

REF: Expediente No. **15-303.032**, solicitud de patente de invención a favor de **TUCC TECHNOLOGY, LLC**. Título: **SOLUCIONES RETICULADAS DE BORATO CONCENTRADAS PARA EL USO EN OPERACIONES DE FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO**.

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, portador de la tarjeta profesional No. 57.492 del C.S.J., obrando como apoderado de la sociedad solicitante me permito dar respuesta al Oficio No. 12137 relacionado con la patentabilidad de la presente invención y notificado el 16 de agosto de 2017.

Me permito señalar que la reivindicación 33 ha sido cancelada del pliego reivindicatorio y que el actual pliego reivindicatorio no hace ninguna referencia al uso del método que se pretende proteger mediante la presente solicitud.

De manera respetuosa disiento de la objeción sobre el título de la invención puesto que la expresión “*SOLUCIONES RETICULADAS*” es completamente clara y concisa en el contexto de la presente solicitud ya que en el título se especifica que dichas soluciones son de borato y están concentradas, por lo que es evidente que dicha expresión especifica de manera suficiente la materia que hace parte de la presente invención.

Adicionalmente, consideramos que la palabra uso no es indebida en el presente caso, puesto que es evidente que se refiere a que las soluciones hacen parte de un método de fracturamiento hidráulico.

Inicialmente, me permito indicar que el pliego reivindicatorio ha sido modificado, de manera que éste contiene 6 reivindicaciones dirigidas a un método de fracturar hidráulicamente una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo utilizando una composición premezclada por la reticulación de polímeros reticulables de base acuosa.

De acuerdo a la anterior aclaración, consideramos superadas las objeciones relacionadas con la falta de soporte del capítulo reivindicatorio, los componentes adicionales de la composición en las anteriores reivindicaciones 11, 12 y 16, la especificación de los componentes de la composición en la anterior reivindicación 1 y el uso de términos o expresiones generales en las anteriores reivindicaciones 1, 2, 4, 6, 11, 17, 20, 21, 24, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 36, 39, 41, 45 y 48, puesto que dichas objeciones se relacionan directamente con la composición que se reclamaba en el anterior pliego reivindicatorio y que no hace parte del pliego aquí presentado.

Ahora bien, me permito indicar que el método reclamado se define mediante una secuencia de etapas claras, como sigue:

“generar un fluido de fractura mezclando una composición polimérica reticulable de base acuosa con una composición reticulable de base acuosa;

bombear el fluido de fractura en la zona de formación subterránea a través del agujero del pozo”

Así, se evidencia que en ningún caso se reclama una composición, sino que, en su lugar, la reivindicación independiente (reivindicación 1) especifica las características de las composiciones que se utilizan en la etapa 1 del método. De esta manera, es claro que el método reclamado se encuentra claramente definido.

Adicionalmente, de acuerdo a la GUÍA PARA EXAMEN DE SOLICITUDES DE PATENTE Y MODELO DE UTILIDAD de su despacho *“las reivindicaciones dependientes pueden referirse a características particulares de algún elemento de la reivindicación independiente bien sea que se encuentre en el preámbulo o en la parte caracterizadora de dicha reivindicación independiente”*, de manera que, en este caso, las reivindicaciones dependientes se refieren a características particulares de las composiciones que hacen parte de la etapa 1 y, por lo tanto, también es claro que se reclama un método y no una composición.

Por otra parte, en la nueva reivindicación 1 se definen de manera específica los componentes de las composiciones, haciendo referencia a que comprenden un polímero reticulable hidratado y un fluido acuoso, octaborato tetrahidratado refinado (DOT) y propanodiol, respectivamente; de manera que se definen los componentes por medio de su nombre químico o estructura.

Al respecto, consideramos que un versado en la materia estaría en la capacidad de entender los compuestos que pueden hacer parte del polímero reticulable de la reivindicación 1 basado en su conocimiento en el campo técnico y en la divulgación de la presente invención, en la que se especifica que los polímeros:

” incluyen, pero no se limitan a, polímeros hidratables que contienen uno o más grupos funcionales tales como hidroxilo, cis-hidroxilo, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, amino o amida. “(Página 10, líneas 1 – 4).

Adicionalmente, me permito señalar que en el pliego reivindicatorio que aquí se presenta no se hace uso de unidades, en específico no se requiere la conversión al Sistema Internacional, puesto que tan sólo se hace una referencia a un porcentaje de concentración en peso.

Ahora bien, me permito indicar que la etapa incluida en la anterior reivindicación 35 no fue incluida en el presente pliego reivindicatorio, de manera que no se hace ninguna referencia a posibles usos del método reclamado.

Finalmente, consideramos pertinente resaltar que en el pliego reivindicatorio aquí presentado no se incluyen expresiones como “*sustancialmente*”, “*cantidad suficiente*”, “*alrededor de*”, “*mayor que*”, “*mayor que alrededor de*”, “*uno o más*” y “*concentrada*”, las cuales son consideradas imprecisas; sino que, en las reivindicaciones se utilizan términos precisos y rangos concretos que permiten definir de manera clara la materia que se busca proteger.

Descripción

De manera respetuosa me permito expresar nuestro desacuerdo con la objeción respecto a la referencia a las marcas registradas, puesto que un versado en la materia sabría las dificultades que existen en la nomenclatura de polímeros y que, para mayor claridad se hace referencia a los nombres de los productos comerciales. Además, la persona versada en la materia sabría que la marca JAGUAR® hace referencia al carboximetil hidroxipropil guar y la marca CLAY TREAT-3C™ a una solución acuosa de un compuesto de amonio cuaternario (cloruro de tetrametil amonio) y polímeros.

