

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Titulo de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

FLUIDOS DE TRATAMIENTO DE POZO QUE CONTIENEN UN RETICULADOR DE CIRCONIO Y MÉTODOS PARA UTILIZAR LOS MISMOS

2 Datos del Solicitante

Nombre:	BAKER HUGHES INCORPORATED	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
----------------	---------------------------	-------------------------------	-----------------------------------

Dirección:	2929 ALLEN PARKWAY, SUITE 2100,	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - TEXAS - HOUSTON
-------------------	---------------------------------	--	---

Identificación:

☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA
☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT
☐ PASAPORTE

Número: 4097822-

3 Solicitantes

	Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1.	BAKER HUGHES INCORPORATED	NN	4097822

4 Datos del Inventor

Nombre:	Satyanarayana GUPTA, D.V	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co	
Dirección:	38 Webb Creek Place.	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - TEXAS - THE WOODLANDS	
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -				
5	Inventor(es)			
Apellidos - Nombres		Domicilio		
1.	GUPTA, D.V Satyanarayana	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
2.	CARMAN Paul S.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
3.	VO Minh	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
6	Datos Inventor(es)			
	País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	THE WOODLANDS	38 Webb Creek Place.
2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	SPRING	31306 Whispering Oaks Lane.
3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	HOUSTON	5346 Golden Stream Drive
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			

Nombre:	CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
Dirección:	CARRERA 11 NO. 86-53, PISO 6	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 66783790-			
Presentación de Poder			
Año de Radicación			
Número de Radicación			
8	Datos Solicitud: PCT / WO		
Número Solicitud:	PCT/US2014/052922	Fecha Solicitud:	27/08/2014
Número Publicacion:	WO 2015/060937	Fecha Publicacion:	30/04/2015
9	Declaraciones de prioridad	☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	Codigo del país US	(31) No. Solicitud 14/061,485 (32) Fecha 23/10/2013
10	Reivindicaciones		
Número reivindicaciones:		24	Pago Reivindicaciones: Si
11	Reducción de tasas.		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento. ☐ Micro, pequeñas y medianas empresas			

☐ Universidades públicas o privadas

☐ Entidades sin ánimo de lucro

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

12	Documentos Anexos
-----------	--------------------------

☒ Reivindicaciones

☒ Descripción

☒ Dibujos y/o Figuras

☒ Resumen

☐ Certificado Depósito Material Biológico

☐ Uso de Conocimiento tradicional

☐ Listado de secuencias

☐ Artes finales 12 x 12 cm

☒ Poderes, si fuere el caso

☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad

☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad

☒ Otros Anexos

**TÍTULO: FLUIDOS DE TRATAMIENTO DE POZO QUE CONTIENEN UN
RETICULADOR DE CIRCONIO Y MÉTODOS PARA UTILIZAR LOS MISMOS**

ESPECIFICACIÓN

5

Campo de la Descripción

[0001] La descripción se relaciona con un fluido de tratamiento
de pozo que contiene un polímero hidratable y un reticulador
biodegradable de acetilacetato de circonio disuelto en alcohol
10 bencílico y con métodos para utilizar los mismos.

Antecedentes de la Descripción

[0002] El éxito de las operaciones de tratamiento de pozos a
menudo depende de optimizar la colocación de los fluidos de fondo
15 de pozo. En el pasado, se ha centrado mucho interés en métodos
para mejorar la colocación de fluidos de tratamiento de pozo de
fondo de pozos utilizados en operaciones de fracturación
hidráulica y estimulación con ácido. Ambas operaciones potencian
la producción de hidrocarburos dentro de la formación.

20

[0003] Durante la estimulación con ácido, tal como por
acidificación de matriz, se inyecta ácido o un material formador
de ácido en la formación y el ácido reacciona con los minerales
en la formación. Como resultado, se mejora la permeabilidad del
25 agujero de pozo cercano mediante la apertura de canales o
agujeros de gusano dentro de la formación. Los primeros intentos
de optimizar la colocación de ácido en el fondo de pozo se
enfocaron en la inyección de una simple solución ácida en el
agujero de pozo. Sin embargo, donde la formación tratada contenía

secciones con diferentes permeabilidades, el ácido inyectado normalmente acidificaba la zona dentro de la formación, que tenía la más alta permeabilidad y el mayor grado de saturación de agua. Resultó un contraste de permeabilidad entre las áreas de alta permeabilidad (áreas tratadas) dentro de la formación y áreas de baja permeabilidad (áreas no tratadas).

[0004] Con el fin de proporcionar una distribución uniforme de fluido de tratamiento dentro de una zona tratada, se han desarrollado fluidos de divergencia química que aumentan la resistencia al flujo dentro de la formación y por lo tanto permiten el flujo de fluidos de tratamiento desde las secciones de mayor permeabilidad y/o saturadas con agua de la formación hasta las secciones de permeabilidad más baja o que llevan crudo.

[0005] En la fracturación hidráulica, el fluido de estimulación se inyecta en un agujero de pozo bajo alta presión. Una vez se excede el gradiente de fractura del reservorio natural, el fluido de fracturación inicia una fractura en la formación que generalmente sigue creciendo durante el bombeo. El diseño del tratamiento generalmente requiere que el fluido alcance una viscosidad máxima a medida que ingresa en la fractura.

[0006] La viscosidad de la mayoría de los fluidos de estimulación se genera utilizando agentes viscosificantes poliméricos hidratables. Los agentes de reticulación en estos fluidos aumentan la viscosidad del fluido y por lo tanto mejoran la estimulación del pozo tratado. Cuando se utiliza como un fluido de fracturación, el fluido gelificado puede incluir un agente de

apuntalamiento (es decir, agente apuntalante). El agente apuntalante permanece en la fractura producida para evitar el cierre completo de la fractura y para formar un canal conductor que se extiende desde el agujero de pozo en la formación que se está tratando una vez se recupera el fluido de estimulación.

[0007] Los agentes de reticulación convencionales en fluidos de estimulación contienen metales de transición tales como titanio, circonio, aluminio, hierro y antimonio, así como mezclas de los mismos. Dichos agentes de reticulación convencionales incluyen oxiclорuro de circonio, acetato de circonio, lactato de circonio, malato de circonio, citrato de circonio, lactato de titanio, malato de titanio, citrato de titanio y similares. Otros agentes de reticulación convencionales incluyen complejos de compuestos de metales de transición tales como complejos de circonio/trietanolamina.

[0008] Mientras que los agentes de reticulación convencionales permiten que se obtenga la viscosidad requerida, no son particularmente amigables con el medio ambiente. Subsiste la necesidad de un agente de reticulación que aumentaría efectivamente la viscosidad del agente de viscosidad polimérico, como un agente de reticulación convencional, pero que sea amigable con el medio ambiente que tenga uno o más de los atributos o capacidades descritas o mostradas en, o según pueda ser evidente a partir de, las otras partes de esta patente.

Resumen de la Descripción

[0009] En una realización, se describe un fluido de tratamiento de pozo que contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico así como también un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio.

[0010] En otra realización, se describe un fluido de tratamiento de pozo que contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación también contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El pH del fluido normalmente está entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,5.

[0011] En otra realización, se describe un fluido de tratamiento de pozo que contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido también contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El fluido contiene adicionalmente un agente de regulación de ácido de tal manera que el pH del fluido está entre desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 6,5.

[0012] En otra realización, se describe un fluido de tratamiento de pozo que contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido también contiene un polímero hidratable capaz de

gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El fluido contiene adicionalmente un agente de regulación básico de tal manera que el pH del fluido está entre desde aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 11,0.

5

[00013] En otra realización, se proporciona un método para estimular una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de tratamiento de pozo se bombea en el agujero de pozo, el fluido de tratamiento de pozo contiene un
10 reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de tratamiento de pozo contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio.

15

[00014] En otra realización, se proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de fracturación se bombea en el agujero de pozo a una presión suficiente para iniciar o ampliar una
20 fractura, el fluido de fracturación contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio.

25

[00015] En otra realización, se proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de fracturación se bombea en el agujero de pozo, el fluido de fracturación contiene un reticulador de

acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El pH del fluido de fracturación normalmente está entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,5.

[00016] En otra realización, se proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de fracturación se bombea en el agujero de pozo, el fluido de fracturación contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. Adicionalmente, el fluido de fracturación contiene adicionalmente un agente de regulación de ácido de tal manera que el pH del fluido de fracturación está entre desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 6,5.

20

[00017] En otra realización, se proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de fracturación se bombea en el agujero de pozo, el fluido de fracturación contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. Adicionalmente, el fluido de fracturación contiene adicionalmente un agente de

25

regulación básico de tal manera que el pH del fluido de fracturación está entre desde aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 11,0.

5 [00018] En otra realización, se describe un método para estimular una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido que contiene acetilacetato de circonio disuelto en una mezcla de alcohol bencílico se bombea en el agujero de pozo. El fluido de fracturación contiene adicionalmente un
10 polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. La presencia del acetilacetato de circonio en el fluido retarda la reticulación del polímero hidratable hasta que la temperatura dentro del pozo es por lo menos 100° F.

15

[00019] En otra realización, se describe un método para estimular una formación subterránea penetrada por agujero de pozo en donde un fluido que contiene acetilacetato de circonio disuelto en una mezcla de alcohol bencílico se bombea en el agujero de pozo.
20 El fluido de fracturación contiene adicionalmente un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. Adicionalmente, el fluido de fracturación contiene adicionalmente un agente de regulación de ácido de tal manera que el pH del fluido de
25 fracturación está entre desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 6,5. La presencia del acetilacetato de circonio en el fluido retarda la reticulación del polímero hidratable hasta que la temperatura dentro del pozo es por lo menos 100° F.

[00020] En otra realización, se describe un método para fracturar una formación subterránea penetrada por agujero de pozo en donde un fluido que contiene acetilacetato de circonio disuelto en una mezcla de alcohol bencílico se bombea en el agujero de pozo.

5 El fluido de fracturación contiene adicionalmente un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. Adicionalmente, el fluido de fracturación contiene adicionalmente un agente de regulación básico de tal manera que el pH del fluido de
10 fracturación está entre desde aproximadamente 8,.0 hasta aproximadamente 11,0. La presencia del acetilacetato de circonio en el fluido retarda la reticulación del polímero hidratable hasta que la temperatura dentro del pozo es por lo menos 100° F.

15

[00021] En otra realización, se describe un método para estimular una formación subterránea penetrada por un pozo con un fluido de tratamiento de pozo, en donde el fluido de tratamiento de pozo contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto
20 en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El pH del fluido está entre desde aproximadamente 3,0 hasta aproximadamente 6,5. Después de bombear un fluido de tratamiento de pozo de la
25 primera etapa en un pozo que penetra la formación subterránea, luego se bombea el fluido de tratamiento de pozo de las etapas posteriores. El flujo del fluido en las etapas posteriores se desvía desde una porción de alta permeabilidad o dañada de la

formación hasta una porción de baja permeabilidad o no dañada de la formación.

[00022] En consecuencia, la presente descripción incluye
5 características y ventajas que se consideran permiten el avance
en la fracturación de una formación subterránea. Las
características y ventajas de la presente descripción se han
descrito anteriormente y las características y beneficios
adicionales serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en
10 la técnica luego de la consideración de la siguiente descripción
detallada de diversas realizaciones y haciendo referencia a los
dibujos acompañantes.

Breve Descripción de los Dibujos

15 [00023] Las siguientes figuras hacen parte de la presente
especificación, se incluyen para demostrar ciertos aspectos de
las diversas realizaciones de esta descripción y se les hace
referencia en la descripción detallada aquí:

20 [00024] La Figura 1 es una gráfica de la viscosidad aparente de
fluidos que contienen el reticulador biodegradable de la
descripción y carboximetil guar en donde el fluido se regula a un
pH de aproximadamente 10 y adicionalmente contrasta un fluido
regulado de la técnica anterior que contiene un reticulador no
25 biodegradable.

[00025] La Figura 2 es una gráfica de la viscosidad aparente de
fluidos que contienen el reticulador biodegradable definido en la

descripción y carboximetil guar en donde los fluidos se regulan a condiciones de pH básicas así como también ácidas.

5 [00026] La Figura 3 es una gráfica de la viscosidad aparente de fluidos que contienen el reticulador biodegradable definido en la descripción y carboximetilhidroxipropil guar en donde los fluidos se regulan a condiciones de pH básicas así como también ácidas.

10 [00027] La Figura 4 es una gráfica de la viscosidad aparente de fluidos que contienen el reticulador biodegradable definido en la descripción y un polímero hidratable de un copolímero de sulfonato de acrilamido-metil propano/ácido acrílico (AMPS/AA) y fosfonato de vinilo en donde los fluidos se regulan a un pH de 5,5.

15

Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

[00028] Las características y ventajas de la presente descripción y las características y beneficios adicionales serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica luego de consideración de la siguiente descripción detallada de las realizaciones de ejemplo de la presente descripción y en referencia a las figuras acompañantes. Se debe entender que la descripción aquí y los dibujos acompañantes, que son realizaciones de ejemplo, no están destinados a limitar las reivindicaciones de esta patente o cualquier patente o solicitud de patente que reivindique la prioridad de la misma. Por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caigan dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones. Se pueden hacer muchos cambios a

20

25

las realizaciones y los detalles particulares descritos aquí sin apartarse de dicho espíritu y alcance.

[00029] Como se utiliza aquí y a lo largo de varias porciones (y
5 encabezados) de esta solicitud de patente, no se pretende que los términos "descripción", "presente descripción" y variaciones de las mismas signifiquen cada posible realización abarcada por esta descripción cualquiera de las reivindicaciones. También, el término "que comprende" como se utiliza aquí y en las
10 reivindicaciones adjuntas se utiliza en una forma abierta, y por lo tanto se debe interpretar en el sentido de "que incluye, pero no limitado a...". El término "copolímero" como se utiliza aquí comprenderá un polímero derivado de dos o más monómeros y deberá incluir terpolímeros. Adicionalmente, la referencia en el
15 presente documento y en las reivindicaciones adjuntas a componentes no limita necesariamente la presente descripción o reivindicaciones adjuntas a uno solo de dichos componentes o aspectos, sino que se debe interpretar en general, en el sentido de uno o más, según sea adecuado.

20

[00030] Como una realización de la presente descripción, se proporciona una composición de fluido de tratamiento de pozo, en donde el agente de reticulación es acetilacetato de circonio. El agente de reticulación es biodegradable en agua dulce y agua
25 salada. El agente de reticulación se disuelve en un disolvente amigable con el medio ambiente y se puede utilizar en fluidos de pH bajo, así como también en pH alto utilizando diversos polímeros hidratables capaces de gelificación en su presencia.

[00031] Como tal, los fluidos descritos en este documento proporcionan una alternativa ecológica a los fluidos de tratamiento que contienen agentes de reticulación convencionales. La viscosidad de los fluidos que tienen acetilacetato de circonio biodegradable como agente de reticulación es sustancialmente la misma que la viscosidad de los fluidos que contienen agentes de reticulación no biodegradables convencionales.

10 [00032] Los fluidos descritos aquí son particularmente efectivos para uso para estimular un pozo, que incluye un pozo de gas, pozo de crudo, pozo de agua, etc. En una realización, los fluidos de tratamiento de pozo descritos aquí se utilizan durante una operación de fracturación hidráulica o durante una operación de acidificación. En esta última, los fluidos son capaces de ser desviados desde la porción de alta permeabilidad o dañada de la formación hasta porción de baja permeabilidad o no dañada de la formación.

