicho resorte **123**;
- f) Pasar la fibra **121** a través de la perforación **120** del disco **119**;
- g) Roscar la cubierta **115a** en la parte central **110** con el fin de comprimir el resorte **123**.
- h) Unir la fibra **121** sobre el disco **119**;

- i) Desenroscar la cubierta **115a** con el fin de impartir una deformación sobre la fibra **121** y alterar la longitud de onda λ_B del FBG **122** de un valor entre 100 pm y 5 nm; y
- j) Obtener el sensor **100** ajustado y listo para uso.

5

El sensor de pH así montado **100** se coloca entonces en una solución acuosa a un pH de 3,0 para la hidratación inicial del polímero, lo cual conduce a una expansión del volumen hidrodinámico originado por la solución entrante en la cadena de polímero. Tal expansión origina una fuerza que comprime la cuerda **123**, que resulta en una reducción de la deformación a la cual se sometió originalmente la fibra óptica **121**. El sensor de pH **100** está listo así para uso.

10

La FIG. 5 ilustra la expansión del volumen hidrodinámico de los discos de hidrogel de PVA/PAA **125** a un pH de 6,0 relacionado con el valor de dicho volumen a un pH de 3,0. La gráfica ilustrada en dicha FIG. 5 muestra un cambio relativo del 14% del volumen hidrodinámico del hidrogel, siendo el tiempo de respuesta de unos pocos minutos.

15

La FIG. 6 ilustra el desempeño del sensor **100** en el proceso de hidratación inicial a un pH de 3,0. La longitud de onda de la red de Bragg fue reducida a 226 pm. Esta variación en la longitud de onda, $\Delta\lambda$, se da por una variación en la deformación a la que se encuentra sometida la red de Bragg, $\Delta\epsilon = 180 \mu\text{m/m}$, una vez que $\Delta\epsilon = \Delta\lambda / (0.78\lambda_B)$. A su vez, esta variación de deformación es debida a una fuerza de 0,16 N sobre el resorte debida a los discos de polímero y la hidratación del mismo, una vez que $F_{\text{pol}} = E_{\text{fibra}} A_{\text{fibra}} \epsilon$, en donde E_{fibra} y A_{fibra} son el Módulo de Young y el área de sección transversal de la fibra..

20

25

La FIG. 7 ilustra los datos experimentales del cambio de longitud de onda de la red de Bragg cuando el sensor de pH **100**, con los discos de polímero previamente hidratados **125** en una solución amortiguadora con un pH de 3,0 se sumerge inicialmente en una solución amortiguadora con un pH de 6,0, y luego se sumerge en una solución amortiguadora con un pH de 3,0 y así sucesivamente.

30

Como resultado de la primera inmersión del sensor en una solución amortiguadora con un pH de 6,0, se observa un cambio en la longitud de onda de Bragg de 545 pm, siendo esto equivalente a una variación en la deformación de la fibra de aproximadamente 450 $\mu\text{m/m}$. En la secuencia, al cambiar a una solución con un pH de 3,0, se observó un cambio de 370 pm para la longitud de onda de Bragg, esto es, un cambio de 305 $\mu\text{m/m}$ en la deformación de la fibra. Ciclos adicionales muestran cambios equivalentes en la deformación transmitida a la fibra óptica. También, las figuras para la fuerza ejercida por

35

los discos de polímero sobre el resorte durante los varios ciclos de pH 3,0 y 6,0 son similares, variando desde 0,27 N a 0,47 N.

Las pequeñas oscilaciones de los valores de longitud de onda durante los ciclos de pH se deben a pequeñas variaciones de la temperatura de la solución durante la prueba, influenciando aquellas no solamente la señal desde la red de Bragg sino también las expansiones térmicas del cuerpo del sensor, habiendo sido éstas debidamente cuantificadas, como se muestran en la FIG. 8.

Una gráfica que ilustra el cambio en la longitud de onda de la red en el sensor **100** como una función del pH de la solución amortiguadora donde el sensor **100** se sumerge se puede ver en la FIG. 9.

Un parámetro importante que asegura la aplicabilidad industrial del sensor de pH **100** es el tiempo de respuesta. Se encontró que este tiempo es de alrededor de 24 horas para una superficie de hidratación de polímero disponible de 18%, siendo ésta adecuada para el uso final pretendido. El factor principal que afecta este parámetro es la superficie expuesta al medio, que posibilita la mayor movilidad del protón y las moléculas de agua y por lo tanto un cambio rápido del volumen hidrodinámico.