Por otra parte, adjunto a este memorial se presenta la modificación a la descripción, de manera que se presentan las unidades de acuerdo al Sistema Internacional de Unidades. Al respecto, me permito aclarar que algunas de las unidades objetadas en las páginas 13, 18, 19, 21, 23, 30 y 31 se presentan en lb/1000gal, gal/1000gal, °F; sin embargo, entre paréntesis se incluye su correspondencia en unidades del sistema internacional.

Novedad

En primera medida, me permito señalar que, en vista de que en el presente pliego reivindicatorio no se reclama una composición, se consideran superadas las objeciones por falta de novedad relacionadas con el documento D1.

Ahora bien, el examinador indica que los documentos D2 y D3 afectan la novedad de la presente invención, sin embargo, de acuerdo a la materia reclamada en el presente pliego reivindicatorio, me permito señalar las diferencias por las cuales dichos documentos no revelan el método que se busca proteger.

Características esenciales	D2	D3
Un método de fracturar hidráulicamente una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo, método que comprende:	Un método para tratar una formación subterránea penetrada por un pozo, comprendiendo el método	Un método para tratar una zona subterránea penetrada por un pozo que comprende las etapas de
generar un fluido de fractura mezclando una composición polimérica reticulable de base acuosa con una composición reticulable de base acuosa;	Preparar una composición acuosa de pH 9 a 12 que comprende (Reiv. 1; Párr. 0023)	Proporcionar un fluido de tratamiento de pH alcalino viscoso gelificado y reticulado que comprende (Rev. 1; Párr. 0028)
bombear el fluido de fractura en la zona de formación subterránea a través del agujero del pozo, en donde	Poner en contacto la formación con el fluido de tratamiento para tratar la formación (Reiv. 1)	se bombea a través del pozo en una zona subterránea para estimularse a una velocidad y presión tales que se formen y se extiendan fracturas en la zona subterránea (Párr. 0006)
la composición polimérica reticulable de base acuosa comprende un polímero reticulable hidratado, y en donde	0,36% en peso de solución de hidroxipropil guar (Párr. 0041)	Un polímero que produce viscosidad, como guar (Rev. 1, 3)
la composición reticulable de base acuosa comprende: un fluido acuoso; <u>octaborato tetrahidratado refinado (DOT)</u> disuelto en el fluido acuoso a una concentración de 0,5% a 10% en peso; y <u>propanodiol</u> disuelto en fluido acuoso a una concentración de 20% a 70% en peso.	Composición que comprende una <u>fente de boro</u> , que comprende agua y <u>ácido bórico (bórax)</u> (Párr. 0039, 0041)	Una composición de un agente de reticulación de boro, que comprende agua y octaborato disódico tetrahidratado (Rev. 25, 32)

Tabla 1. - Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica

De acuerdo a la comparación realizada en la tabla 1, es evidente que los documentos citados no enseñan exactamente el método que aquí se reclama. De manera específica, el documento D2 **no enseña** una composición **premezclada** que comprende octaborato tetrahidratado (DOT) y propanodiol. Por el contrario, el agente reticulante utilizado en la composición formada en el método del documento D2 corresponde a bórax.

Por otra parte, el método del documento D3 se diferencia del método de la presente invención en que dicho documento no enseña una composición reticulante concentrada que se adiciona a un fluido base que contiene un polímero. Más específicamente, el documento D3 indica que el agente reticulante de boro que se utiliza en el método se presenta en un fluido de tratamiento en una cantidad en el rango de 0.0025% a aproximadamente 0.1% en peso de agua de la composición. (D3, párrafo [0018]). A diferencia de esto, el método de la presente invención incluye una etapa en la que se genera un fluido de fractura mezclando una composición polimérica reticulable de base acuosa con una composición reticulable de base acuosa, más no una composición lista.

Adicionalmente, el documento D3 falla en enseñar o sugerir que en el método se utiliza una composición de reticulación concentrada que tenga DOT disuelto en el fluido acuoso en una concentración de 0.5% a 10% en peso, puesto que el valor máximo del agente en dicho documento es de 0.1%, valor que se encuentra fuera del rango aquí reclamado.

Por lo anterior, es claro que el método que se pretende proteger por medio de la presente solicitud no había sido revelado anteriormente y, en específico, por los documentos D2 y D3, de manera que éste es novedoso en vista del estado de la técnica.

Nivel inventivo

Ahora bien, respetuosamente me permito expresar nuestro desacuerdo con la objeción por falta de nivel inventivo en el método de la presente solicitud, puesto que, un versado en la materia con base en las enseñanzas del arte previo, no habría podido llegar al método tal como aquí se define, sino que, por el contrario, se requirió de la actividad inventiva de los inventores para llegar a dicho método, como explicaremos a continuación.

El examinador de su despacho indica que los documentos D2 y D3 se consideran el estado de la técnica más cercano al método de la invención, más específicamente a la primera etapa del método tal como se define en la nueva reivindicación 1, señalando que la única diferencia entre esta y el método de los documentos D2 y D3 se basa en la manera en que se adicionan los componentes a la mezcla.

Sin embargo, de acuerdo a los argumentos a favor de la novedad del presente método, mencionados anteriormente, existen diferencias aún más relevantes entre los métodos y que no habrían podido introducirse de manera obvia o evidente en los métodos de los documentos D2 y D3.

De acuerdo a lo anterior, me permito señalar que el documento D2 **no enseña** que en el método se puede preparar una composición **premezclada** que comprende octaborato tetrahidratado (DOT) y propanodiol, sino que, en lugar de octaborato disódico tetrahidratado (DOT) utiliza bórax y no incluye ningún agente depresor del punto de congelamiento, como propanodiol.