20 [00033] Los fluidos descritos aquí adicionalmente pueden ser fluidos espumados especialmente donde se desea que se utilicen para pozos de baja de presión o en las zonas sensibles al agua.

[00034] En una realización, el acetilacetato de circonio se disuelve en alcohol bencílico. En otra realización, el disolvente puede ser una mezcla de alcohol bencílico y 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4(il) -metanol. Cuando de utiliza la mezcla, la cantidad de 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4(il) -metanol en la mezcla puede ser desde 10 hasta 90 por ciento en volumen, más normalmente desde

aproximadamente 40 hasta aproximadamente 60 por ciento en volumen.

[00035] Normalmente, la cantidad de reticulador de
5 acetilacetato de circonio disuelto en el solvente de alcohol
bencílico (o mezcla de disolvente) es desde 6 hasta 20 por ciento
en peso, más normalmente desde aproximadamente 8 hasta
aproximadamente 12 por ciento en peso. La cantidad de agente de
reticulación (disuelto en el alcohol bencílico o mezcla de
10 alcohol bencílico) es generalmente desde aproximadamente 1,5
hasta aproximadamente 150 libras por 1.000 galones de fluido de
fracturación acuoso.

[00036] La cantidad de agente de reticulación presente en el
15 fluido acuoso es aquella cantidad requerida para efectuar
gelación o viscosificación del fluido a o cerca de la temperatura
de fondo de pozo del área objetivo. Normalmente, la cantidad de
polímero hidratable empleada está entre desde aproximadamente 15
hasta aproximadamente 50, preferiblemente desde aproximadamente
20 20 hasta aproximadamente 30, libras por 1.000 galones de agua en
el fluido.

[00037] El polímero hidratable para uso en el fluido descrito
aquí puede ser un polímero sintético o natural y puede contener
25 uno o más grupos funcionales, tales como un grupo hidroxilo,
carboxilo, sulfato, sulfonato, amino o amido. Los polímeros
sintéticos y naturales preferidos incluyen polisacáridos y
derivados de los mismos, alcoholes alcohol polivinílicos,
poliacrilatos (que incluyen (met) acrilatos), polipirrolidona,

poliacrilamida (que incluyen (met) acrilamidas), así como sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano y mezclas de los mismos.

[00038] Los polisacáridos y derivados adecuados incluyen aquellos
5 que contienen una o más unidades de monosacáridos de galactosa, fructosa, manosa, glucósido, glucosa, xilosa, arabinosa, ácido glucurónico y sulfato de piranosilo. Estos incluyen gomas de guar no derivadas y derivadas, goma de algarroba, goma karaya, tara, xantano, succinoglicano, escleroglucano y carragenina. Estos
10 polisacáridos incluyen gomas guar y derivados, almidones y gomas de galactomanano.

[00039] En una realización preferida, el polímero hidratable es un guar no derivatizada o guar derivatizada, tal como una guar
15 hidroxialquilatado (como hidroxipropil guar), un carboxialquil guar (como carboximetil guar) o un carboxialquilhdroxialquil guar como carboximetilhidroxipropilo). Se prefieren carboximetil guar, hidroxipropil guar, hidroxietil guar, hidroxibutil guar y carboximetilhidroxipropil guar. A menudo se prefiere el CMHPG
20 debido a su facilidad de hidratación, disponibilidad y tolerancia al agua dura.

[00040] En una realización, el polímero hidratable es guar hidroxialquilatada que tiene un peso molecular de aproximadamente
25 1 a aproximadamente 3 millones. El grado de sustitución (DS) de guar carboxilatada puede estar entre desde aproximadamente 0,08 hasta aproximadamente 0,18 y el contenido de hidroxipropilo de la guar hidroxialquilatada puede estar entre desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6.

[00041] Adicionalmente, el polisacárido puede ser un derivado
 celulósico tal como una hidroxialquil celulosa o
 alquilhidroxialquil celulosa, derivados de carboxialquil celulosa
 5 tales como hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa,
 hidroxibutil celulosa, hidroxietilmetil celulosa,
 hidroxipropilmetil celulosa, hidroxibutilmetil celulosa,
 metilhidroxietil celulosa, metilhidroxipropil celulosa,
 etilhidroxietil celulosa, carboxietilcelulosa,
 10 carboximetilcelulosa y carboximetilhidroxietil celulosa.

[00042] Los polímeros sintéticos adecuados son aquellos
 copolímeros derivados de por lo menos un monómero de una unidad
 de acrilamida y un grupo de sal de amonio cuaternario y,
 15 opcionalmente, un acrilato y/o un monómero heterocíclico de
 nitrógeno. La relación molar de la unidad de acrilamida y sal de
 amonio cuaternario en el copolímero está generalmente entre
 aproximadamente 1: 5 a aproximadamente 5: 1.

[00043] Ejemplos de sal de amonio cuaternario utilizada incluyen
 aquellas obtenidas por cationización un monómero que contiene
 amino terciario tal como (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,
 (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-
 dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo,
 25 (met)acrilamida de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilamida de
 N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilamida de N,N-
 dimetilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dietilaminopropilo,
 p-dimetilaminometilestireno, p-dimetilaminoetilestireno, p-
 dietilaminometilestireno o p-dietilaminoetilestireno con un

agente de cationización, por ejemplo, un grupo alquilo halogenado tal como cloruro de metilo, bromuro de metilo o yoduro de metilo, un ácido dialquilsulfúrico tal como ácido dimetilsulfúrico, una sal de ácido mineral de amina terciaria agregada a
 5 epiclorhidrina, tal como N-(3-cloro-2- hidroxipropil)-N,N,N-trimetilamonio, una sal inorgánica tal como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o un ácido carboxílico tal como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico.

10

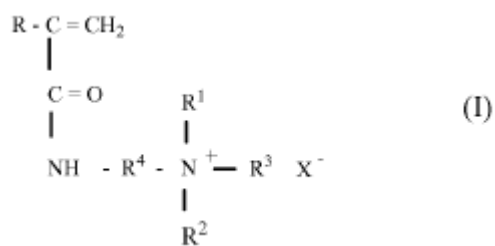
[00044] Adicionalmente se incluyen otras sales de ialquildialil amonio, sales de polivinil bencil trialquil amonio, sales poliepiclorhidrina cuaternaria de con trialquil aminas, sales de polimetacrilamidoalquiltrialquil amonio, sales de
 15 polimetacriloiloxialquiltrialquil amonio, y sales de polimetacriloiloxialquil dialquil hidroxialquil amonio en donde el alquilo es preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₃. Estos incluyen sales de polivinil bencil trimetil amonio, sales de poliepiclorohidrina cuaternizada con trimetil amina, sales de
 20 polimetacrilamidopropiltrimetil amonio, sales de polimetacriloiloxietiltrimetil amonio, cloruro de poli(acrilamido)propiltrimonio y sal de polimetacriloiloxietil dimetil hidroxietil amonio.

25

[00045] Las sales de amonio cuaternario preferidas incluyen sales de dimetildialilamonio, tales como cloruro de dimetildialilamonio, y derivados de acrilamida o ácido acrílico tal como cloruro de acrilamidoetiltrimetilamonio, sal de amonio cuaternario de acrilamida/cloruro de dimetilaminoetil acrilato de

metilo, poli(sal de amonio de cloruro de acrilamida/dimetilaminoetil metacrilato de metilo), poli(cloruro de acrilamida/dialildimetil amonio), poli(sal de amonio cuaternario de cloruro de dimetilaminoetil acrilato de metilo), y
 5 poli(sal de amonio cuaternario de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato de metilo).

[00046] En otra realización especialmente preferida, la sal de amonio cuaternaria es de la fórmula:



10 en donde R es metilo o hidrógeno; R⁴ es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo o grupos alcoxi (preferiblemente etoxi y metoxi); aún más preferiblemente R⁴ es -CH₂CH₂CH₂-; X es halógeno, preferiblemente cloro; y R¹, R² y R³ se
 15 seleccionan independientemente del grupo que consiste de grupos alquilo y alcoxi, preferiblemente los grupos metilo, etilo, metoxi y etoxi, aún más preferiblemente R¹, R² y R³ son cada uno metilo.

20 [00047] Adecuadas para uso como la unidad "acrilamida" son acrilamida, (met)acrilamida, diacetona acrilamida, y N-metilolacrilamida.

[00048] En una realización alternativa, el copolímero para uso en
 25 la descripción es un terpolímero de un ácido acrílico, una acrilamida y sal de amonio cuaternario. Adecuado como uso para el

acrilato son ácido acrílico, ácido (met) acrílico, así como una sal de ácido acrílico o ácido (met) acrílico. Dichas sales incluyen sales de metales alcalinos, como sales de sodio. La relación molar del ácido acrílico o una sal del mismo (cuando
5 está presente) y la acrilamida normalmente esta entre aproximadamente 2: 1 a aproximadamente 1: 3, preferiblemente 1: 1.

[00049] En aún otra realización alternativa, el copolímero para
10 uso en la descripción es un terpolímero de acrilamida, sal de amonio cuaternario y un compuesto heterocíclico de nitrógeno. Los compuestos heterocíclicos de nitrógeno adecuados incluyen N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilcaprolactama, N-vinilimidazol y N-vinilpiridina. El
15 terpolímero puede contener además un acrilato. Cuando está presente, la relación molar del compuesto heterocíclico de nitrógeno y la acrilamida normalmente está entre aproximadamente 90: 10 a aproximadamente 10:90. En una realización preferida, el terpolímero comprende monómeros en las relaciones molares de 10 a
20 90 (acrilamida), 5 a 80 (sal de amonio cuaternario) y de 5 a 80 (compuesto heterocíclico de nitrógeno) (en donde la suma molar de acrilamida, sal de amonio cuaternario y compuesto heterocíclico de nitrógeno es 100).

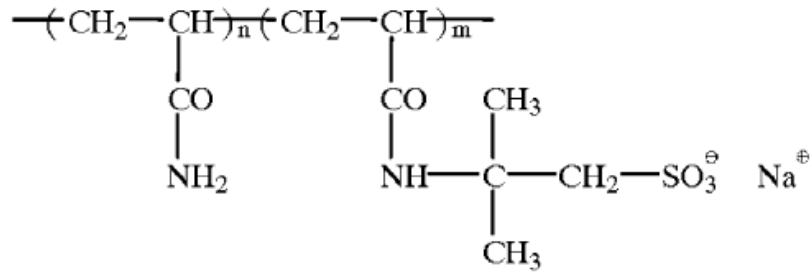
25 [00050] Otros ejemplos no limitativos de polímeros hidratables sintéticos útiles incluyen alcohol de polivinilo, poli 2-amino-2-metílico del ácido propano sulfónico, poliacrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada y copolímeros que

contienen acrilamida, terpolímeros que contienen acrilamida, un acrilato, y una tercera especie .

[00050] Otros ejemplos no limitantes de polímeros hidratables
5 sintéticos útiles incluyen alcohol polivinílico, ácido poli 2-amino-2-metil propano sulfónico, poliacrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada y copolímeros que contienen acrilamida, terpolímeros que contienen acrilamida, acrilato, y una tercer especie. Como se define aquí, la poliacrilamida (PA) es un
10 polímero de acrilamida que tiene sustancialmente menor de 1% de los grupos de acrilamida en la forma de grupos carboxilato. La poliacrilamida (PHPA) parcialmente hidrolizada es un polímero que tiene por lo menos 1%, pero no 100%, de los grupos acrilamida en la forma de grupos carboxilato.

15 [00051] En un modo preferido, el polímero sintético es un polímero de emulsión tal como copolímeros de ácido acrilamidometilpropano sulfónico (AMPS), tal como copolímeros de AMPS y acrilamida, copolímero de sulfonato de acrilamido-metil
20 propano/ácido acrílico (AMPS/AA), copolímero fosfinatado maleico (PHOS/MA) o sal de sodio de terpolímeros de ácido polimaleico/ácido acrílico/sulfonato de acrilamido-metil propano (PMA/AMPS) así como también sales de los mismos y combinaciones de los mismos.

25 [00052] Se prefieren especialmente los copolímeros preferidos son de la fórmula:



en donde m es 2 a 5 y n es 4 a 8. En una realización, dichos copolímeros en emulsión comprenden una dispersión de polímero en una fase de hidrocarburo. En otra realización, el polímero de emulsión comprende partículas de microemulsión. En aún otra realización, el polímero de emulsión comprende una dispersión de polímero líquida. En todavía otra realización, el polímero en emulsión tiene una composición general de aproximadamente 20 a 50% de ácido acrilamidometilpropano sulfónico (AMPS), aproximadamente 2 a 5% de ácido acrílico, y aproximadamente 45 a 78% de acrilamida. Más preferiblemente, el polímero comprende aproximadamente 35 a 50% de AMPS.

[00053] Un copolímero preferido para uso en la descripción se establece en la Patente Estadounidense No. 8,022,015, incorporada aquí mediante referencia. Dichos copolímeros incluyen aquellos derivados desde aproximadamente acrilamida, ácido acrilamido metilpropanosulfónico y fosfonato de vinilo que incluyen aquellos que contienen desde aproximadamente 20 a aproximadamente 90% en peso de acrilamida, aproximadamente 9 a aproximadamente 80% en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso de fosfonato de vinilo; alternativamente, desde aproximadamente 30 a aproximadamente 80% en peso de acrilamida, aproximadamente 25 a aproximadamente 60%

en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y aproximadamente 0.2 a aproximadamente 10% en peso de fosfonato de vinilo; alternativamente, desde aproximadamente 40 a aproximadamente 70% en peso de acrilamida, aproximadamente 30 a 5 aproximadamente 40% en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en peso de fosfonato de vinilo; o alternativamente, aproximadamente 50% en peso de acrilamida, aproximadamente 30% en peso de ácido 10 acrilamidometilpropanosulfónico, aproximadamente 2% en peso de fosfonato de vinilo, y el resto de copolímeros de acrilamida y ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

[00054] El acetil acetato de circonio disuelto en el disolvente 15 descrito aquí adicionalmente se puede regular a un rango de pH deseado para hacer fluidos ácidos así como también básicos. El pH del fluido puede estar entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,5. Como tal, los fluidos que contienen el agente de reticulación se puede regular con agentes de regulación 20 ácidos así como también básicos.

[00055] En general, cualquier regulador de pH capaz de mantener un pH ácido o básico del fluido de tratamiento de pozo dentro del rango de pH deseado se puede utilizar como un componente del 25 fluido. Los reguladores de pH adecuados serán evidentes para aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, reguladores de pH de ejemplo para mantener un fluido ácido pueden ser ácidos orgánicos débiles y sales asociados, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido acético glacial, acetato de sodio, ácido

fórmico y sus combinaciones. Los reguladores de pH adecuados para el mantenimiento de un fluido básico puede ser hidróxido de potasio, carbonato de potasio o una mezcla de los mismos.

5 [00056] El regulador de pH se puede utilizar en una concentración que varía de aproximadamente 1 galón por 1.000 galones de líquido a aproximadamente 3 litros por 1.000 litros de fluido.

[00057] En una realización, el regulador de pH mantiene un pH
10 entre aproximadamente 4,0 a aproximadamente 6,5, normalmente entre aproximadamente 4,5 a aproximadamente 5,5. Un fluido de pH bajo regulado es a menudo de gran beneficio en la descomposición de la estructura polimérica del polímero hidratable. Como tal, el fluido de bajo pH es de gran beneficio durante limpieza.
15 Adicionalmente, los fluidos de bajo pH regulados son normalmente más preferidos con formaciones de arenisca de baja permeabilidad ya que provocan menos daño a la permeabilidad en dichas formaciones. Adicionalmente, a menudo se prefieren más con depósitos bajo presión y pozos con problemas graves de arcilla,
20 ya que impiden de manera efectiva la hinchazón de arcilla y la migración de arcilla. La hinchazón y migración de arcilla puede dañar la conductividad de la fractura. Adicionalmente, son más preferidos en aquellos casos en donde el nitrógeno o el dióxido de carbono se utilizan con el fluido de fracturación.