En razón a que el tiempo de respuesta del sensor **100** está directamente ligado a la velocidad de hidratación de los discos de polímero, el área de superficie de hidratación efectiva de los discos de hidrogel **125** se podría estimar.

Para este propósito, se calcula el área de superficie de los discos de hidrogel **125**, así como también la superficie ocupada por los espaciadores **127**, la superficie abierta de la pantalla **116** y aquella de los discos de la pantalla de acero **126**. Los cálculos conducen a porcentajes de hasta el 42,6% de la superficie de hidrogel disponible para hidratación en la medida en que la malla de la pantalla se abra más (entre 0,149 mm y 0,297 mm).

Para mayores superficies de hidratación se reduce el tiempo de respuesta, siendo ésta una característica de operación interesante, a pesar del hecho de que no es posible incrementar excesivamente las superficies en vista del riesgo de tener un confinamiento de hidrogel espacial inadecuado.

También, los experimentos conducidos a temperaturas entre 22,0°C y 70,0 °C. han mostrado que, si se observa un cambio en el volumen del hidrogel libre con la temperatura, tal cambio es inferior al 5%, a un pH de 3,0 así como también a un pH de 6,0.

Una variante del modo del sensor **100** que utiliza una cuerda es aquella donde la parte central **110** se abre en dos cubetas (no representadas) haciendo más fácil el ajuste del sistema de la fibra **121**/resorte **123**, así como también la acomodación de los discos de hidrogel **125** con la pantalla de contención **116**.

Otro modo del sensor de pH que utiliza el concepto de la invención es un sensor de pH generalmente designado por el numeral **200** que tiene un cuerpo exterior **201** que contiene una parte central **210** que tiene un área perforada y barras o varillas de soporte **111**, donde el resorte **123** se reemplaza por un brazo de metal delgado **215**, accionado por un pistón **214** ubicado sobre los discos de hidrogel **125** como se ilustra en las FIGS. **10A**, **10B**, **11A** y **11B**.

Como se puede ver en las FIGS. **11A** y **11B**, el brazo **215** se une al sensor **200** cubierta **213** a través, por ejemplo, de una placa de fijación **217** y de los tornillos **216**.

De acuerdo con las FIGS. **10A** y **11A**, se puede ver que otras características del sensor **200** son similares a aquellas del sensor **100** con relación a la construcción y a la carcasa de las unidades de disco **130**.

Una fibra óptica **121** que contiene una red de Bragg **122** también se ubica de tal manera que la red **122** se coloca en el centro del brazo **215**, como se indica en la FIG. **11B**, y el desplazamiento del brazo **215** debido al cambio del volumen hidrodinámico del hidrogel originará una deformación en la red **122**, siendo dicha deformación medida.

El sensor **200** y las dimensiones del brazo **215** se calculan tomando en consideración la magnitud de la fuerza ejercida por el sistema de polímero de los discos **125** así como también la cantidad deseada de la deformación de la red, como se describe adelante.

$$\text{Módulo de Young de la fibra óptica: } E_f = 7,3 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$$

$$\text{Módulo de Young del acero: } E_{\text{acero}} = 210 \times 10^9 \text{ N/m}^2$$

$$\text{Radio de la fibra: } r_f = 62,5 \times 10^{-6} \text{ m} \Rightarrow \text{área de la fibra: } A_f = 12,27 \times 10^{-9} \text{ m}^2$$

$$\text{Radio del disco de copolímero } \mathbf{125}: r_p = 7,5 \text{ mm} \Rightarrow$$

Área de polímero: $A_p = 176,71 \times 10^{-6} \text{ m}^2$

Si uno considera un cambio en la longitud de onda de la red de aproximadamente 120 pm luego de ir desde una solución con de pH=3,0 a una solución con de pH=6,0, se obtienen los siguientes datos:

- Deformación sufrida por la fibra: $\varepsilon \sim 100 \mu\epsilon$
- Tensión de la fibra:

$$\sigma_f = E_f \times \varepsilon = 7,3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

Para el sensor **200** también se calcula la fuerza ejercida por el disco de hidrogel:

Fuerza del hidrogel sobre la fibra:

$$F_p = \sigma_f A_f = 7,3 \times 10^6 \text{ N/m}^2 \times 12,27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 = 0,089 \text{ N}$$

Para un brazo que tiene las siguientes dimensiones:

Longitud: $l=21,5 \text{ mm}$

Ancho: $b=3 \text{ mm}$

Alturo: $h=0,1 \text{ mm}$

Se calcula la tensión σ_{brazo} y la deformación $\varepsilon_{\text{brazo}}$ esperadas del brazo **215** en el punto de deformación máxima (punto de empotramiento).