A diferencia de las conclusiones del examinador, el cambio en el agente reticulante, es decir, cambiar de bórax a DOT y la inclusión del propanodiol en la composición que se prepara en la etapa 1 del método reclamado, produce un efecto inesperado y que no habría podido ser logrado de manera obvia con las enseñanzas del arte previo. Este efecto consiste en que dicha composición reticulable de base acuosa premezclada es capaz de ser transportada y almacenada a bajas temperaturas y puede soportar ciclos repetidos de congelación-descongelación sin la precipitación de los componentes, como se evidencia en el ejemplo 5, en el cual se realizaron ensayos de congelamiento/descongelamiento para soluciones que comprenden DOT y en el cual se concluye que:

“Los resultados de estos ensayos indican que las composiciones son estables sin una precipitación indeseada de materiales a estas bajas temperaturas de operación, ilustrando la utilidad de las composiciones en operaciones de reticulación a bajas temperaturas y en entornos de trabajo a bajas temperaturas”

(Descripción, página 33, líneas 23 – 26).

Es por esto que, a partir de las enseñanzas del documento D2, no habría podido llegarse al método de la presente invención.

Adicionalmente, un versado en la materia no habría podido llegar a dicho método sin realizar ningún esfuerzo inventivo, como indica el examinador, puesto que, basado en el método del documento D2 no habría cambiado el bórax por DOT como agente reticulante, ni habría adicionado propanodiol con base en su conocimiento técnico en el campo.

Ahora bien, aun incluyendo las enseñanzas de los documentos D3 y D4 en el método del documento D2, un versado en la materia no habría llegado al método tal como aquí se reclama, como explicaremos a continuación.

En primera medida, como se indicó anteriormente, a pesar de que el método del documento D3 incluye en su composición tetraborato disódico hidratado, éste se encuentra en una proporción diferente a la proporción en la que se incluye en la composición del presente método, encontrando que la presente invención utiliza dicho componente en proporciones mucho más grandes que el documento D3 y adicionalmente incluye el componente propanodiol.

Por este motivo, un versado en la materia basado en las enseñanzas del documento D3, si bien incluiría el componente DOT en la composición utilizada en el método del documento D2, no habría aumentado su proporción esperando que la operación de reticulación se realizara con éxito y mucho menos habría incluido el propanodiol.

Así, es evidente que ni el documento D2 ni el documento D3 proporcionan un método en el cual la composición utilizada sea estable a bajas temperaturas para realizar operaciones de reticulación, como lo realizaron los inventores de la presente invención.

Y segundo, porque si bien el documento D4 hace referencia a un método en el cual se utiliza propanodiol como depresor del punto de congelación, dicho método corresponde a un campo técnico totalmente diferente al de la invención que aquí se reclama, puesto que se relaciona a fluidos hidráulicos de base acuosa que comprenden ácidos ditiodiarilcarboxílicos y a los cuales tienen propiedades de rendimiento mejoradas y el uso de dichos compuestos como aditivos anticorrosivos o lubricantes en fluidos hidráulicos.

Al respecto, es importante resaltar que, un versado en la materia estaría en la capacidad de entender que dicho método no cabe dentro del alcance de la presente solicitud, puesto que las áreas típicas para el uso de dichos fluidos son acerías, forjas, extracción de carbón y sistemas de extracción de petróleo, y también parques eólicos y en ningún caso, los fluidos del documento D4 se usan en la fractura hidráulica.

Es por esto que, un versado en la materia no habría añadido de manera obvia propanodiol o a la composición reticulante o polimérica del método de la presente invención, puesto que no existe enseñanza en el arte previo que indique que dicha composición preservará su capacidad reticulante o su estabilidad, razón por la que, de manera inventiva, se llegó al método de la presente invención.

Adicionalmente, el documento D4 no le brinda ninguna guía a la persona versada en la materia, para sustituir el bórax como agente reticulante de la composición del método del documento D2 por DOT en las proporciones que aquí se reclaman, por lo que dicho documento falla particularmente en enseñar o sugerir composiciones reticulantes concentradas que tengan DOT refinado disuelto en el fluido acuoso en una concentración de 0.5% a 10% en peso.

De acuerdo a lo anterior, es evidente que el método de la presente solicitud es inventivo en comparación con las enseñanzas del arte previo, puesto que los documentos D2, D3 y D4 solos o en combinación no enseñan ni indican la manera de llegar al método reclamado.

En vista de lo anteriormente expuesto, respetuosamente solicito el retiro de las objeciones de la presente solicitud y la concesión del privilegio solicitado, ya que en opinión del solicitante cumple con todos los requisitos establecidos en la Decisión 486.

Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio.
- Descripción modificada.

Atentamente,

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

T.P. No. 57.492 del C.S.J.
C.C. 80.410.337 de Usaquén
Calle 70 A No. 4 – 41

REIVINDICACIONES

1. Un método para fracturar hidráulicamente una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo, método que comprende:

generar un fluido de fractura mezclando una composición polimérica reticulable de base acuosa con una composición reticulable de base acuosa;

bombear el fluido de fractura en la zona de formación subterránea a través del agujero del pozo, en donde

la composición polimérica reticulable de base acuosa comprende un polímero reticulable hidratado, y en donde

la composición reticulable de base acuosa comprende:

un fluido acuoso;

octaborato tetrahidratado refinado (DOT) disuelto en el fluido acuoso a una concentración de 0,5% a 10% en peso; y

propanodiol disuelto en fluido acuoso a una concentración de 20% a 70% en peso.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la concentración de DOT es 0,5% a 4% en peso.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la concentración de propanodiol es 35% a 55% en peso.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el propanodiol es 1,3-propanodiol.
5. El método de la reivindicación 1, que además comprende un agente de ruptura de gel.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el agente de ruptura de gel es un peróxido.

SOLUCIONES RETICULADAS DE BORATO CONCENTRADAS PARA USO EN OPERACIONES DE FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica prioridad a la Solicitud Provisional de los Estados Unidos n.º 60/830,374, presentada el 3 de junio de 2013, la cual se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

ESTADO DE LA TECNOLOGÍA

Campo de la Invención.