25

[00058] En otra realización, el regulador de pH puede mantener el pH del fluido para que esté entre aproximadamente 8,0 a aproximadamente 11,0, normalmente entre aproximadamente 9,0 a aproximadamente 10,5. Dichos fluidos son particularmente

deseables cuando se utilizan enzimas rompedoras. Por ejemplo los catalizadores enzimáticos son a menudo solo efectivos en medio básico. Este es especialmente el caso en donde el polímero hidratable es una goma de galactomanano.

5

[00059] Adicionalmente al polímero hidratable, también pueden ser útil el agente de reticulación y regulación o agentes de ajuste de pH, varios aditivos en los fluidos descritos aquí. Los aditivos utilizados en la industria del crudo y gas y conocidos en la técnica, que incluyen pero no se limitan a, inhibidores de corrosión, no-emulsionantes, agentes de control de hierro, aditivos de retardo, tirantes de limo, aditivos de contraflujo, estabilizador de arcilla, tensoactivos, interruptores de gel, agentes formadores de complejos, biocidas, agente reductor de tensión superficial, inhibidores de incrustaciones, inhibidores de hidratos de gas, ácidos o mezclas de los mismos. Otros aditivos adecuados útiles en la presente descripción serán evidentes para aquellos expertos en la técnica y se deben considerar dentro del alcance de la presente descripción.

20

[00060] El fluido de tratamiento de pozo descrito aquí es particularmente efectivo como un fluido de fracturación en donde el fluido se bombea en un agujero de pozo que penetra en una formación subterránea con el fin de iniciar o ampliar una fractura. El fluido de fracturación se inyecta a una velocidad suficiente para fracturar la formación y colocar agente apuntalante en la fractura.

25

[00061] Como un fluido de fracturación, el tratamiento de pozo puede contener adicionalmente un agente apuntalante. agentes apuntalantes incluyen aquellos conocidos convencionalmente en la técnica, que incluyen perlas de arena de cuarzo, perlas de vidrio, gránulos de aluminio, cerámicas, perlas de plástico y partículas ultra ligeras (ULW), tales como cáscaras molidas o trituradas de frutos secos como nuez, coco, pacanas, almendras, nuez de marfil, nuez de Brasil, etc.; cáscaras de semillas molidas y trituradas (que incluyen huesos de frutas) de semillas de frutas como ciruela, oliva, melocotón, cereza, albaricoque, etc.; cáscaras de semillas molidas y trituradas de otras plantas como maíz (por ejemplo, mazorcas de maíz o granos de maíz), etc.; materiales de madera procesada, tales como aquellos derivados de maderas como el roble, nogal americano, nogal, álamo, caoba, etc., que incluyen dichas maderas que se han procesado mediante trituración, astillado, u otra forma de formación de partículas, procesamiento, etc. Adicionalmente el agente apuntalante puede incluir cerámicas porosas o partículas poliméricas orgánicas. El material en partículas poroso se puede tratar con un material penetrante no poroso, la capa de recubrimiento o capa de acristalamiento. También se pueden utilizar mezclas de dichos agentes apuntalantes.

[00062] Cuando está presente, la cantidad de agente de apuntalante en el fluido de tratamiento de pozo normalmente está entre aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12,0, preferiblemente entre aproximadamente 1 a aproximadamente 8,0 libras de agente apuntalante por galón de fluido de tratamiento de pozo.

[00063] Adicionalmente a su utilización como fluidos de fracturación, los fluidos descritos aquí que tienen un pH de entre aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6,5 se pueden utilizar adicionalmente como un fluido de acidificación en la estimulación de una formación subterránea penetrada por un pozo donde las etapas del fluido se pueden desviar en zonas productivas de una formación que tiene diversas permeabilidades. El fluido es capaz de ser desviado desde una zona de alta permeabilidad hasta una zona de baja permeabilidad de una formación subterránea. Debido a que conductividad es la permeabilidad multiplicada por la geometría de la inyección, esto es sinónimo a la afirmación de que el fluido de tratamiento de pozo descrito aquí es capaz de ser desviado desde una fractura primaria altamente conductora hasta las fracturas secundarias menos conductoras. Adicionalmente, debido a que la conductividad es una función que se relaciona con la resistencia al flujo de entrada, la referencia a una fractura conductora como se utiliza aquí se considera sinónimo de un área de depósito conductoa.

[00064] Cuando se utiliza como un desviador, el fluido se puede bombear directamente a la zona de alta permeabilidad de la formación de pozo. La mayoría del fluido de divergencia entrará en la zona de alta permeabilidad o no dañada y formará un "tapón" temporal o "píldora viscosa" del aumento de la viscosidad del fluido, mientras que la zona de permeabilidad más baja tiene poca invasión. Esta "píldora viscosa" temporal provoca un aumento de presión y desvía el fluido a una porción de menor permeabilidad de la formación.

[00065] Normalmente los fluidos encuentran alto corte mientras que se bombea a través del tubo que penetra en el agujero de pozo. Por lo tanto, es deseable que el fluido tenga un mecanismo de retardo de reticulación con el fin de minimizar la fricción, es decir, no tener que bombear un fluido altamente viscoso a la luz de los requisitos de alta potencia resultantes. Adicionalmente, un retraso en la reticulación a través de un entorno de agujero de pozo de alto corte minimiza la degradación de corte y la pérdida de viscosidad del fluido. Desafortunadamente, es muy difícil controlar el retraso de los fluidos de pH bajo, en particular después de la adición de dióxido de carbono. Los fluidos definidos aquí por lo tanto ofrecen una ventaja sobre los fluidos de la técnica anterior ya que el agente de reticulación proporciona un mecanismo de retardo para interactuar con el polímero hidratable.

[00066] El agente de reticulación descrito aquí se puede combinar con los otros componentes del fluido en un proceso por tandas realizado en la localización del pozo utilizando recipientes de mezcla o se pueden mezclar en tanda lejos de la localización del pozo y transportar a la localización del pozo. En una realización preferida, el fluido se prepara sobre la marcha utilizando métodos de mezclado continuo en la localización del pozo.

[00067] Todos los porcentajes establecidos en los ejemplos se dan en términos de unidades de peso excepto cuando se indica lo contrario.

EJEMPLOS

[00068] Ejemplo 1. Se prepararon fluidos acuosos que comprendían de 2,5 galones por mil (gpt) o 3,75 gpt de un 10% en peso de solución de acetilacetato de circonio (IV) en alcohol bencílico, 7,5 gpt de una lechada de 4 libras por galón (ppg) de carboximetil guar (CMG) en aceite mineral, 3 gpt de estabilizador en gel de tiosulfato de sodio, 1 gpt de BF-9L, un regulador de alto pH comercialmente disponible de Baker Hughes Incorporated y 1 gpt de un estabilizador de arcilla, disponible comercialmente como CLAYTREAT 3C™ de Baker Hughes Incorporated. En una comparación 1,5 gpt de XLW-14, un agente de reticulación de circonato/trietanolamina descrito en la Patente Estadounidense No. 4,534,870 y disponible de Baker Hughes Incorporated, se utilizó en lugar del reticulador presente, acetilacetato de circonio en alcohol bencílico. El pH de cada uno de los fluidos fue de aproximadamente 10,0.

[00069] Los fluidos luego se colocaron en una taza de sujeción especial adherida a un modelo viscosímetro Fann50 50C. Luego se aplicó presión de nitrógeno (300 psi) en la taza que luego se redujo en un baño de aceite caliente. Luego, el Fann50 se estableció para determinar la viscosidad del fluido de prueba a una velocidad de corte de 100 sec^{-1} . Las mediciones de la viscosidad de los fluidos se ilustran en la Figura 1.

[00070] La Figura 1 ilustra que los fluidos regulados de un pH de aproximadamente 10 y que contienen el reticulador biodegradable definido en la descripción proporciona viscosidad comparable como los fluidos de pH similar que contienen los agentes de reticulación no biodegradables de la técnica anterior.

[00071] Ejemplo 2. Se prepararon tres fluidos regulados que comprenden un 10% en peso de solución de acetilacetato de circonio (IV) en alcohol bencílico y 7,5 gpt de una lechada de 4
 5 libras por galón (ppg), carboximetil guar (CMG) en aceite mineral. 0,5 gpt de BF-9L se agregó a dos de las soluciones y se reticuló con un 1,5 y 2 gpt de solución de reticulación que resulta en un pH regulado de aproximadamente 10,0 y 9,5, respectivamente. Utilizando 2 gpt de BF-10L, un agente regulador
 10 de una mezcla de ácido acético y ácido acético glacial, comercialmente disponible de Baker Hughes Incorporated. El tercer fluido se reticuló con 1,5 gpt de agente de reticulación que resulta en un pH regulado de aproximadamente 5,0. El acetilacetato de circonio (IV) en el fluido regulado a un pH de
 15 5,0 se disolvió en una mezcla v/v 50:50 de alcohol bencílico: 2,2-dimetil-1, 3-dioxolam-4-metanol.

[00072] Los fluidos luego se colocaron en una taza de sujeción especial adherida a un modelo viscosímetro Fann50 50C. Luego se
 20 aplicó presión de nitrógeno (300 psi) en la taza que luego se redujo en un baño de aceite caliente a 200° F. A continuación, el Fann50 se estableció para determinar la viscosidad del fluido de prueba a una velocidad de corte de 100 sec⁻¹. Las mediciones de la viscosidad de los fluidos se ilustran en la Figura 2.

25

[00073] La Figura 2 ilustra que el reticulador biodegradable definido en la descripción proporciona la viscosidad requerida para fluidos de fracturación regulados a condiciones de pH básicas así como también ácidas.

[00074] Ejemplo 3. Se prepararon tres fluidos regulados que comprendían un 10% en peso de solución de acetilacetato de circonio (IV) en alcohol bencílico y 7,5 gpt de una lechada de 4
5 libras por galón (ppg) carboximetilhidroxipropil guar (CMHPG) en aceite mineral. Se agregaron 0,5 gpt de BF-9L a dos de las soluciones y se reticularon con una solución de reticulador 1,5 y 2 gpt que resulta pH regulado de aproximadamente 10,0 y 9,5, respectivamente. Utilizando 2 gpt de BF-10L, un agente regulador
10 de una mezcla de ácido acético y ácido acético glacial, comercialmente disponible de Baker Hughes Incorporated. El tercer fluido se reticuló con 2 gpt del reticulador que resulta en un pH regulado de aproximadamente 5,5 utilizando BF-10L, un agente regulador de una mezcla de ácido acético y ácido acético glacial,
15 comercialmente disponible de Baker Hughes Incorporated. Los fluidos luego se colocaron en una taza de sujeción especial adherida a un modelo viscosímetro Fann50 50C. Luego se aplicó presión de nitrógeno (300 psi) en la taza que luego se redujo en un baño de aceite caliente a 200° F. A continuación, el Fann50 se
20 estableció para determinar la viscosidad del fluido de prueba a una velocidad de corte de 100 sec^{-1} . Las mediciones de la viscosidad de los fluidos se ilustran en la Figura 3.

[00075] La Figura 3 ilustra que el reticulador biodegradable
25 definido en la descripción proporciona la viscosidad requerida para los fluidos de fracturación regulados a condiciones de pH básicas así como también ácidas.

Ejemplo 4. Se prepararon fluidos acuosos que comprendían 1,5 gpt de 10% en peso de solución de acetilacetato de circonio (IV) disuelto en una mezcla 50:50 v/v de alcohol bencílico: 2,2-dimetil-1, 3-dioxolam-4 metanol. El fluido también contenía 17,5
5 gpt de una emulsión inversa de un copolímero de sulfonato de acrilamido-metil propano/ácido acrílico (AMPS/AA) y fosfonato de vinilo, descrito en la Patente Estadounidense No. 8,022,015, así como también 1 gpt de tensoactivo (disponible comercialmente como PSA-65L de Baker Hughes Incorporated) y se reguló a un pH de 5,5
10 con BF-10L. Uno de los fluidos también contenía 4 gpt de estabilizador en gel de tiosulfato de sodio.

Los fluidos luego se colocaron en una taza de sujeción especial adherida a un modelo viscosímetro Fann50 50C. Luego se aplicó
15 presión de nitrógeno (300 psi) en la taza que luego se redujo en un baño de aceite caliente a 350° F. A continuación, el Fann50 se estableció para determinar la viscosidad del fluido de prueba a una velocidad de corte de 100 sec⁻¹. Las mediciones de la viscosidad de los fluidos se ilustran en la Figura 4 que ilustra
20 el fluido por ser una alternativa aceptable para reticuladores no biodegradables convencionales en los fluidos de fracturación.

[00076] Aunque se han mostrado y descrito realizaciones de ejemplo de la descripción, muchas variaciones, modificaciones y/o
25 cambios en los fluidos o los métodos de la presente descripción son posibles y dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y se pueden realizar y utilizar por un experto común en la técnica sin apartarse del espíritu o enseñanzas de la descripción y el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por lo

tanto, toda la materia en expuesta aquí o mostrada en los dibujos adjuntos se debe interpretar como ilustrativa, y el alcance de la descripción y las reivindicaciones adjuntas no se debe limitar a las realizaciones descritas y mostradas aquí.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un fluido de tratamiento de pozo que comprende:
- a. un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un
disolvente de alcohol bencílico; y
- b. un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia
10 de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio.
2. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 2, en
donde el pH del fluido está entre desde aproximadamente 3,5 hasta
aproximadamente 11,5.
- 15 3. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 2, en
donde el fluido es un fluido de fracturación.
4. El tratamiento de pozo de la reivindicación 3, en donde el pH
20 del fluido está entre desde aproximadamente 8,0 hasta
aproximadamente 11,0.
5. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 2, en
donde el pH del fluido está entre desde aproximadamente 4,0 hasta
25 aproximadamente 6,5.
6. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 5, en
donde el fluido es un fluido de divergencia.

7. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 1, en donde el polímero hidratable se selecciona del grupo que consiste de goma guar, derivados de goma guar, goma de algarrobo, goma karaya, un derivado celulósico, alcohol polivinílico, ácido poli 2-amino-2-metil propano sulfónico, poliacrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada y copolímeros que contienen acrilamida, polímeros y copolímeros de ácido acrilamidometilpropano sulfónico (AMPS) y sales de los mismos, copolímero fosfinatado maleico (PHOS/MA); y combinaciones de los mismos.

10

8. La composición de tratamiento de pozo de la reivindicación 7, en donde el polímero hidratable se selecciona del grupo que consiste de goma guar, derivados de goma guar, derivados celulósicos, ácido poli 2-amino-2 -metil propano sulfónico, homo- y copolímeros de acrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, polímeros de ácido acrilamidometilpropano sulfónico (AMPS), sales de copolímero de sulfonato de acrilamido-metil propano/ácido acrílico (AMPS/AA), copolímero fosfinatado maleico (PHOS/MA), sales de terpolímeros de ácido polimaleico/ácido acrílico/sulfonato de acrilamido-metil propano (PMA/AMPS), copolímeros derivados de acrilamida, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y fosfonato de vinilo; y combinaciones de los mismos.