Línea neutra: $r = h/2$

$$\sigma_{\text{brazo}} = (M \times r) / I$$

$$I = (b \times h^3) / 12$$

$$M = F \times l$$

$$\sigma_{\text{brazo}} = (6 \times F_p \times l) / (b \times h^2) = 3,83 \times 10^8 \text{ N/m}^2$$

$$\varepsilon_{\text{brazo}} = \sigma / E_{\text{acero}} = 3,83 \times 10^8 \text{ N/m}^2 / 210 \times 10^9 \text{ Pa} = 1822 \mu\epsilon$$

Así como también en el centro del brazo **215**:

$$l/2 = 10,75 \text{ mm}$$

$$\sigma_{\text{brazo}} = (3 \times F_p \times l) / (b \times h^2) = 1,92 \times 10^8 \text{ N/m}^2$$

$$\varepsilon_{\text{brazo}} = \sigma_{\text{brazo}} / E_{\text{acero}} = 911 \mu\epsilon$$

Los cálculos mostrados anteriormente demuestran que para una fibra **121** que contiene una red de Bragg unida al centro del brazo **215**, habrá un cambio en la red de Bragg de aproximadamente 1 nm, siendo éste ampliamente suficiente para los propósitos del sensor desarrollado por el Solicitante.

5

Aún otro modo de la invención se relaciona con un sensor de pH generalmente designado por el numeral **300**, donde la fibra óptica **121** que contiene la red de Bragg **122** trabaja como un transductor mecánico (no representado).

10

La FIG. **12** muestra una vista exterior del sensor **300** con un cuerpo **301** que contiene las guías o barras **311** y una base **320** así como también un disco móvil **321** que trabaja como un pistón.

15

La FIG. **13** muestra una sección transversal del sensor de pH **300**. La fibra óptica (no representada) se introduce a través de las perforaciones **322** y se une utilizando cualquiera de los dispositivos conocidos a dos discos de acero **320**, **321**. El disco que tiene el numeral **320** representa uno de los extremos o base del sensor **300** y está integrado con el cuerpo **301** del sensor **300**, y el disco **321** representa el otro extremo del sensor **300** y se puede mover por la acción de los discos de hidrogel **125**. El movimiento del disco móvil **321** ajustado con las perforaciones **323** se guía a lo largo de tres guías o barras **311** integradas con el cuerpo **301** del sensor **300**. Con el fin de minimizar la fricción durante el movimiento a lo largo de las guías **311**, el disco **321** tiene generalmente un recubrimiento de Teflón en el área interna a los orificios **323** que contactan las guías o barras **311**.

25

La FIG. **14** ilustra una vista superior del disco **321**.

La fibra óptica **121** se protege de las posibles fuerzas de corte que utilizan un tubo de acero pequeño **315** a través del cual se traspasa la fibra.

30

De manera análoga a los otros modos del sensor **100**, **200** en el sensor **300** los discos de hidrogel **125** se separan por las pantallas de acero **126** y los espaciadores de acero **127**, formando las unidades de disco de hidrogel **130**. Con el fin de evitar la fricción de los espaciadores de acero **127** con la fibra **121** que protege el tubo **315**, el área de contacto de la misma está cubierta con un recubrimiento deslizante, generalmente de Teflón. Un cilindro con pantalla de acero **116** confina lateralmente los discos de hidrogel **125**.

35

Alternativamente, el sensor **300** muestra una configuración (no representada) similar a aquella de los sensores **100**, **200** descritos anteriormente, esto es, un cuerpo exterior **301** que incluye los compartimientos separados **117a**, **117b**, que contiene respectivamente los juegos **130** de las unidades de disco de hidrogel y el transductor mecánico (fibra óptica **121**).

La configuración de los sensores **200**, **300** es análoga a aquella descrita para el sensor **100**, cumpliendo las modificaciones de construcción permitidas a cada modo.