Las invenciones divulgadas y enseñadas aquí se refieren generalmente a composiciones de fluido de tratamiento de pozos y a métodos y, más específicamente, tienen que ver con composiciones, sistemas y métodos para soluciones concentradas con contenido de boro, las cuales posibilitan reacciones reticulantes instantáneas para uso en fluidos de tratamiento de pozos subterráneos.

Descripción del Arte Relacionado

El uso de bórax o ácido bórico como la fuente de iones de borato para reticular guar o derivados de guar se ha vuelto cada vez más popular en operaciones de fracturamiento hidráulico en años recientes. Cuando se combinan con un polímero orgánico, hidratable en agua, que tiene un pH mayor que alrededor de 7,8, el bórax disuelto o el ácido bórico generarán un retículo esencialmente instantáneo, lo cual es deseable para ciertas aplicaciones y situaciones de fracturamiento. No obstante, una limitación importante de estas fuentes de boro es su reducida solubilidad en fluidos de fractura. En vista de esto, existe una necesidad de soluciones que contengan boro, más concentradas y efectivas en costo. Las invenciones divulgadas y enseñadas aquí se dirigen a composiciones mejoradas, métodos y sistemas asociados para soluciones con contenido de boro, concentradas, que proporcionen una reticulación instantánea o cuasi-instantánea de fluidos para el servicio de pozos, tales como fluidos de fractura.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

La presente divulgación se refiere a métodos y composiciones para uso en operaciones de tratamiento de pozos subterráneos. Más particularmente, en ciertas modalidades, la presente divulgación concierne a métodos y composiciones relacionados con métodos de aumentar la viscosidad de un fluido de tratamiento subterráneo con una composición reticulante con contenido de boro, la cual contiene un líquido, un polímero orgánico reticulable, que es soluble en el líquido, y una solución de borato, fácilmente soluble, refinado, que se usa como una composición de agente reticulante. La composición de agente reticulante estable, concentrada, contiene una solución acuosa, un borato refinado tal como octaborato disódico tetrahidratado y, opcionalmente, un depresor de punto de congelación, que posibilita el uso de las composiciones reticulantes sobre un amplio intervalo de temperaturas de operación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

Las siguientes definiciones se incluyen con el fin de ayudar a los expertos en la materia a entender la descripción detallada de la presente invención.

El término "metal alcalino", tal como se emplea aquí, se refiere a la serie de elementos que comprenden el Grupo 1 de la Tabla Periódica de Elementos.

El término "metal alcalinotérreo", tal como se emplea aquí, se refiere a la serie de elementos que comprenden el Grupo 2 de la Tabla Periódica de Elementos, en donde el Grupo 1 y el Grupo 2 son las clasificaciones de la Tabla Periódica de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, (2002).

Tal como se emplea en el capítulo descriptivo y las reivindicaciones, "aproximado" es inclusivo de "en".

El término "tratamiento", o "tratar", se refiere a cualquier operación subterránea que usa un fluido en conjunción con una función deseada y/o para un propósito deseado. El término "tratamiento", o "tratar", no implica alguna acción particular por el fluido.

El término "fracturamiento" se refiere al proceso y a métodos de agrietar

(*break down*) una formación geológica y crear una fractura, es *decir*, la formación rocosa alrededor del agujero del pozo, bombear un fluido a presiones muy altas (presión por encima de la presión de cierre determinada de la formación), con el fin de aumentar los índices de producción desde un yacimiento de hidrocarburos, o las velocidades de inyección a este. Por lo demás, los métodos de fracturamiento usan técnicas convencionales conocidas en el arte.

Un "reticulador" o "agente reticulante" es un compuesto mezclado con un fluido base - gel (*base-gel fluid*) para crear un gel viscoso. Bajo condiciones apropiadas, el reticulador reacciona con un polímero de hebras múltiples para acoplar las moléculas, creando un fluido de polímero reticulado de alta viscosidad pero estrechamente controlada.

El término "fracturamiento hidráulico", como se emplea en la presente solicitud, se refiere a una técnica que implica bombear fluidos en un pozo a presiones y caudales lo suficientemente elevados para fracturar la roca y crear grietas opuestas que se extienden hasta 300 m (1.000 pies) o más desde uno cualquiera de los lados del agujero. Posteriormente, arena, particulados cerámicos u otras particulados apropiados, denominados "agente apuntalante", son transportados por el fluido para empacar la fractura, manteniéndola abierta una vez cesa el bombeo y las presiones decaen.

Tal como se emplea aquí, el nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica es como se relaciona en Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985).

El término "composición líquida" o "medio líquido", tal como se emplea aquí, se refiere a un material que es líquido bajo las condiciones de uso. Por ejemplo, un medio líquido puede referirse a agua, y/o un solvente orgánico que se encuentra por encima del punto de congelamiento y por debajo del punto de ebullición del material a una presión particular. Un medio líquido puede referirse igualmente a un fluido supercrítico.

Tal como se emplea aquí, el término "polímero" u "oligómero" se usa indistintamente, a menos que se especifique lo contrario, y ambos se refieren a homopolímeros, copolímeros, interpolímeros, terpolímeros, y similares.

Análogamente, un copolímero puede referirse a un polímero que comprende por lo menos dos monómeros, opcionalmente con otros monómeros. Cuando se designa un polímero como comprendiendo un monómero, el monómero está presente en el polímero en la forma polimerizada del monómero o en la forma de derivado del monómero. Sin embargo, para hacer más fácil la referencia, la expresión que comprende el (respectivo) monómero, o similar, se utiliza como una abreviatura.

El término "borato(s) refinado(s)", tal como se emplea aquí, se refiere a boratos que se han sometido a uno o más pasos de procesamiento químico y mecánico, incluyendo trituración, disolución, sedimentación, cristalización, filtración y secamiento.