20

9. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 8, en donde el polímero hidratable se selecciona del grupo que consiste de guar no derivatizada, hidroxipropil guar, carboximetil guar, carboximetilhidroxipropil guar), carboximetil celulosa, carboximetilhidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa y

25

copolímeros derivados de acrilamida, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y fosfonato de vinilo; y combinaciones de los mismos.

5 10. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 1, en donde la cantidad de reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en el solvente de alcohol bencílico es desde 6 hasta 20 por ciento en peso.

10 11. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 1, en donde el disolvente comprende adicionalmente 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4(il) -metanol.

12. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 11, en
15 donde la relación de volumen de alcohol bencílico: 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4(il) -metanol está entre desde aproximadamente 10:90 hasta 90: 10.

13. Un método para estimular una formación subterránea penetrada
20 por un pozo que comprende introducir en el pozo el fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 1.

14. El método de la reivindicación 13, en donde el pH del fluido de tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 3,5 hasta
25 aproximadamente 11,5.

15. El método de la reivindicación 14, en donde la formación se somete a fracturación hidráulica al bombear el fluido de

tratamiento de pozo en el pozo a una presión suficiente para iniciar o ampliar una fractura en la formación subterránea.

16. El método de la reivindicación 15, en donde el fluido de
5 tratamiento de pozo comprende adicionalmente un regulador y el pH del fluido de tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 6,5.

17. El método de la reivindicación 15, en donde el fluido de
10 tratamiento de pozo comprende adicionalmente un regulador y el pH del tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 11,0.

18. El método de la reivindicación 13, en donde el fluido de
15 tratamiento de pozo comprende adicionalmente un regulador y adicionalmente en donde el pH del fluido de tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 3,0 hasta aproximadamente 6,5.

19. El método de la reivindicación 18, que comprende:
20

(a) bombear el fluido de tratamiento de pozo en el pozo durante una operación de acidificación como una primera etapa de ácido;

(b) bombear en el pozo una o más etapas posteriores del fluido de
25 tratamiento de pozo después de bombear la primera etapa de ácido en la formación; y

(c) desviar el flujo de una o más etapas posteriores del fluido de tratamiento de pozo desde porciones de alta permeabilidad o

dañadas de la formación hasta porciones de baja permeabilidad o no dañadas de la formación.

20. El método de la reivindicación 13, en donde la cantidad de acetilacetato de circonio disuelto en el solvente de alcohol bencílico es desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso.

21. El método de la reivindicación 20, en donde el polímero hidratable se selecciona del grupo que consiste de guar no derivatizada, hidroxipropil guar, carboximetil guar, carboximetilhidroxipropil guar). carboximetil celulosa, carboximetilhidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa y copolímeros derivados de acrilamida, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y fosfonato de vinilo; y combinaciones de los mismos.

22. El método de la reivindicación 13, en donde el disolvente comprende adicionalmente 2,2-dimetil- 1,3-dioxolan-4(il) - metanol.

23. Un método para estimular una formación subterránea penetrada por pozo que comprende:

(a) bombear en el pozo un fluido de tratamiento de pozo que comprende (i) acetilacetato de circonio disuelto en una mezcla de alcohol bencílico y 2,2-dimetil- 1,3-dioxolan-4(il) -metanol; y (ii) un polímero hidratable capaz de gelificación en la

presencia de un agente de reticulación de acetilacetonato de circonio; y

(b) retardar la reticulación del fluido de tratamiento de pozo
5 hasta que la temperatura dentro del pozo sea por lo menos 100° F.

24. El método de la reivindicación 23, en donde el pH del fluido de tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,0.

**FLUIDOS DE TRATAMIENTO DE POZO QUE CONTIENEN UN RETICULADOR DE
CIRCONIO Y MÉTODOS PARA UTILIZAR LOS MISMOS**

RESUMEN:

5

Un fluido de fracturación que contiene un polímero de viscosificación hidratable y un reticulador de acetilacetato de circonio proporciona una alternativa ecológica a sistemas convencionales. El acetilacetato de circonio se disuelve en alcohol bencílico o en una mezcla de alcohol bencílico y 2,2-dimetil-1,3 -dioxolan-4(il) -metanol. El pH del fluido de fracturación puede estar entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,5. El fluido de fracturación puede contener un agente de regulación de ácido o un agente de regulación básico.

10

15

El fluido de fracturación se puede bombear en un pozo con el fin de iniciar o ampliar una fractura dentro de una formación subterránea penetrada por el pozo.

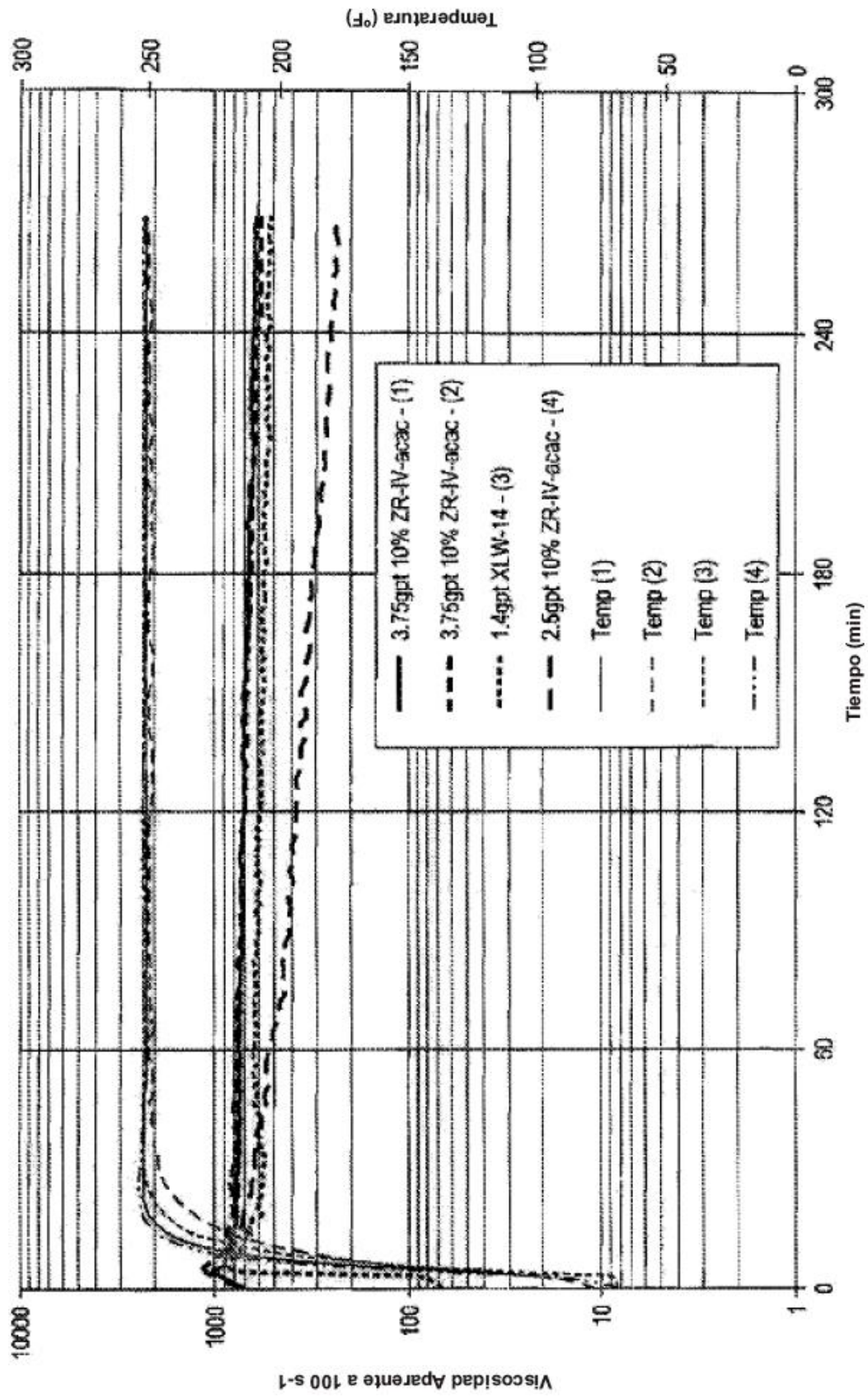
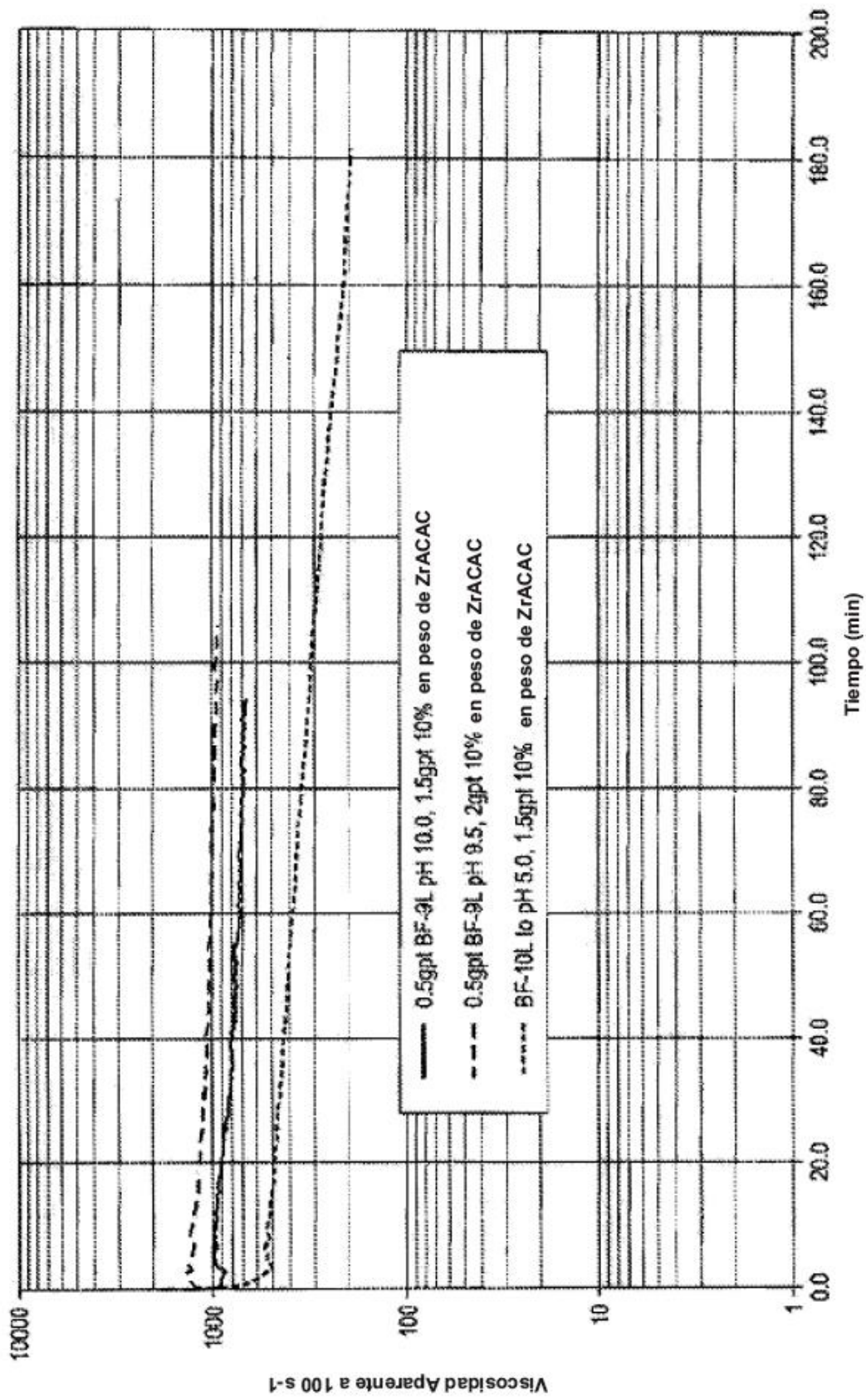