En todos los modos descritos del sensor de pH de la invención **100**, **200**, **300** es posible pasar la fibra **121** que contiene un FBG **122** a lo largo del cuerpo de dicho sensor de tal manera que es posible conectar el mismo en serie con otros sensores de pH y/o a los sensores de otros parámetros de interés para la industria, tal como la presión, temperatura y velocidad de flujo.

Tal como se hizo referencia anteriormente, el sensor de la invención no se limita al uso de un hidrogel único que es sensible a un cierto rango de pH. Así, la invención comprende configuraciones o ajustes de sensor donde los discos de diferentes hidrogeles, sensibles a diferentes rangos de pH se empacan sucesivamente en el mismo cuerpo sensor **110**, **210**, **301**.

Aún otra variante es aquella que comprende varios sensores en serie, que contiene cada uno un hidrogel sensible a un cierto rango de pH.

Aún otra variante es aquella que comprende una fibra única que contiene más de una red de Bragg.

Todavía, el presente sensor es capaz de trabajar en serie con sensores de presión, temperatura y velocidad de flujo del fondo del pozo, esto es, éste se puede multiplexar con dichos otros sensores.

Además, debe ser obvio para los expertos que el presente sensor es útil no solo para la medición de pH en el pozo de petróleo, sino también en tubos y equipos que se acceden fuertemente, y también bajo condiciones ambientales.

La descripción y las consideraciones establecidas en la presente especificación demuestran la extrema versatilidad del sensor de la invención, en razón a que éste es capaz de comprender un amplio rango de valores de pH de interés industrial, además de ser capaz de ser multiplexado a los otros sensores de fibra óptica en pozos inteligentes.

REIVINDICACIONES

1. Un sensor de pH a fibra óptica caracterizado porque comprende un conjunto de unidades de disco de un hidrogel sensible al pH junto con un transductor mecánico que tiene adjunto a este una fibra óptica que contiene una red de Bragg; estos están ubicados en un cuerpo exterior con cubiertas en los extremos y una parte central que incluye:

(a) un primer compartimiento (117a), limitado entre un pistón (118) y una cubierta (115b), que contiene un conjunto de unidades de disco contenidas por una pantalla cilíndrica (116), donde la unidad de disco (130) comprende discos (125) de hidrogel sensibles al pH, espaciados entre discos de pantalla (126) y espaciadores (127);

(b) un segundo compartimiento (117b), limitado entre un disco fijo (119) y el pistón (118) que tiene perforaciones (120) en su centro, que contiene un resorte (123) que transmite tensión a una fibra óptica 121 que contiene una red de Bragg (122), la cual sobrepasa una cubierta superior (115a) del cuerpo externo.

2. Un sensor de pH a fibra óptica de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el cuerpo externo incluye además un área perforada y varillas de soporte (111) donde el resorte (123) se reemplaza por un brazo de metal delgado (215), adjunto mediante dispositivos (216) y (217), y están accionados por un pistón (214) ubicado sobre los discos de hidrogel 125.

3. Un sensor de pH a fibra óptica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el cuerpo externo incluye adicionalmente un disco de acero (320) integral a dicho cuerpo en un extremo y un disco móvil (321) en el otro extremo, el movimiento de dicho disco (321) se guía a lo largo de guías (311); y un tubo protector (315) donde dichos discos (320) y (321) están insertados.

4. Un sensor de pH a fibra óptica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos discos de hidrogel son sensibles al pH en el rango de alrededor 2.0 hasta alrededor de 12.0.

5. Un sensor de pH a fibra óptica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos discos de hidrogel son hidrogeles de polímero PVA/PAA.

6. Un sensor de pH a fibra óptica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrogel sensible a pH de los discos comprende solamente un tipo de material de hidrogel

7. Un sensor de pH a fibra óptica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrogel sensible a pH de los discos comprende diferentes tipos de material de hidrogel.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

Radicación No. 05-52.807

Clasificación Internacional (IPC): G01N 21/80 ; 21/45 // G02B 6/00

Concepto Técnico No. 3.219

Patente de Invención

☒

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Como resultado del examen definitivo, realizado con fundamento en el artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados:

1.1 Descripción: Folios: _____ a _____ como se radicó inicialmente
Folios: 237 a 257 del memorial del 2009-VIII-26

1.2 Reivindicaciones: Folios: _____ a _____ como se radicó inicialmente
Folios: 258 del memorial del 2009-VIII-26

1.3 Dibujos: Folios _____ a _____ como se radicó inicialmente
Folios 214 a 224 del memorial del 2009-II-16

1.4 Oposiciones: Como se informa en el folio 174 no se presentaron oposiciones por parte de terceros.

1.5 Respuesta del Solicitante: Folios: 232 a 235

2. Objeto de la invención:

Según la descripción, el objeto de la solicitud consiste en suministrar un sensor de pH de fibra óptica para medir el pH en soluciones acuosas.