El término "fácilmente soluble", tal como se emplea aquí con respecto a las propiedades del material, significa un material que es capaz de disolverse en agua, a temperatura ambiente, y asistido únicamente por mezcla mecánica (*stirring*) o agitación, a una velocidad tal que por lo menos el 90% del material, en volumen, se disuelva en el agua y forme una solución acuosa sustancialmente uniforme con ella, en un período de tiempo menor que alrededor de 1 hora. Por lo general, los materiales fácilmente solubles, tales como los materiales de borato descritos más adelante con respecto a las modalidades preferidas, se disuelven en agua en menos de 10 minutos a temperaturas ambiente, v.g. 25 °C.

Los términos "borato" y "material con contenido de boro" se usan indistintamente aquí y se refieren a sales o ésteres de ácido bórico, incluyendo minerales con contenido de boro (aquellos materiales que contienen un grupo anión borato, BO_3^- , y unidades borato que se polimerizan, resultantes en B_2O_4 , B_2O_5 , B_3O_6 , así como otros aniones) y materiales y sus sales.

El término "punto de vertido", tal como se emplea aquí, significa la temperatura mínima a la cual puede verterse una muestra líquida. En una variación, el punto de vertido es la temperatura mínima a la cual se observa movimiento de una muestra de ensayo bajo condiciones prescritas, como se describe en ASTM D97-11, cuya divulgación completa se incorpora aquí por referencia.

El término "punto de congelamiento", tal como se emplea aquí, se refiere a la temperatura a la cual la solución o mezcla en cuestión empieza a congelarse. Es

decir el término "punto de congelamiento" se refiere a la temperatura a la cual el material experimenta una fase de transición del estado líquido al sólido, o viceversa.

El término "fluido de tratamiento de pozos" o "fluido para tratar pozos", tal como se emplea aquí, se refiere a fluidos de perforación, estimulación, terminación y rehabilitación, para uso en operaciones de recobro de hidrocarburos de formaciones subterráneas. Tales fluidos incluyen específicamente, pero no se limitan a, fluidos de fractura.

Los términos "instantáneo" o "cuasi-instantáneo", tal como se emplean aquí, se refieren a reacciones que ocurren tan rápidamente que no son perceptibles al humano típico, contrastadas con reacciones que tienen un tiempo de reacción retrasado que, con frecuencia es perceptible por un usuario.

La descripción escrita de las siguientes estructuras y funciones específicas no se presenta para limitar el ámbito de lo que los Solicitantes han inventado, o el ámbito de las reivindicaciones adjuntas. Más bien, la descripción escrita se provee para enseñar a cualquier experto en la materia a poner en práctica y usar las invenciones para las cuales se busca protección de patente. Los expertos en la materia entenderán igualmente que no todas las características de una modalidad comercial de las invenciones se describen o ilustran por motivos de claridad y comprensión. Los expertos en esta materia entenderán igualmente que el desarrollo de una modalidad comercial actual, que incorpora aspectos de las presentes invenciones, requerirá numerosas decisiones específicas de la implementación para obtener la meta última del desarrollador para la modalidad comercial. Tales decisiones específicas de la implementación pueden incluir, y probablemente no se limitan a, el cumplimiento de restricciones relacionadas con el sistema, relacionadas con el negocio, relacionadas con el gobierno y demás restricciones, las cuales pueden variar por implementación específica, localización y de cuando en cuando. Aunque los esfuerzos de un desarrollador podrían ser complejos y dispendiosos en un sentido absoluto, tales esfuerzos serían, no obstante, una tarea de rutina para los expertos en la materia que tengan el beneficio de esta divulgación. Tiene que entenderse que las invenciones divulgadas y enseñadas aquí son susceptibles de numerosas y varias modificaciones y formas alternativas. Por último, el uso de un término del singular, tal como, pero no limitado a, "un/una," no se pretende como limitante del número de artículos especificados (*items*). Asimismo, el uso de

términos relacionales, tales como, pero no limitados a, "cabeza," "fondo," "izquierda," "derecha," "superior," "inferior," "abajo," "arriba," "lateral," y similares, se emplean en la descripción escrita para claridad y no pretenden limitar el ámbito de la invención o las reivindicaciones anexas.

Los Solicitantes han creado composiciones para uso en reticulación de fluidos para el tratamiento o servicio de pozos, tales como (pero no limitados a) fluidos de fracturamiento hidráulico, que incluyen un polímero orgánico reticulable, en donde las composiciones incluyen más particularmente un líquido, un polímero orgánico reticulable, que es soluble en el líquido, y una solución de borato fácilmente soluble, refinado, que se usa como una composición de agente reticulante. La composición de agente reticulante estable, concentrada, contiene una solución acuosa, un borato refinado, tal como tetrahidrato de octaborato disódico y, opcionalmente, un depresor del punto de congelamiento, que posibilite el uso de las composiciones reticulantes sobre un amplio intervalo de temperaturas de operación.

Los polímeros orgánicos hidratables o reticulables típicos, designados en ocasiones equivalentemente aquí como "agentes gelificantes," "agentes viscosificantes," o "polímeros solvatables," que pueden incluirse en los fluidos de tratamiento y sistemas descritos aquí, particularmente fluidos y sistemas acuosos, y que pueden usarse en conexión con las invenciones divulgadas actualmente, comprenden típicamente biopolímeros, polímeros sintéticos, o una combinación de los anteriores, en donde los "agentes gelificantes" o polímeros orgánicos reticulables son por lo menos ligeramente solubles en agua (en donde ligeramente soluble significa que tienen una solubilidad de por lo menos alrededor de 0,01 kg/m³) y pueden considerarse que son hidratables (polímeros hidratables). Sin limitación, estos polímeros orgánicos reticulables pueden servir para aumentar la viscosidad del fluido de tratamiento durante la aplicación. Una variedad de agentes gelificantes puede usarse en conjunción con los métodos y composiciones de las presentes invenciones, incluyendo, pero no limitados a, polímeros hidratables que contienen uno o más grupos funcionales tales como hidroxilo, *cis*-hidroxilo, ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, amino o amida. Los agentes gelificantes pueden ser asimismo biopolímeros que comprenden polisacáridos derivatizados y modificados, naturales, y derivados de los anteriores, que contienen una o más de las unidades monosacárido seleccionadas del grupo conformado por galactosa, manosa, glucósido, glucosa,

xilosa, arabinosa, fructosa, ácido glucurónico, o sulfato de piranosilo.