FIG. 1

**FIG. 2**

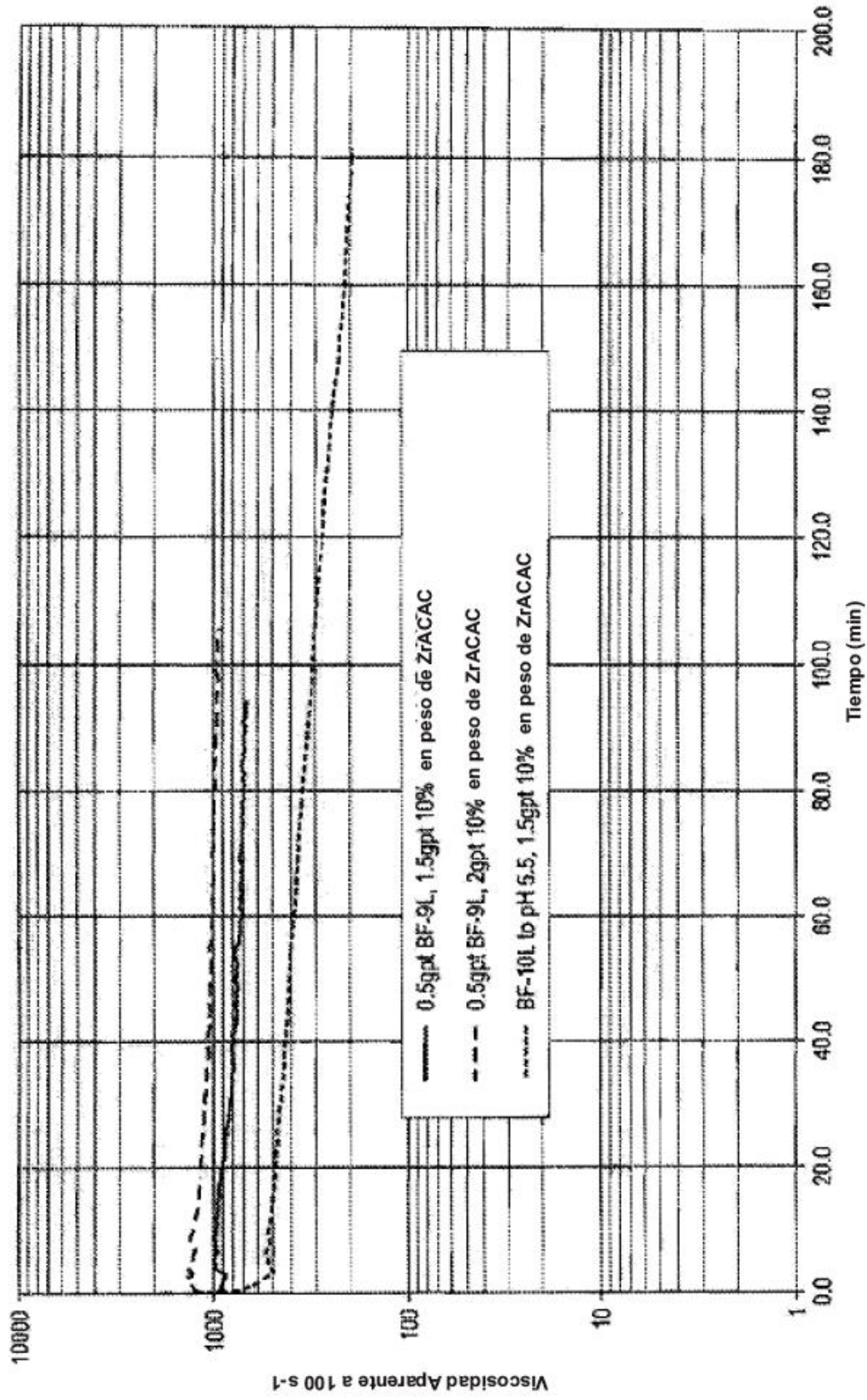
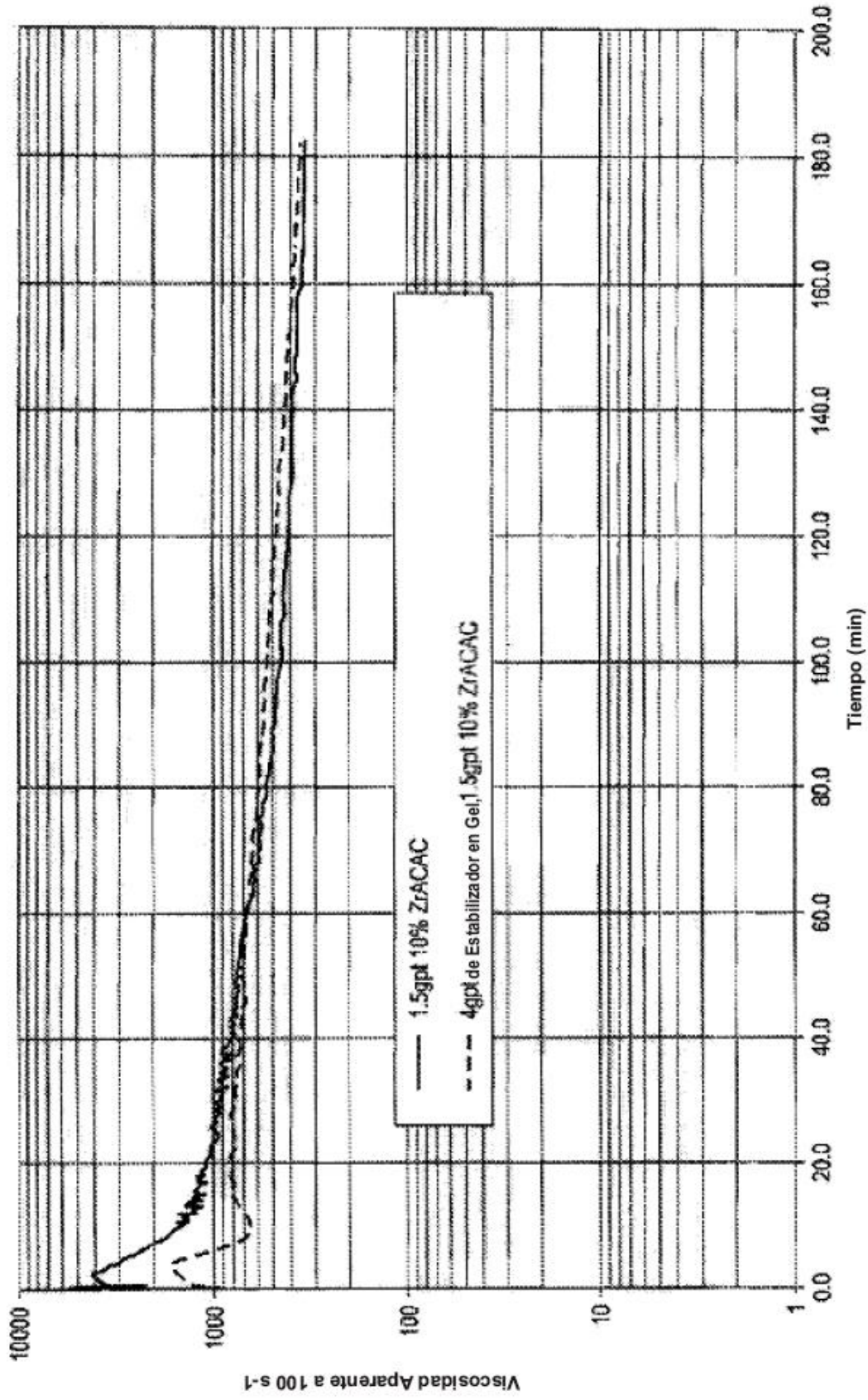


FIG. 3

**FIG. 4**

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un fluido de tratamiento de pozo que comprende:
- a. un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un
disolvente de alcohol bencílico; y
- b. un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia
10 de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio.
2. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 2, en
donde el pH del fluido está entre desde aproximadamente 3,5 hasta
aproximadamente 11,5.
- 15 3. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 2, en
donde el fluido es un fluido de fracturación.
4. El tratamiento de pozo de la reivindicación 3, en donde el pH
20 del fluido está entre desde aproximadamente 8,0 hasta
aproximadamente 11,0.
5. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 2, en
donde el pH del fluido está entre desde aproximadamente 4,0 hasta
25 aproximadamente 6,5.
6. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 5, en
donde el fluido es un fluido de divergencia.

7. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 1, en donde el polímero hidratable se selecciona del grupo que consiste de goma guar, derivados de goma guar, goma de algarrobo, goma karaya, un derivado celulósico, alcohol polivinílico, ácido poli 2-amino-2-metil propano sulfónico, poliacrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada y copolímeros que contienen acrilamida, polímeros y copolímeros de ácido acrilamidometilpropano sulfónico (AMPS) y sales de los mismos, copolímero fosfinatado maleico (PHOS/MA); y combinaciones de los mismos.

10

8. La composición de tratamiento de pozo de la reivindicación 7, en donde el polímero hidratable se selecciona del grupo que consiste de goma guar, derivados de goma guar, derivados celulósicos, ácido poli 2-amino-2 -metil propano sulfónico, homo- y copolímeros de acrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, polímeros de ácido acrilamidometilpropano sulfónico (AMPS), sales de copolímero de sulfonato de acrilamido-metil propano/ácido acrílico (AMPS/AA), copolímero fosfinatado maleico (PHOS/MA), sales de terpolímeros de ácido polimaleico/ácido acrílico/sulfonato de acrilamido-metil propano (PMA/AMPS), copolímeros derivados de acrilamida, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y fosfonato de vinilo; y combinaciones de los mismos.

20

25

9. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 8, en donde el polímero hidratable se selecciona del grupo que consiste de guar no derivatizada, hidroxipropil guar, carboximetil guar, carboximetilhidroxipropil guar), carboximetil celulosa, carboximetilhidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa y

copolímeros derivados de acrilamida, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y fosfonato de vinilo; y combinaciones de los mismos.

5 10. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 1, en donde la cantidad de reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en el solvente de alcohol bencílico es desde 6 hasta 20 por ciento en peso.

10 11. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 1, en donde el disolvente comprende adicionalmente 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4(il) -metanol.

12. El fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 11, en
15 donde la relación de volumen de alcohol bencílico: 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4(il) -metanol está entre desde aproximadamente 10:90 hasta 90: 10.

13. Un método para estimular una formación subterránea penetrada
20 por un pozo que comprende introducir en el pozo el fluido de tratamiento de pozo de la reivindicación 1.

14. El método de la reivindicación 13, en donde el pH del fluido de tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 3,5 hasta
25 aproximadamente 11,5.

15. El método de la reivindicación 14, en donde la formación se somete a fracturación hidráulica al bombear el fluido de

tratamiento de pozo en el pozo a una presión suficiente para iniciar o ampliar una fractura en la formación subterránea.

16. El método de la reivindicación 15, en donde el fluido de
5 tratamiento de pozo comprende adicionalmente un regulador y el pH del fluido de tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 6,5.

17. El método de la reivindicación 15, en donde el fluido de
10 tratamiento de pozo comprende adicionalmente un regulador y el pH del tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 11,0.

18. El método de la reivindicación 13, en donde el fluido de
15 tratamiento de pozo comprende adicionalmente un regulador y adicionalmente en donde el pH del fluido de tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 3,0 hasta aproximadamente 6,5.

19. El método de la reivindicación 18, que comprende:
20

(a) bombear el fluido de tratamiento de pozo en el pozo durante una operación de acidificación como una primera etapa de ácido;

(b) bombear en el pozo una o más etapas posteriores del fluido de
25 tratamiento de pozo después de bombear la primera etapa de ácido en la formación; y

(c) desviar el flujo de una o más etapas posteriores del fluido de tratamiento de pozo desde porciones de alta permeabilidad o

dañadas de la formación hasta porciones de baja permeabilidad o no dañadas de la formación.

20. El método de la reivindicación 13, en donde la cantidad de acetilacetato de circonio disuelto en el solvente de alcohol bencílico es desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso.

21. El método de la reivindicación 20, en donde el polímero hidratable se selecciona del grupo que consiste de guar no derivatizada, hidroxipropil guar, carboximetil guar, carboximetilhidroxipropil guar). carboximetil celulosa, carboximetilhidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa y copolímeros derivados de acrilamida, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y fosfonato de vinilo; y combinaciones de los mismos.

22. El método de la reivindicación 13, en donde el disolvente comprende adicionalmente 2,2-dimetil- 1,3-dioxolan-4(il) - metanol.

23. Un método para estimular una formación subterránea penetrada por pozo que comprende:

(a) bombear en el pozo un fluido de tratamiento de pozo que comprende (i) acetilacetato de circonio disuelto en una mezcla de alcohol bencílico y 2,2-dimetil- 1,3-dioxolan-4(il) -metanol; y (ii) un polímero hidratable capaz de gelificación en la

presencia de un agente de reticulación de acetilacetonato de circonio; y

(b) retardar la reticulación del fluido de tratamiento de pozo
5 hasta que la temperatura dentro del pozo sea por lo menos 100° F.

24. El método de la reivindicación 23, en donde el pH del fluido de tratamiento de pozo está entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,0.

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

Jones, John Wilson
JONES & SMITH, LLP
2777 Allen Parkway, Suite 1000
Houston TX 77019
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

	Date of mailing (day/month/year) 24 November 2014 (24-11-2014)
Applicant's or agent's file reference 31600-PCT	FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US2014/052922	International filing date (day/month/year) 27 August 2014 (27-08-2014)
Applicant BAKER HUGHES INCORPORATED	

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the International Search Report.

How? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 338.82.70

For more detailed instructions, see PCT Applicant's Guide, International Phase, paragraphs 9.004 - 9.011.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. ☐ **With regard to any protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with any applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

The applicant may **submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority** to the International Bureau. These comments will be made available to the public after international publication. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established.

Shortly after the expiration of **18 months from the priority date, the international application will be published** by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau before the completion of the technical preparations for international publication (Rules 90*bis*.1 and 90*bis*.3).

Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for **entry into the national phase** before those designated Offices. In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months. For details about the applicable time limits, Office by Office, see www.wipo.int/pct/en/texts/time_limits.html and the *PCT Applicant's Guide*, National Chapters.

Within **19 months from the priority date, the applicant may request that a supplementary international search be carried out** by a different International Searching Authority that offers this service (Rule 45*bis*.1). The procedure for requesting supplementary international search is described in the *PCT Applicant's Guide*, International Phase, paragraphs 8.006-8.032.

Name and mailing address of the International Searching Authority  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer EVERS, Anu Tel: +49 (0)89 2399-7061
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 31600-PCT	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2014/052922	International filing date (<i>day/month/year</i>) 27 August 2014 (27-08-2014)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 23 October 2013 (23-10-2013)
Applicant BAKER HUGHES INCORPORATED		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6**bis**(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No III)

4. With regard to the **title**,

- ☐ the text is approved as submitted by the applicant
☒ the text has been established by this Authority to read as follows:

WELL TREATMENT FLUIDS CONTAINING A ZIRCONIUM CROSSLINKER AND METHODS OF USING THE SAME

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 2
☒ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/052922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K8/68 C09K8/88
 ADD.

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)

C09K E21B

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 477 360 A (ALMOND STEPHEN W [US]) 16 October 1984 (1984-10-16) column 9, lines 9-12; claim 6; example II; table II	1-24
A	----- EP 0 092 756 A2 (KEY FRIES INC [US]) 2 November 1983 (1983-11-02) page 1, lines 3-9; claims 7,11,12; examples 1-6	1-24
A	----- US 2013/203637 A1 (GUPTA D V SATYANARAYANA [US] ET AL) 8 August 2013 (2013-08-08) paragraphs [0012], [0025], [0028] - [0032], [0034], [0035]; claims 1-4,9,10,13,15; examples 1,2 ----- -/-	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2014

Date of mailing of the international search report

24/11/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Redecker, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/052922

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 412 022 A (ANDRES JOHANNES [DE] ET AL) 2 May 1995 (1995-05-02) column 5, lines 18-30; claims 1,5; examples 1,2 -----	1-24
A	US 6 737 485 B1 (ST CLAIR JERRY DALE [US] ET AL) 18 May 2004 (2004-05-18) claims 1,11; examples 1,2 -----	1-24
A	J DESCHANVRES ET AL: "Thin Films of Zirconia-Phosphate Glasses Deposited by an Aerosol CVD Process", JOURNAL DE PHYSIQUE IV, vol. 05, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 5-1029, XP55151907, DOI: 10.1051/jphyscol:19955121> page 1030; table 1 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/052922

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4477360	A	16-10-1984	AU 566117 B2 08-10-1987
		AU 2852084 A	20-12-1984
		CA 1218228 A1	24-02-1987
		DE 3469179 D1	10-03-1988
		DK 288684 A	14-12-1984
		EP 0132044 A1	23-01-1985
		MX 172617 B	03-01-1994
		NO 842340 A	14-12-1984
		US 4477360 A	16-10-1984
EP 0092756	A2	02-11-1983	DE 3372209 D1 30-07-1987
		DK 175183 A	23-10-1983
		EP 0092756 A2	02-11-1983
		NO 824020 A	24-10-1983
US 2013203637	A1	08-08-2013	AU 2013215123 A1 07-08-2014
		CA 2861119 A1	08-08-2013
		CN 104093812 A	08-10-2014
		CO 7010822 A2	31-07-2014
		US 2013203637 A1	08-08-2013
		WO 2013116422 A1	08-08-2013
US 5412022	A	02-05-1995	AT 138086 T 15-06-1996
		DE 4039899 A1	17-06-1992
		DK 0561843 T3	14-10-1996
		EP 0561843 A1	29-09-1993
		ES 2086555 T3	01-07-1996
		JP 3109830 B2	20-11-2000
		JP H06503105 A	07-04-1994
		US 5412022 A	02-05-1995
		WO 9210537 A1	25-06-1992
US 6737485	B1	18-05-2004	CN 1777615 A 24-05-2006
		DE 602004007256 T2	28-02-2008
		EP 1615934 A2	18-01-2006
		HK 1090378 A1	15-08-2008
		JP 4829109 B2	07-12-2011
		JP 2006524745 A	02-11-2006
		US 6737485 B1	18-05-2004
		WO 2004094434 A2	04-11-2004

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2014/052922

International filing date (day/month/year)
27.08.2014

Priority date (day/month/year)
23.10.2013

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C09K8/68 C09K8/88

Applicant
BAKER HUGHES INCORPORATED

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0
Fax: +49 89 2399 - 4465

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Telephone No. +49 89 2399-0



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2014/052922

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing filed or furnished:
 - a. (means)
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - b. (time)
 - ☐ in the international application as filed
 - ☐ together with the international application in electronic form
 - ☐ subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-24</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-24</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-24</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Reference is made to the following documents:

- D1 US 4 477 360 A (ALMOND STEPHEN W [US]) 16 October 1984 (1984-10-16)
- D2 EP 0 092 756 A2 (KEY FRIES INC [US]) 2 November 1983 (1983-11-02)
- D3 US 2013/203637 A1 (GUPTA D V SATYANARAYANA [US] ET AL) 8 August 2013 (2013-08-08)
- D4 US 5 412 022 A (ANDRES JOHANNES [DE] ET AL) 2 May 1995 (1995-05-02)
- D5 US 6 737 485 B1 (ST CLAIR JERRY DALE [US] ET AL) 18 May 2004 (2004-05-18)
- D6 J DESCHANVRES ET AL: "Thin Films of Zirconia-Phosphate Glasses Deposited by an Aerosol CVD Process", JOURNAL DE PHYSIQUE IV, vol. 05, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 5-1029, XP55151907, DOI: 10.1051/jphyscol:19955121

1. Novelty

1.1 Since none of the cited documents discloses all technical features of independent claims 1, 13, 23, said claims are considered to be novel (Art. 33 (2) PCT).