De otra parte, el nuevo pliego reivindica: un sensor de pH a fibra óptica, definido en las reivindicaciones 1 a 7.

Según la IPC la clasificación del objeto reclamado es G01N 21/80 ; 21/45 // G02B 6/00.

3. De la solicitud de Patente

3.1 Descripción (artículo 28 D. 486)

La última descripción dejó algunos errores en el empleo de los puntos y las comas en la línea 16 de la página 3; líneas 36 y 38 página 9; líneas 19, 21, 27 a 30 de la página 16 de la citada descripción, que no cumplen lo establecido en las normas. No obstante, se acepta la nueva descripción.

3.2 Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

En la reivindicación 4 las cifras decimales no cumplen lo establecido en las normas. Sin embargo, el pliego calificado cumple las disposiciones del artículo 30.

4. Unidad de invención (artículo 25 D 486)

Las reivindicaciones se dirigen a un único objeto, por lo que cumplen el requisito establecido.

260
263

5. Determinación del estado de la técnica:

La fecha para determinar el estado de la técnica es 31 de mayo de 2004.

Consultadas las fuentes de información con que cuenta este despacho se encontraron los siguientes documentos anteriores a la fecha de radicación 2004- V- 31, relacionados con la materia de la solicitud:

No	Documento	Título	Fecha de publicación
1	US2002/0041724	Fiber Optic Probes	11 04 2002
2	US2004/0022475	Biosensors having enhanced environmental sensitivity	05 02 2004
3	US 5 015 843	Fiber optic chemical sensors based on polymer swelling	14 05 1991

6. Análisis de patentabilidad

6.1 Novedad (artículo 16 D486)

Ninguna de las anterioridades divulga, por sí sola, las características incluidas en la nueva reivindicación independiente; en consecuencia, al realizar una comparación, elemento por elemento, entre cada una de las anterioridades y las características definidas en la reivindicación 1 del presente expediente, fácilmente, se puede determinar que ninguno de esos documentos divulga las mejoras relacionadas en a) y b). Por consiguiente, la reivindicación 1 cumple el requisito de **novedad**.

Respecto a las reivindicaciones dependientes, ellas cumplen el requisito de **novedad** porque dependen de una reivindicación novedosa y se refieren a aspectos aclaratorios de realización.

6.2 Nivel inventivo (artículo 18 D486)

La persona del oficio, normalmente versada en la materia técnica correspondiente, que se podría haber encargado de solucionar el problema planteado en la presente solicitud, habría sido un ingeniero electro óptico con experiencia en sensores a fibra óptica, que conozca la composición y los principios básicos de funcionamiento de dichos aparatos o, por lo menos, que cuente con las condiciones necesarias para informarse acerca de esos principios al consultar la literatura técnica respectiva.

Realizado el estudio de cumplimiento del requisito, se determinó que a partir de alguno de los antecedentes por si solo o, en cualquier combinación de ellos, se obtiene de forma obvia ni se deriva el sensor de pH a fibra óptica como el reivindicado en 1 y sus dependientes, en concreto, la composición del primer y segundo compartimientos, que caracterizan la solución particular.

Por esas razones, una persona del oficio versada en la materia técnica correspondiente, no habría derivado de forma evidente ni le habría resultado obvia la solución propuesta aquí, y así se cumple el requisito de **nivel inventivo**.

Las citadas anterioridades, solo divulgan elementos generales del estado del arte que no tienen relevancia particular respecto al pliego calificado.