Agentes gelificantes apropiados, que pueden usarse de acuerdo con la presente divulgación, incluyen, pero no se limitan a, guar, derivados de guar (tales como carboxialquil guar o guar hidroxialquilado), hidroxipropil guar (HPG), carboximetil guar (CMG), hidroxietil guar (HEG), hidroxibutil guar (HBG), celulosa, carboximetil celulosa (CMC), carboximetil hidroxietil celulosa (CMHEC), hidroxietil celulosa (HEC), carboximetil hidroxipropil guar (CMHPG), otros derivados de goma de guar, xantana, gomas de galactomanana y gomas que comprenden galactomananas, celulosa, y otros derivados de celulosa, derivados de los anteriores, y combinaciones de los anteriores, tales como varios éteres de carboxialquilcelulosa, tales como carboxietilcelulosa, éteres mixtos tales como carboximetiléteres; hidroxialquilcelulosas tales como hidroxipropilcelulosa; alquilhidroxialquil celulosas tales como metilhidroxipropilcelulosa; alquilcelulosas tales como metilcelulosa, etilcelulosa y propilcelulosa; alquilcarboxialquilcelulosas tales como metiletilcelulosa; hidroxialquilalquilcelulosas tales como hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxialquilalquilcelulosas tales como hidroxipropilmetilcelulosa; biopolímeros tales como xantana, diutana y escleroglucana; combinaciones de los anteriores, y similares: Preferiblemente, de acuerdo con una modalidad no limitante de la presente divulgación, el agente gelificante es guar, hidroxipropil guar (HPG) o carboximetilhidroxipropil guar (CMHPG), solos o en combinación.

En algunas modalidades de la divulgación, el agente gelificante, o viscosificante, es un polímero de hidroxialquil galactomanana, no iónico, dispersable en agua, o un polímero de hidroxialquil galactomanana sustituida. Ejemplos de polímeros de hidroxialquil galactomanana apropiados incluyen, pero no se limitan a, hidroxí-C₁-C₄-alquil galactomananas, tales como hidroxí-C₁-C₄-alquil guar. Ejemplos preferidos de tales hidroxialquil guar incluyen, pero no se limitan a, hidroxietil guar (HE guar); hidroxipropil guar (HP guar) e hidroxibutil guar (HB guar), y C₂-C₄, C₂/C₃, C₂/C₄, o C₃/C₄ hidroxialquil guar mixtos. Grupos hidroximetilo pueden estar igualmente presentes en cualquiera de estos.

A veces se prefiere que el polímero orgánico hidratable, tal como guar o guar hidroxialquilado, tenga un peso molecular que varíe desde alrededor de 1 millón a alrededor de 3 millones. El contenido de carboxilo de los polisacáridos hidratables

se expresa típicamente como el "Grado de Sustitución" ("*DS – Degree of Substitution*"), y el DS del guar carboxilado está típicamente en el intervalo de desde alrededor de 0,08 a alrededor de 0,18. El contenido de hidroxipropilo del guar hidroxialquilado, expresado como Sustitución Molar (definida como el número de moles de grupos hidroxialquilo por mol de anhidroglucosa), está típicamente en el intervalo de alrededor de 0,25 a alrededor de 0,6. Más preferido como el polímero orgánico hidratable en ciertos aspectos de la invención se incluyen aquellos polímeros disponibles de un sinnúmero de fuentes comerciales, v.g., Baker Hughes) como GW-3 (goma de guar altamente refinada), GW-4 (guar); GW-2 (guar), "GW-45" (CMG), "GW-32" (HPG) y "GW-38" (CMHPG), así como contrapartes remojadas (*slurried*) de estos polímeros orgánicos hidratables, tales como GLFC-5 (una goma de guar de alto rendimiento, GW-3 remojado en aceite mineral) Particularmente preferidas, de acuerdo con modalidades seleccionadas aquí, son las gomas – polímeros solubles en agua, conformados por polisacáridos con grados de polimerización variables, incluyendo los hidrocoloides de polisacáridos. Ejemplos típicos de polímeros orgánicos hidratables, tipo goma, disponibles en el comercio, incluyen gomas xantana y sus derivados (v.g., goma xantana acetilada parcialmente), succinoglucanas, y la familia JAGUAR® de productos de Rhodia-Novecare, incluyendo JAGUAR® 8600, JAGUAR® 418, JAGUAR® 308 NB, JAGUAR® 2700, JAGUAR® 8000, JAGUAR® HP 105 hidroxipropil guar, y JAGUAR® HP-120.