2. Inventive Step

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject matter of claims 1-24 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

2.1 The document D1 is regarded as being the closest prior art to the subject matter of claim 1, and discloses a fracturing process using an aqueous gel comprising a solvatable polysaccharide, a zirconium chelate and a polyhydroxy compound (cl. 6). Example II (see also tab. II) shows crosslinking tests using zirconium acetylacetonate, where a solution of the complex in n-butanol is used (see also descr. col. 9, l. 9-12).

The subject matter of claim 1 therefore differs from the disclosure of D1 in that benzyl alcohol is used as the solvent for zirconium acetylacetonate.

2.1.1 The examples show that crosslinking of polymers can be achieved, using a solution of zirconium acetylacetonate in benzyl alcohol. However, no comparative example is present that would show an improvement over state of the art zirconium crosslinking agents. In particular, no evidence for biodegradability or for improved performance at varied pH is shown. Furthermore, no effect has been shown that would appear to be linked to the differentiating feature, i.e. to the choice of another solvent.

It is therefore considered that no technical effect has been demonstrated.

The problem to be solved by the present application may therefore be regarded as to provide an alternative fluid comprising a polymer and a crosslinker.

2.1.2 The solution proposed in claim 1 of the present application cannot be considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons:

The selection of an alternative solvent for the compound zirconium-acetylacetonate merely refers to a formulation modification which is carried out by the skilled person as a matter of routine practice, without the involvement of an inventive step. Furthermore, benzyl alcohol is known to represent a suitable solvent for zirconium-acetylacetonate, see e.g. the document D4, (descr. col. 5, l. 18-30) or the document D6, table 1.

The same reasoning applies, mutatis mutandis, to the subject matter of the corresponding independent claims 13, 23, which are therefore also considered to lack an inventive step.

Dependent claims 2-12, 14-22, 24 do not appear to contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step, since the disclosed additional technical features represent routine modifications of the compositions or processes of D1, which are carried out by the skilled person without the involvement of an inventive step.

Re Item VII

Certain defects in the international application

1. The units "gallon", "Fahrenheit", "ppg" and "psi", used throughout the claims, the description and the figures, are not recognised in international practice and should be replaced by appropriate SI units (Art. 5 and Rule 10 PCT).

Re Item VIII

Certain observations on the international application

The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because claims 1, 2, 4-9, 12-14, 16-18, 20, 21, 23, 24 are not clear.

1. Although claims 13, 23 have been drafted as separate independent claims, they appear to relate effectively to the same subject matter and to differ from each other only with regard to the definition of the subject matter for which protection is sought. The aforementioned claims therefore lack conciseness and as such do not meet the requirements of Article 6 PCT.

2. Claims 1, 23 do not meet the requirements of Article 6 PCT because the matter for which protection is sought is not clearly defined. The claims attempt to define the subject matter in terms of the result to be achieved by terms such

as "hydratable", "capable of" and "delaying crosslinking" , which merely amounts to a statement of the underlying problem, without providing the technical features necessary for achieving this result.

3. The features in product claims 3, 6 relate to the use of the product rather than clearly defining the product per se in terms of its technical features. The intended limitations are therefore not clear from this claim, contrary to the requirements of Article 6 PCT.

Said claims are therefore considered to be non-limiting for the search.

4. Claim 8 is unclear in referring to the composition of claim 7, while claim 7 refers to a fluid (Art. 6 PCT). Said claim is furthermore unclear in defining the polymer "poly 2-amino-2-methyl propane sulfonic acid", while the respective monomer does not appear to comprise a double bond for polymerisation.

5. The terms "about" used in claims 2, 4, 5, 12, 14, 16-18, 20, 24, "phosphinated maleic copolymer" used in claim 7 and "copolymers derived from " used in claims 8, 9, 21 are vague and/or unclear and leave the reader in doubt as to the meaning of the technical features to which they refer, thereby rendering the definition of the subject matter of said claims unclear (Article 6 PCT).

6. The term "spirit", used in § 28, 76 of the description, is vague and unclear and should be deleted.

7. The expression "incorporated herein by reference", used throughout the description, is unclear (Art. 5 PCT and GL 4.26) and should be deleted.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

JONES, John Wilson
Jones & Smith, LLP
2777 Allen Parkway
Suite 1000
Houston, Texas 77019
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 19 September 2014 (19.09.2014)	
Applicant's or agent's file reference 31600-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2014/052922	International filing date (day/month/year) 27 August 2014 (27.08.2014)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 23 October 2013 (23.10.2013)
Applicant BAKER HUGHES INCORPORATED	

The applicant is hereby notified of the date of receipt (or of obtaining by the International Bureau) of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to the date of receipt, **the priority document concerned was submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis)**. This Form replaces any previously issued notification concerning submission, transmittal or obtaining of priority documents.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
23 October 2013 (23.10.2013)	14/061,485	US	11 September 2014 (11.09.2014)

The letters "NR" denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis). Where the applicant has failed to either submit, request to prepare and transmit, or to request the International Bureau to obtain the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

An asterisk "*" next to a date of receipt, denotes a priority document submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a); the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b) or the request to the International Bureau to obtain the priority document was made after the applicable time limit under Rule 17.1(b-bis)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 75	Authorized officer Nora Lindner e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
---	---



- (51) International Patent Classification:
C09K 8/68 (2006.01) *C09K 8/88* (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2014/052922
- (22) International Filing Date:
27 August 2014 (27.08.2014)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
14/061,485 23 October 2013 (23.10.2013) US
- (71) Applicant: **BAKER HUGHES INCORPORATED**
[US/US]; 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas
77019 (US).
- (72) Inventors: **GUPTA, D.V. Satyanarayana**; 38 Webb
Creek Place, The Woodlands, Texas 77382 (US). **CAR-**
MAN, Paul S.; 31306 Whispering Oaks Lane, Spring,
Texas 77386 (US). **VO, Minh**; 5346 Golden Stream Drive,
Houston, Texas 77066 (US).
- (74) Agent: **JONES, John Wilson**; Jones & Smith, LLP, 2777
Allen Parkway, Suite 1000, Houston, Texas 77019 (US).

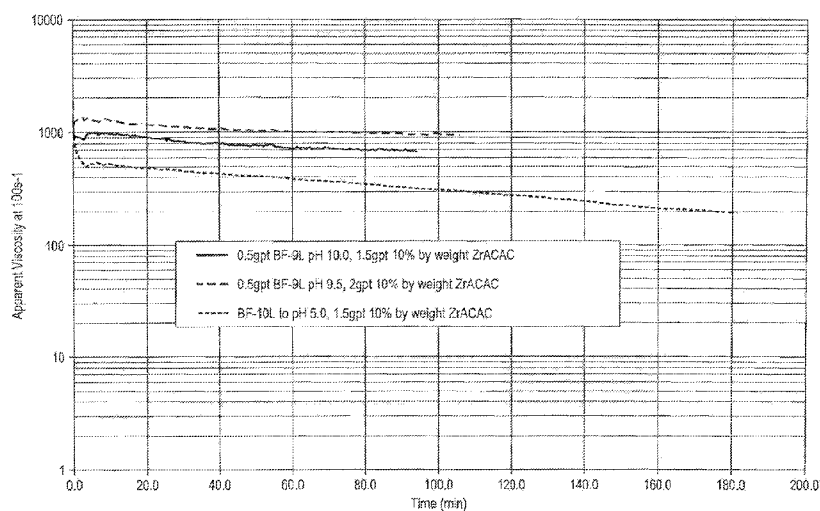
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: WELL TREATMENT FLUIDS CONTAINING A ZIRCONIUM CROSSLINKER AND METHODS OF USING THE SAME

**FIG. 2**

(57) Abstract: A fracturing fluid containing a hydratable viscosifying polymer and a zirconium acetylacetonate crosslinker provides a green alternative to conventional systems. The zirconium acetylacetonate is dissolved in benzyl alcohol or in a mixture of benzyl alcohol and 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4(yl)-methanol. The pH of the fracturing fluid may be between from about 3.5 to about 11.5. The fracturing fluid may contain an acidic buffering agent or a basic buffering agent. The fracturing fluid may be pumped into a well in order to initiate or enlarge a fracture within a subterranean formation penetrated by the well.

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento expedido en Estados Unidos de América (Washington D.C.) correspondiente a un documento de cesión otorgado a favor de la sociedad **BAKER HUGHES INCORPORATED**, domiciliada en Houston, Texas, Estados Unidos de América.

OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

Subsecretario de Comercio para la Propiedad Intelectual y Director de la
Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Octubre 25 de 2013

JONES & SMITH, LLP
2777 ALLEN PARKWAY
SUITE 1000
HOUSTON, TX 77019

502543354

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos
Notificación de Registro de Documento de Cesión

El documento anexo ha sido registrado por la División de Cesiones de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos. Una copia completa en microfilm está disponible en el cuarto de búsqueda de cesiones en el número de rollo y marco indicados abajo.

Por favor revise toda la información contenida en esta notificación. La información contenida en esta notificación de registro refleja los datos presentes en el sistema de cesiones de patentes y marcas. En caso de que usted encuentre algún error o tenga preguntas relacionadas con esta notificación, usted puede contactar al empleado cuyo nombre aparece en esta notificación al 571-272-3350. Por favor envíe la solicitud de corrección a: Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, Sucursal de Servicios de Cesiones, P. O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313.

Fecha de registro: 10/23/2013 Rollo/Marco: 031463/0766

Número de páginas: 6

Expediente: Cesión del interés del cedente (ver documento para detalles).

Número de archivo: 31600

Cedente:

GUPTA, D.V. SATYANARAYANA

Fecha del documento: 10/22/2013

Cedente:

CARMAN, PAUL S.

Fecha del documento: 10/22/2013

Cedente:

VO, MINH

Fecha del documento: 10/23/2013

Cesionario:

Baker Hughes Incorporated
29292 Allen Parkway, Oficina 2100
Houston, Texas 77019-2118

Número de serie: 14061485 Fecha de presentación:

Número de patente: Fecha de expedición:

Título: FLUIDOS PARA TRATAMIENTO DE UN POZO LOS CUALES CONTIENEN
RETICULANTE DE CIRCONIO BIODEGRADABLE Y MÉTODSO PARA UTILIZAR
LOS MISMOS

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 – www.uspto.gov

031463/0766 Página 2

Sucursal de Servicios de Cesiones
División de Registros Públicos

Expediente de abogado No. 020569-31600
(55338)

CESIÓN

CONSIDERANDO QUE, nosotros **D.V. Satyanarayana Gupta, Paul S. Carman, y Minh Vo**, hemos inventado ciertos nuevos y útiles métodos, composiciones, dispositivos y/o sistemas para los cuales una solicitud de Patente de los Estados Unidos titulada **"FLUIDOS PARA TRATAMIENTO DE UN POZO LOS**

CUALES CONTIENEN RETICULANTE DE CIRCONIO BIODEGRADABLE Y MÉTODSO PARA UTILIZAR LOS MISMOS" , está siendo presentada con el presente (la "Solicitud"); y

CONSIDERANDO QUE, **BAKER HUGHES INCORPORATED**, una sociedad de Delaware, con su domicilio principal de negocios en 2929 Allen Parkway, Oficina 2100, Houston, Texas 77019, desea adquirir la totalidad del derecho, título e interés en y sobre la Solicitud y todas las invenciones y mejoras establecidas en la misma y sobre todas las solicitudes de patente dirigidas a dichas invenciones y mejoras a lo largo del mudo, y todo el derecho, título e interés en, sobre y bajo cualquier patente otorgada sobre las mismas y otras formas de protección legal sobre las mismas en los Estados Unidos y a lo largo del mundo;

AHORA, POR LO TANTO, por una contraprestación de la suma de un dólar (\$1.00) y por otra contraprestación onerosa, el recibo de la cual es reconocido por medio del presente, nosotros por medio del presente vendemos, cedemos, transferimos y traspasamos a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, la totalidad del derecho, título e interés en y sobre dicha invención y mejoras a lo largo del mundo, y dicha Solicitud para Patente de los Estados Unidos y cualquiera y todas las divisiones, continuaciones, sustituciones, renovaciones y reexpediciones de las mismas y todas las demás solicitudes presentadas fuera de los Estados Unidos incluyendo aquellas presentadas bajo una disposición de cualquier convenio o tratado que reivindique prioridad de la Solicitud, así como todas las patentes de los Estados Unidos y los países extranjeros que puedan ser otorgadas para las mimas (colectivamente, las "Patentes"), las mismas para ser tenidas y disfrutadas por **BAKER HUGHES INCORPORATED**

para su propio uso y beneficio, y para el uso y beneficio de sus sucesores, asignatarios, u otros representantes legales, hasta el final del término o los términos para los cuales dichas Patentes de los Estados Unidos o países extranjeros sean o puedan ser otorgadas o reexpedidas, tan completa y cabalmente como si las mismas hubieran sido tenidas y disfrutadas por nosotros en caso de que esta cesión y venta no se hubieran realizado.

Y nosotros por medio del presente autorizamos y solicitamos al Comisionado de Patentes y a las demás autoridades en los países extranjeros expedir cualquiera y todas las patentes sobre dicha invención y mejoras, resultantes de dicha Solicitud o una solicitud de patente presentada fuera de los Estados Unidos sobre dicha invención o mejoras incluyendo aquellas presentadas bajo una disposición de cualquier convenio o tratado, así como cualquiera y todas las divisiones, continuaciones, sustituciones, renovaciones y reexpediciones a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, como cesionario de la totalidad de mi interés, y por medio del presente aceptamos que tenemos la totalidad del derecho de traspasar la totalidad del interés cedido por medio del presente, y que no hemos ejecutado y no ejecutaremos ningún acuerdo que esté en conflicto con el presente.

Y además por medio del presente nos comprometemos y acordamos que, en cualquier momento, cuando nos lo sea solicitado, ejecutaremos y entregaremos cualquiera y todos los documentos que sean necesarios o deseables para perfeccionar el título de dicha invención y sobre dichas patentes que sean otorgadas para las mismas, a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, sus sucesores, asignatarios u otros representantes legales y que si **BAKER HUGHES INCORPORATED**, sus sucesores, asignatarios u otros

representantes legales llegaran a desear presentar cualquier solicitud divisional o continuación o renovación o solicitud de sustitución o para garantizar una reexpedición, o un nuevo examen de dichas patentes, o presentar una renuncia relacionada con las mismas, una vez nos lo sea solicitado, firmaremos todos los documentos, haremos todos los juramentos legales y haremos todos actos legales requeridos para la presentación de dicha solicitud divisional o continuación o dicha (...)

Página 1 de 4

(...) solicitud para la reexpedición o la reexaminación y la obtención de las mismas, y para la presentación de dicha renuncia, sin ninguna contraprestación adicional pero a costa de dicho cesionario, sus sucesores, u otros representantes legales.