7. Respuesta a los argumentos del solicitante:

Con referencia a los alegatos del interesado en su respuesta al oficio, la oficina puntualiza que:

Aunque los alegatos de la respuesta no nos parecen totalmente convincentes y acertados, con relación a las objeciones trasladadas en el último oficio, creemos que no representa ningún interés especial discutir, en detalle, los puntos de divergencia respecto del cumplimiento de los artículos objetados puesto que lo más importante era que ciertos defectos en la definición del producto se subsanaran, objetivo que, fundamentalmente, se logró en el último pliego, pues nuestra meta era tratar de dejar el alcance de la protección definido del mejor modo posible.

No obstante por ejemplo, para sustentar nuestras afirmaciones anteriores, tomemos lo relativo a las modificaciones al pliego, respecto a lo cual se puede precisar que, de acuerdo al procedimiento y la jurisprudencia aplicable, que para el caso de las modificaciones es la dictada por el Honorable Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina, dentro del proceso **21-IP-2000**. Interpretación Prejudicial, del **27 de octubre de 2000**, donde en el aparte **V. Modificaciones a la solicitud de patente**, estableció:

"(...) En efecto, conforme a lo dispuesto por el artículo 17 de la Decisión 344, el petionario de una patente puede modificar su solicitud, redactando nuevamente las reivindicaciones, aclarando determinados pasajes de la descripción del invento, o en fin reformando aspectos de aquella que puedan dar lugar a objeciones totales o parciales por parte de la Administración.

La única limitación impuesta al solicitante respecto de la modificación consiste en que esta no debe implicar una ampliación del invento o de la divulgación contenida en la solicitud presentada. *Contrario sensu*, la modificación de la solicitud podrá concretar el invento o reducir el alcance de las reivindicaciones, sin importar cual haya sido la redacción originariamente propuesta, por lo que aun cuando el cambio sea sustancial con relación a las reivindicaciones iniciales, lo único relevante viene a ser que las nuevas reivindicaciones puedan seguir siendo sustentadas racionalmente con fundamento en la descripción contenida en la solicitud inicial (...)", (subrayados y resaltados fuera de texto).

A la luz de lo determinado por la jurisprudencia anterior y de la práctica común aplicada por la oficina, queda totalmente claro que: i) el cambio de la redacción en las reivindicaciones se admite, siempre y cuando concrete el invento o reduzca el alcance; cabe aclarar que la oficina NO hizo ningún comentario en el acto trasladado al respecto.

De otro lado, la modificación al pliego no debe implicar una ampliación del alcance de la protección de la solicitud y que las nuevas reivindicaciones que se alleguen en el trámite, como sucedió con el pliego de respuesta al primer oficio, pues en ese acto se dijo que: "la reivindicación 1 no tiene sustento descriptivo porque en ese aparte no se divulga lo relacionado en dicha reclamación, de la forma ahora presentada". Es decir, para que sea posible aceptar una nueva reivindicación modificada, es requisito indispensable que ella pueda seguir siendo sustentada(s) racionalmente con fundamento en la descripción contenida en la solicitud inicial, conforme a lo reglado por la jurisprudencia y que fue lo objetado por nosotros.

Por lo tanto, la objeción no fue porque no haya norma legal que impida una nueva redacción de una reivindicación sino de que la misma pudiera seguir siendo sustentada, racionalmente, con la descripción de la radicación inicial.

A la luz de anterior, es claro que la citación al sustento de la reivindicación 1 del último

262
265

pliego, hecha por el interesado, es equivocada pues la citación corresponde a la nueva descripción y no a la inicialmente presentada; puesto que el sustento de la citada reivindicación 1 no está en la página 14, como se afirma en la respuesta, sino en las páginas 26 y 27 (ver folios 30 y 31) de la radicación inicial.

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

No.	Documento	Reivindicación(es) Afectada(s)	Requisito que afecta
1	US2002/0041724; ver de párrafo 0092 a 0123; figuras 1 a 9b, 11, 15, 16a y 16b.	1 a 7	Estado del arte
2	US2004/0022475; ver de párrafo 0020 a 0021y de 0023 a 0026; figuras 2, 3, 5.	1 a 7	Estado del arte
3	US 5 015 843; ver de línea 61 col 4 a línea 31 col 5; figuras 5, 6.	1 a 7	Estado del arte

8. Conclusión:

En consecuencia y por todo lo expuesto anteriormente, se recomienda **CONCEDER** las reivindicaciones: 1 a 7 (folio: 258)

Bogotá, D.C., 18, 09, 2009

CONCEPTO TECNICO No. 3.219	EXAMINADOR TECNICO Código No. 202004
----------------------------	---