Ejemplos no limitantes de polímeros sintéticos apropiados incluyen polímeros de acrilamida, sulfonatos de vinilo, y similares. Un polímero de acrilamida puede ser un polímero o copolímero de acrilamida útiles como, v.g., un agente reductor de fricción para tratamientos de fracturamiento con fluido de baja fricción (*slickwater fracturing treatments*). Aunque estos polímeros de acrilamida se denominan a menudo "poliacrilamida", muchos son efectivamente copolímeros de acilamida y una o más de otras especies químicas. La consecuencia principal es impartir a la poliacrilamida "modificada" cierto carácter iónico. La poliacrilamida puede usarse igualmente como un homopolímero. Tal como se emplea aquí, la expresión "poliacrilamida" tiene como finalidad abarcar homopolímeros y copolímeros de acrilamida, o cualquier forma sintética apropiada de poliacrilamida. Tal como se emplea aquí, "homopolímeros" son aquellos polímeros que contienen menos que alrededor de 0,1% en peso de otros co-monómeros. Combinaciones o mezclas de homopolímeros y copolímeros pueden usarse también. Los copolímeros pueden

incluir dos o más co-monómeros diferentes y pueden ser copolímeros aleatorios o en bloques. Los co-monómeros pueden incluir, por ejemplo, acrilato de sodio. Los polímeros y copolímeros de poliacrilamida útiles para la invención pueden incluir aquellos que tienen un peso molecular medio en número (M_n) o un peso molecular medio en peso (M_w) de desde alrededor de 1.000, o menor, a alrededor de 20 millones, o superior, siendo típico desde alrededor de 1 millón a alrededor de 5 millones. Normalmente, la cantidad de polímero hidratable, o agente gelificante, empleado puede variar ampliamente, pero puede estar preferiblemente en el intervalo de alrededor de 1,8 a alrededor de 7,2, o alrededor de 2,4 a alrededor de 3,6 gramos por litro de medio líquido acuoso (v.g., agua) en el fluido. En por lo menos algunos aspectos de la presente divulgación, la cantidad de medio líquido se minimiza preferiblemente para emplear la cantidad mínima posible, alcanzando al mismo tiempo el nivel deseado de hidratación del polímero.

Polímeros naturales adicionales, apropiados para uso como agentes gelificantes/polímeros orgánicos reticulables de acuerdo con la presente divulgación, incluyen, pero no se limitan a, goma de fríjol de algarrobo, goma de tara (*Cesalpinia spinosa* lin), goma konjac (*Amorphophallus konjac*), almidón, celulosa, goma de karaya, goma xantana, goma tragacanto, goma arábica, goma ghatti, goma de tamarindo, carragenina y derivados de los anteriores. Adicionalmente, pueden usarse asimismo polímeros y copolímeros sintéticos que contienen cualquiera de los grupos funcionales ya mencionados. Ejemplos no limitantes de tales polímeros sintéticos incluyen, pero no se limitan a, poliacrilato, polimetacrilato (también conocido como PMMA, poli(metil metacrilato)), poliacrilamida (poli(2-propenamida)), alcohol polivinílico (PVA) anhídrido estireno maleico (SMA), copolímeros de éter metilvinílico, y polivinilpirrolidona (PVP).

En términos generales, la cantidad de polímero orgánico reticuable, hidratable, que puede incluirse en un fluido de tratamiento para uso en conjunción con la presente divulgación, depende de la viscosidad del fluido de tratamiento resultante deseado.

En consecuencia, la cantidad a incluir será una cantidad efectiva para obtener un efecto de viscosidad deseado. En ciertas modalidades ejemplares de las presentes invenciones, el agente gelificante puede estar presente en el fluido de tratamiento en una cantidad en el intervalo de desde alrededor de 0,1% a alrededor

de 60% en peso del fluido de tratamiento. En otras modalidades ejemplares, el agente gelificante puede estar presente en el intervalo de desde alrededor de 0,1% a alrededor de 20% en peso del fluido de tratamiento. En general, sin embargo, la cantidad de polímero orgánico reticulable, incluido en los fluidos de tratamiento de pozos, descritos aquí, no es particularmente crítica, siempre y cuando la viscosidad del fluido sea suficientemente elevada para mantener las partículas del agente apuntalante, u otros aditivos, suspendidas en él durante el paso de inyección del fluido en la formación subterránea. Por consiguiente, dependiendo de la aplicación específica del fluido de tratamiento, el polímero orgánico reticulable puede agregarse al fluido base acuoso en concentraciones que varían desde alrededor de 15 a 60 libras por mil galones (lb/1.000 galones) en volumen del fluido acuoso total (1,8 a 7,2 kg/m³). En un intervalo adicional no limitante para las presentes invenciones, la concentración puede variar desde alrededor de 20 lb/1.000 galones (2,4 kg/m³) a alrededor de 40 lb/1.000 galones (4,8 kg/m³). En aspectos adicionales, no restrictivos, de la presente divulgación, el polímero orgánico reticulable/agente gelificante presente en el fluido base acuoso puede variar desde alrededor de 25 lb/1.000 galones (alrededor de 3 kg/m³) a alrededor de 40 lb/1.000 galones (alrededor de 4,8 kg/m³) de fluido total. Un experto en la materia, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá el agente gelificante apropiado y la cantidad de agente gelificante a usar para una aplicación particular. Preferiblemente, de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, la composición de fluido o sistema de tratamiento de pozos contendrá desde alrededor de 1,2 kg/m³ (0,075 lb/ft³) a alrededor de 12 kg/m³ (0,75 lb/ft³) del agente gelificante/polímero orgánico reticulable, muy preferiblemente desde alrededor de 2,4 kg/m³ (0,15 lb/ft³) a alrededor de 7,2 kg/m³ (0,45 lb/ft³).

De acuerdo con la presente divulgación, el polímero hidratable y un fluido acuoso se combinan para formar una solución hidratada. El polímero hidratable puede ser cualquiera de los agentes gelificantes como se detallan aquí. Estos agentes gelificantes se emplean como agentes viscosificantes, ya que son capaces de gelificarse en la presencia del agente reticulante presente en la solución para formar un fluido base gelificado.