Y además nos comprometemos y acordamos que, en cualquier momento cuando nos lo sea requerido, comunicaremos a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, sus sucesores, asignatarios u otros representantes legales, aquellos hechos relacionados con dicha invención y patentes o la historia del expediente de las mismas según sean conocidos por nosotros, y testificaremos en relación con los mismos en cualquier interferencia u otro litigio cuando nos lo sea solicitado, son ninguna compensación adicional pero a costa de dicho cesionario, sus sucesores, u otros representantes legales.

Ejecutado este día 22 de octubre de 2013

Firmado por firma ilegible

D.V. Satyanarayana Gupta

Estado de Texas

Condado de Harris

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, en este día personalmente compareció D.V. **Satyanarayana Gupta** conocido por mí como la persona cuyo nombre se encuentra inscrito al instrumento anterior, y reconoció ante mí que ella ejecutó ella mismo como un acto libre para los fines y la consideración expresados en el mismo.

Dado bajo mi firma y sello de oficio este día 22 de octubre de 2013.

Firmado por firma ilegible

Notario Público en y para

El Estado de Texas

Sello notarial: Eva Gregory, notario público del Estado de Texas, mi comisión termina el 3 23 de enero de 2017

Página 2 de 4

Ejecutado este día 22 de octubre de 2013

Firmado por firma ilegible

Paul S. Carman

Estado de Texas

Condado de Harris

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, en este día personalmente compareció **Paul S. Carman** conocido por mí como la persona cuyo nombre se encuentra inscrito al instrumento anterior, y reconoció ante mí que ella ejecutó ella mismo como un acto libre para los fines y la consideración expresados en el mismo.

Dado bajo mi firma y sello de oficio este día 22 de octubre de 2013.

Firmado por firma ilegible
Notario Público en y para
El Estado de Texas

Sello notarial: Eva Gregory, notario público del Estado de Texas, mi comisión termina el 3 23 de enero de 2017

Página 3 de 4

Ejecutado este día 23 de octubre de 2013
Firmado por firma ilegible
Minh Vo

Estado de Texas
Condado de Harris

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, en este día personalmente compareció **Minh Vo** conocido por mí como la persona cuyo nombre se encuentra inscrito al instrumento anterior, y reconoció ante mí que ella ejecutó ella mismo como un acto libre para los fines y la consideración expresados en el mismo.

Dado bajo mi firma y sello de oficio este día 23 de octubre de 2013.

Firmado por firma ilegible

Notario Público en y para

El Estado de Texas

Sello notarial: Eva Gregory, notario público del Estado de Texas, mi comisión termina el 3 23 de enero de 2017



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

OCTOBER 25, 2013

PTAS

JONES & SMITH , LLP
2777 ALLEN PARKWAY
SUITE 1000
HOUSTON, TX 77019

502543354

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT RECORDATION BRANCH OF THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE COPY IS AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY CONTACT THE ASSIGNMENT RECORDATION BRANCH AT 571-272-3350. PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, MAIL STOP: ASSIGNMENT RECORDATION BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

RECORDATION DATE: 10/23/2013

REEL/FRAME: 031463/0766
NUMBER OF PAGES: 6

BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNORS INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).

DOCKET NUMBER: 31600

ASSIGNOR:

GUPTA, D.V. SATYANARAYANA

DOC DATE: 10/22/2013

ASSIGNOR:

CARMAN, PAUL S.

DOC DATE: 10/22/2013

ASSIGNOR:

VO, MINH

DOC DATE: 10/23/2013

ASSIGNEE:

BAKER HUGHES INCORPORATED
2929 ALLEN PARKWAY, SUITE 2100
HOUSTON, TEXAS 77019

APPLICATION NUMBER: 14061485

FILING DATE:

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: WELL TREATMENT FLUIDS CONTAINING BIODEGRADABLE ZIRCONIUM
CROSSLINKER AND METHODS OF USING THE SAME

ASSIGNMENT RECORDATION BRANCH
PUBLIC RECORDS DIVISION

ASSIGNMENT

WHEREAS, WE, **D.V. Satyanarayana Gupta, Paul S. Carman and Minh Vo** have invented certain new and useful compositions, methods, devices, and/or systems for which a United States Patent application entitled “**Well Treatment Fluids Containing Biodegradable Zirconium Crosslinker and Methods of Using The Same**” is filed herewith (“Application”); and

WHEREAS, **BAKER HUGHES INCORPORATED**, a corporation of Delaware, having its principal place of business located at 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to Application and all inventions set forth therein and to all patent applications directed to such inventions throughout the world, and all right, title and interest in, to and under any and all patents granted thereon and other forms of legal protection thereto in the United States and throughout the world;

NOW, THEREFORE, for and in consideration of the sum of One Dollar (\$1.00) and for other good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, we hereby sell, assign, transfer and set over to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, all right, title and interest in and to the said invention throughout the world, including said Application for U.S. Patent, and any and all divisions, continuations, reexaminations and reissues thereof, and any and all applications filed outside of the U.S. which claim priority to Application as well as all patents of the United States and foreign countries which may be granted therefrom including any reissues, divisionals, continuations, renewals and extensions and the like (collectively, the “Patents”), the same to be held and enjoyed by **BAKER HUGHES INCORPORATED** for its own use and benefit, and for the use and benefit of its successors, assigns, or other legal representatives, to the end of the term or terms for which said Patents of the United States or foreign countries are or may be granted or reissued, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale had not been made.

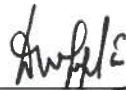
And we hereby authorize and request the Commissioner of Patents and other authorities in foreign countries to issue any and all patents on said invention or resulting from said Application and from any and all divisionals, continuations, reissues, reexaminations, renewals, and extensions thereof, to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, as assignee of our entire interest, and hereby covenant that we have the full right to convey the entire interest herein assigned, and that we have not executed and will not execute any agreement in conflict herewith.

And we further hereby covenant and agree that we will, at any time, upon request, execute and deliver any and all papers that may be necessary or desirable to perfect the title of said invention and to such patents as may be granted therefor, to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, its successors, assigns, or other legal representatives and that if **BAKER HUGHES INCORPORATED**, its successors, assigns or other legal representatives shall desire to file any divisional or continuation, or to secure a reissue, or reexamination of such patents, or to file a disclaimer relating thereto, will upon request, sign all papers, make all rightful oaths and do all lawful acts requisite for the filing of such divisional or continuation applications, or such

application for reissue or reexamination and the procuring thereof, and for the filing of such disclaimer, without further compensation but at the expense of said assignee, its successors, or other legal representatives.

And we do further covenant and agree that we will, at any time upon request, communicate to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, its successors, assigns or other legal representatives, such facts relating to said invention and patents or the file history thereof as may be known to me, and testify as to the same in any interference or other litigation when requested so to do, without further compensation but at the expense of said assignee, its successors, or other legal representatives.

EXECUTED THIS 22nd day of October, 2013.



D.V. Satyanarayana Gupta

STATE OF TEXAS

§

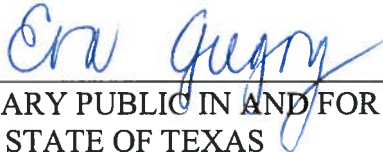
§

COUNTY OF HARRIS

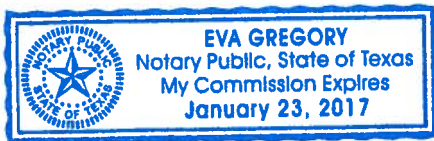
§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **D.V. Satyanarayana Gupta**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 22nd day of October, 2013.



**NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS**



EXECUTED THIS 22nd day of October, 2013.


Paul S. Carman

STATE OF TEXAS §
 §
COUNTY OF HARRIS §

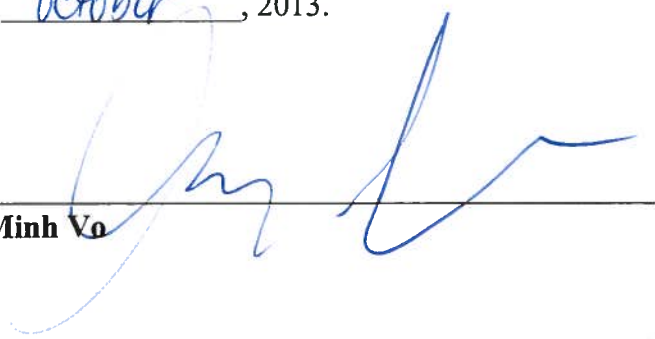
BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **Paul S. Carman**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 22nd day of October, 2013.




NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

EXECUTED THIS 23rd day of October, 2013.



Minh Vo

STATE OF TEXAS

§

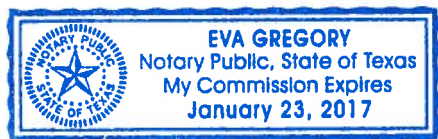
COUNTY OF HARRIS

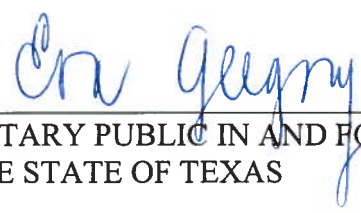
§

§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **Minh Vo**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 23rd day of October, 2013.





NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 · Fax: (57 1) 6350824 · Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

I (we), the undersigned, **Lee Whitley**

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

legal representative(s) of

BAKER HUGHES INCORPORATED

BAKER HUGHES INCORPORATED

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

an organization existing under the laws of THE UNITED STATES OF AMERICA

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en **2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America**

and in present execution of its business activity, domiciled at **2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America**

por el presente instrumento confiero poder especial a favor de **CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO**, con Cédula de Ciudadanía No. 66.783.790 de Palmira Valle, y tp. 141563 con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to **CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO**, identification card No. 66.783.790 of Palmira Valle, and tp. 141563 residing in Bogotá Colombia, to act in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

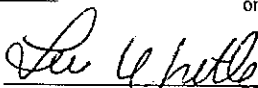
- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above- mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related objet and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Dado y firmado en _____

Granted and signed at Houston, Texas U.S.A.

a los ____ días de _____

on this 19th day of January 2016



Firma / Signatura



The State of Texas

Secretary of State

Not for use within the United States of America

This Apostille only certifies the signature, the capacity of the signer and the seal or stamp it bears. It does not certify the content of the document for which it was issued.

Certificate Validation available at www.sos.state.tx.us

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country	United States of America
This public document	
2. has been signed by	PATRICIA FULENWIDER
3. acting in the capacity of	Notary Public, State of Texas
4. and bears the seal/stamp of	PATRICIA FULENWIDER, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 02-01-18

CERTIFIED

5. at Austin, Texas	6. on January 20, 2016
7. by the Secretary of State of Texas	
8. Certificate No. 10309890	
9. Seal	10. Signature:



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Carlos H. Cascos", followed by a horizontal line.

Carlos H. Cascos
Secretary of State

GF/mep

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

A los _____ días del mes de _____
de _____ compareció(eron) ante mí,

Quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en
representación de la Sociedad/compañía denominada

Certifico:

1. Que he visto los documentos de existencia y representación de
la sociedad:*

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que es una Sociedad/Compañía
legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencio-
nada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) _____

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad _____

Estado _____

Hoy _____ de _____

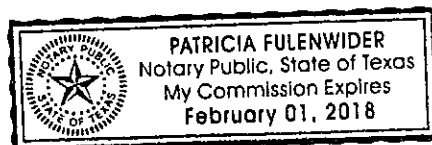
State of Texas §
County of Harris §

Subscribed and sworn to before me this 19th day of January 2016 in Houston, Texas U.S.A.

Patricia Fulenwider

Patty Fulenwider

El Notario Público - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)



NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)

On this 19th day of January 2016
_____ appeared before me
Lee Whitley

who(m) I know personally and who(m) signed this document
as representative(s) of the Corporation/Company named

Baker Hughes Incorporated

I certify:

1. That I have seen the company's documents of
incorporation:*

2. That the documents duly prove the following: **Baker
Hughes Incorporated**

2.1. That is a Corporation/Company legally
constituted and in existence in accordance with the laws of the
State of Delaware, U.S.A.

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is
Houston, Texas U.S.A.

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power of
Attorney is granted are comprised within the corporation purpos-
es set forth in the charter of the mentioned Corpora-
tion/Company.

2.4. That Mr.(Messrs.) **Lee Whitley**

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

City Houston

State Texas

This 19th day of January 2016

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la APOSTILLA No. 10309890 de 20 de enero de 2016 expedida en Estados Unidos de América (Texas) correspondiente a un documento de poder de BAKER HUGHES INCORPORATED, domiciliada en Houston, Texas, Estados Unidos de América y certificado notarial sobre existencia y representación legal de la misma sociedad.

Documento de poder: Firmado el 19 de enero de 2016 por firma ilegible, en Houston, Texas, Estados Unidos de América, en idioma inglés con idéntico texto en español diligenciado en la columna izquierda del documento, por lo que no se hace necesaria su traducción.

Certificación notarial (Sociedad)

Este día 19 de enero de 2016, compareció ante mí

Lee Whitley

A quien conozco personalmente y quien firmó este documento como representante de la Sociedad/Compañía denominada

Baker Hughes Incorporated

Yo certifico:

1. Que he visto los documentos de constitución de la compañía: *
2. Que los documentos prueban debidamente lo siguiente: **Baker Hughes Incorporated**

2.1 Que es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de conformidad con las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América

2.2 Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Houston, Texas, Estados Unidos de América

2.3 Que el objeto o los objetos para los cuales se otorga el presente poder se encuentran comprendidos dentro del objeto social indicado en la escritura de constitución de la mencionada Sociedad/Compañía.

2.4 Que el señor (señores) **Lee Whitley** está autorizado para otorgar el presente poder.

Ciudad: Houston

Estado: Texas

Este día 19 de enero de 2016

Estado de Texas

Condado de Harris

Suscrito y juramentado ante mí este día 19 de enero de 2016 en Houston, Texas, Estados Unidos de América.

Firmado por firma ilegible

Patricia Fulenwider

Notario Público

(Firma-sello)

Sello: Patricia Fulenwider, notario público del Estado de Texas, mi comisión termina el 1 de febrero de 2018

Sello del Estado de Texas

Estado de Texas
Secretario de Estado


JIMENA ESCOBAR URIBE
Traductor e Intérprete Oficial
Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

No para uso dentro de los Estados Unidos de América.

Esta Apostilla únicamente certifica la firma, la capacidad del firmante y el sello o estampilla que lleva. No certifica el contenido del documento para la cual fue expedida.

La validación del certificado se encuentra disponible en www.sos.state.tx.us

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Patricia Fulenwider
3. actuando en su calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. lleva el sello/estampilla de Patricia Fulenwider

Notario público, Estado de Texas

La comisión termina: 02-01-18

CERTIFICADO

5. En Austin, Texas
6. El 20 de enero de 2016
7. Por el Secretario de Estado de Texas
8. Certificado No. 10309890
9. Sello/Estampilla: Sello del Estado de Texas
10. Firma: Firmado por Carlos H. Cascos, Secretario de Estado

**FLUIDOS DE TRATAMIENTO DE POZO QUE CONTIENEN UN RETICULADOR DE
CIRCONIO Y MÉTODOS PARA UTILIZAR LOS MISMOS**

RESUMEN:

5

Un fluido de fracturación que contiene un polímero de viscosificación hidratable y un reticulador de acetilacetato de circonio proporciona una alternativa ecológica a sistemas convencionales. El acetilacetato de circonio se disuelve en alcohol bencílico o en una mezcla de alcohol bencílico y 2,2-dimetil-1,3 -dioxolan-4(il) -metanol. El pH del fluido de fracturación puede estar entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,5. El fluido de fracturación puede contener un agente de regulación de ácido o un agente de regulación básico.

10

15 El fluido de fracturación se puede bombear en un pozo con el fin de iniciar o ampliar una fractura dentro de una formación subterránea penetrada por el pozo.

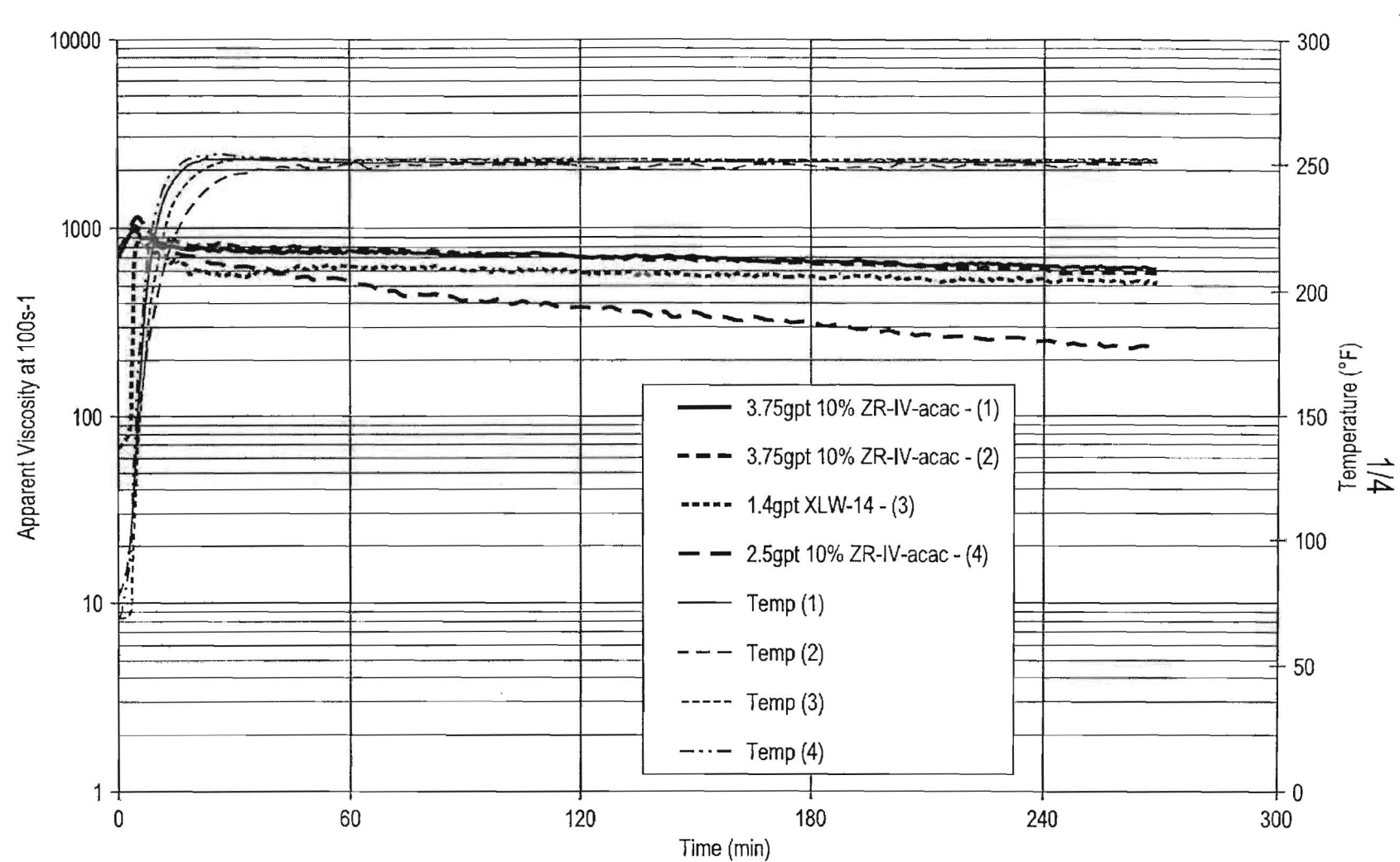


FIG. 1

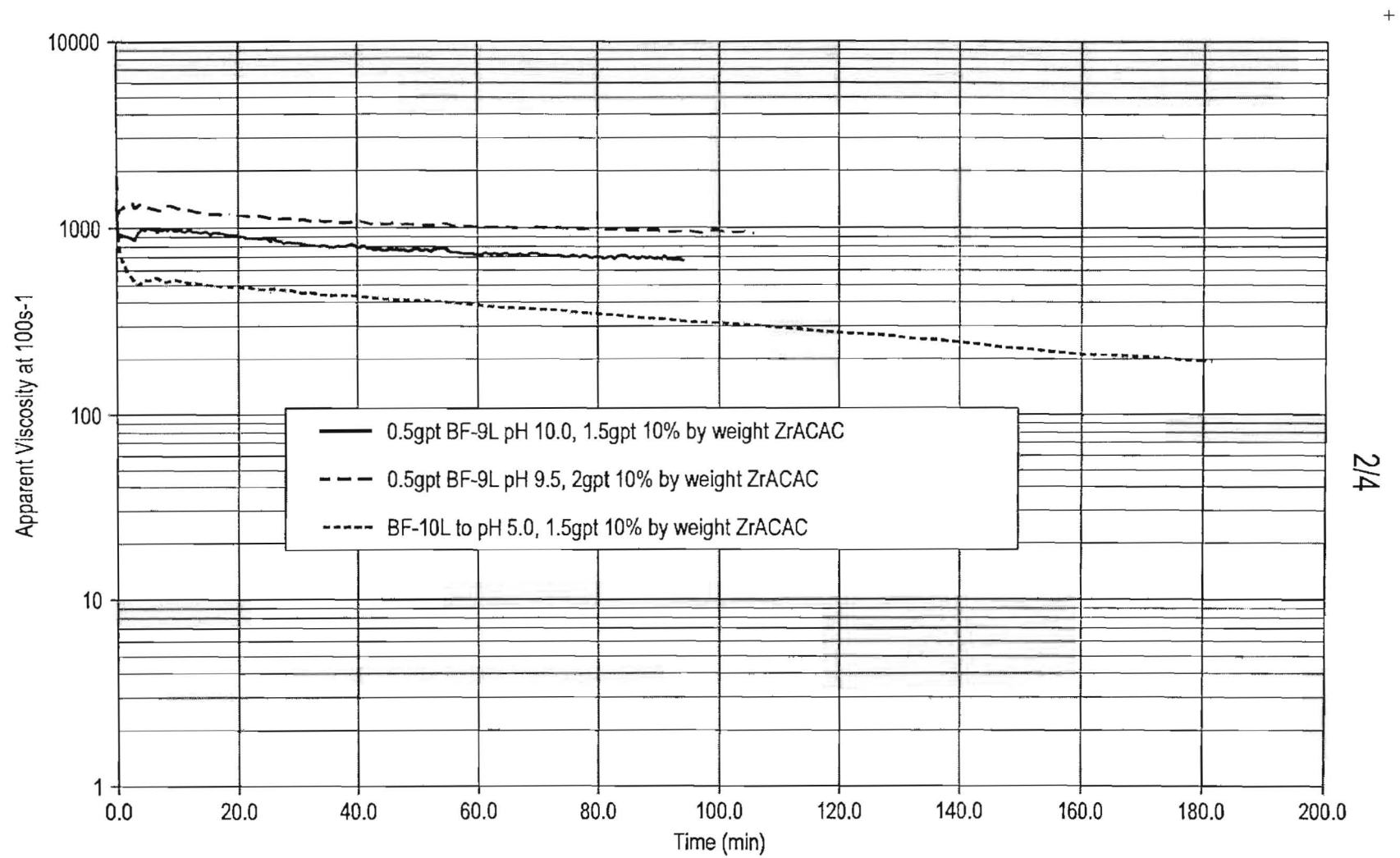


FIG. 2

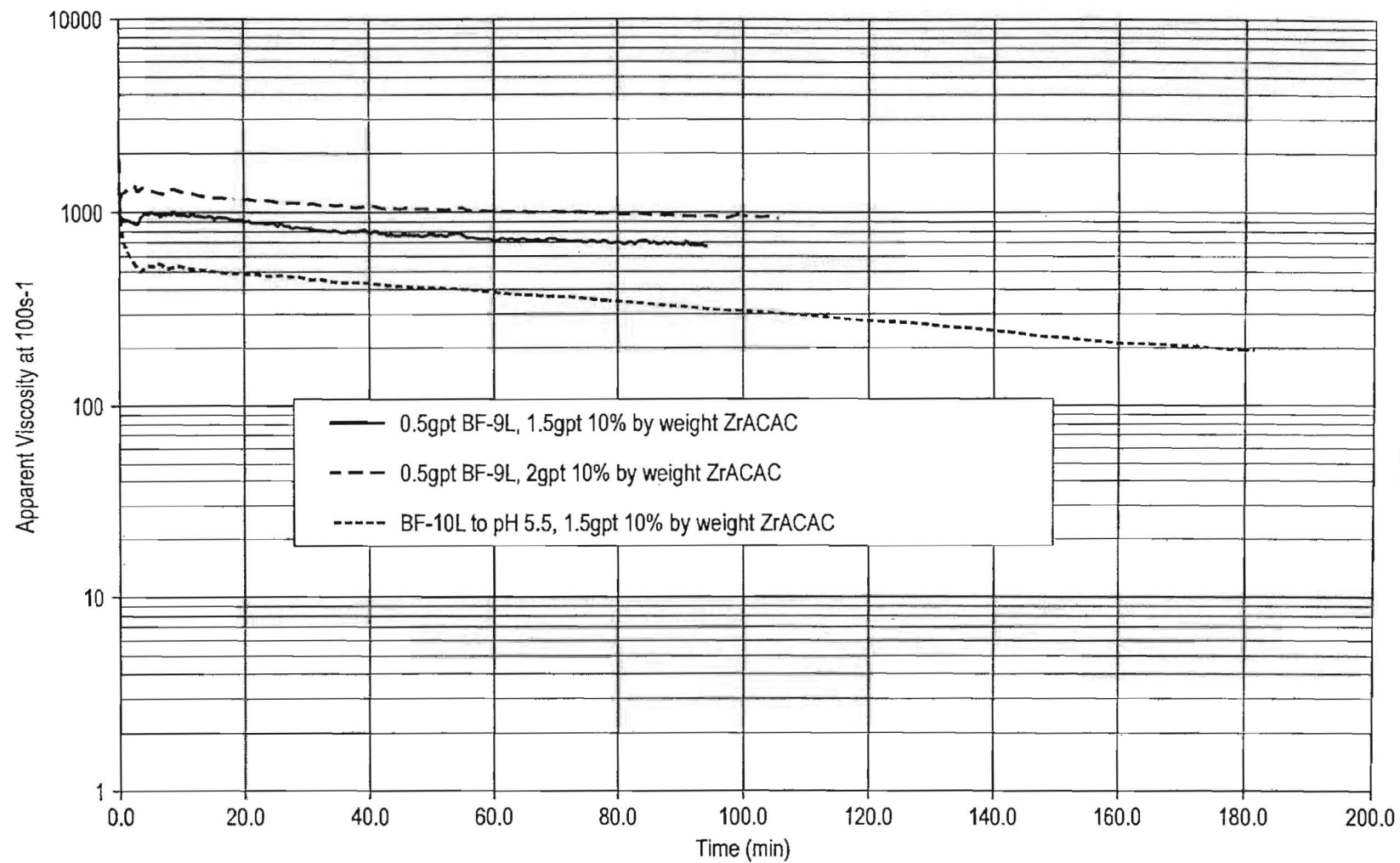


FIG. 3

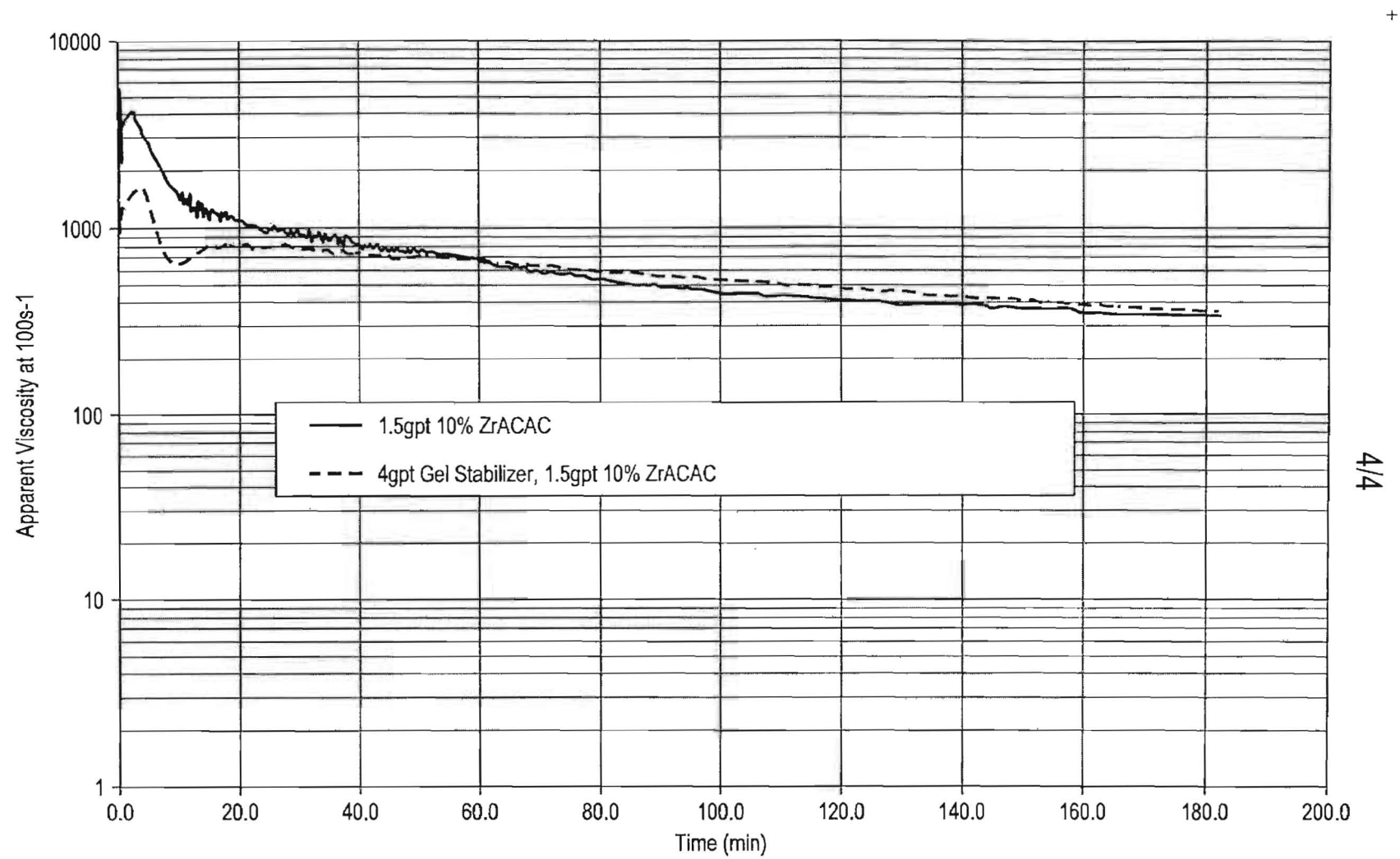


FIG. 4

+