El fluido base de los fluidos de tratamiento de pozos, que puede usarse en conjunción con las composiciones y métodos de estas invenciones, comprende preferiblemente un fluido base acuoso, aunque opcionalmente puede contener

también un fluido base aceite, o una emulsión, según se considere apropiado. El fluido base agua (acuoso) puede provenir de cualquier fuente, siempre y cuando no contenga compuestos que puedan afectar negativamente otros componentes en el fluido de tratamiento. El fluido base puede comprender un fluido de una fuente natural o sintética. En ciertas modalidades ejemplares de la presente invención, un fluido base acuoso puede comprender agua dulce o agua salada, dependiendo de la densidad particular de la composición requerida. El término "agua salada", tal como se emplea aquí, puede incluir "sistemas de salmuera" de agua salada insaturada o agua salada saturada, tales como salmuera de NaCl, o KCl, así como salmueras pesadas incluyendo CaCl_2 , CaBr_2 , NaBr, KBr, ZnBr_2 , ZnCl_2 , $\text{ZnBr}_2/\text{CaBr}_2$, ZnBr_2/KBr , formiato de sodio (NaCO_2H), y formiato de potasio (NaCO_2H). Los sistemas de salmuera apropiados para uso aquí pueden comprender desde alrededor de 1% a alrededor de 75% en peso de una sal apropiada, incluyendo alrededor de 2% en peso, alrededor de 3% en peso, alrededor de 5% en peso, alrededor de 10% en peso, alrededor de 15% en peso, alrededor de 20% en peso, alrededor de 25% en peso, alrededor de 30% en peso, alrededor de 35% en peso, alrededor de 40% en peso, alrededor de 45% en peso, alrededor de 50% en peso, alrededor de 55% en peso, alrededor de 60% en peso, alrededor de 65% en peso, alrededor de 70% en peso, alrededor de 75% en peso de sal, sin limitación, así como concentraciones que caigan entre dos cualesquiera de estos valores, tales como desde alrededor de 21% en peso a alrededor de 66% en peso de sal inclusive. En términos generales, el fluido base estará presente en el fluido de tratamiento de pozos en una cantidad en el intervalo de desde alrededor de 2% en peso a alrededor de 99,5% en peso, v.g., una solución de KCl al 2% (p/p). En otras modalidades ejemplares, el fluido base puede estar presente en el fluido de tratamiento de pozos en una cantidad en el intervalo de desde alrededor de 70% a alrededor de 99% en peso. Dependiendo de la viscosidad deseada del fluido de tratamiento, puede incluirse más o menos del fluido base, según se considere apropiado. Un experto en la materia, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá un fluido base apropiado y la cantidad adecuada a usar para una aplicación seleccionada.

De acuerdo con métodos ejemplares de la presente divulgación, un fluido de fractura acuoso, como un ejemplo no limitante, se prepara primero combinando uno o más polímeros orgánicos reticulables en un líquido, el cual puede ser un hidrocarburo, tal como un destilado liviano, o agua, o un fluido base acuoso, dependiendo del pozo subterráneo particular que se está tratando. El fluido base

acuoso puede ser, por ejemplo, agua, salmuera (v.g., una salmuera de NaCl o KCl), espumas de base acuosa o mezclas de alcohol-agua. El fluido base salmuera puede ser cualquier salmuera, convencional o a desarrollarse, que sirva como un medio apropiado para los varios componentes. Por razones de conveniencia, en muchos casos el fluido base salmuera puede ser la salmuera disponible en el sitio, usada en el fluido de terminación, para un ejemplo no limitante.

Puede emplearse cualquier aparato mezclador para este procedimiento. En el caso de un mezclado por lotes, el polímero orgánico reticulable, tal como guar o un derivado de guar, y el fluido acuoso se combinan durante un período de tiempo suficiente para formar una solución gelificada o viscosificada. El polímero orgánico, que es útil en las presentes invenciones, es preferiblemente cualquiera de los polisacáridos hidratables o solvatables, como ya se describió aquí y, en particular, aquellos polisacáridos hidratables que son capaces de gelificarse en la presencia de un agente reticulante para formar un fluido base gelificado. Los polímeros hidratables más preferidos para las presentes invenciones son gomas de guar, carboximetil hidroxipropil guar e hidroxipropil guar, así como combinaciones de los anteriores. En otras modalidades de la presente divulgación, el polímero orgánico reticulable, o agente gelificante, puede ser despolimerizado, según se considere necesario. El término "despolimerizado," tal como se emplea aquí, se refiere generalmente a una disminución en el peso molecular del agente gelificante. Los polímeros despolimerizados se describen en la Patente de los Estados Unidos n.º 6,488,091, cuya divulgación relevante se incorpora aquí por referencia, según se considere apropiado.

Aparte del fluido base acuoso y el polímero orgánico reticulable/hidratable, el fluido de tratamiento de la presente divulgación comprende una composición reticulante estable, la cual se usa para reticular el polímero orgánico hidratable o solvatable y crear un fluido de tratamiento reticulado, viscosificado y gelificado. De acuerdo con la presente divulgación, la composición reticulante comprende un material con contenido de boro, fácilmente soluble, que es un agente reticulante de borato refinado, en donde el material con contenido de boro, fácilmente soluble, que es un agente reticulante de borato refinado, es preferiblemente un material octaborato.

A. BORATOS REFINADOS.

Los boratos refinados incluyen generalmente aquellos boratos que se exponen a pasos tanto mecánicos como químicos, antes del uso. Procesos típicos, que se incluyen en el procesamiento de boratos refinados, incluyen trituración, disolución, sedimentación, cristalización, filtración, y secamiento. En el paso de trituración del proceso, mena de borato de la mina se tritura antes de refinarlo. Las trituradoras reducen la mena a pedazos de aproximadamente 1 pulgada, incrementando el área superficial de la mena, lo cual hace el proceso de refinación más eficiente. En el paso de disolución subsiguiente, la mena triturada se mezcla con agua caliente para crear un "licor", el cual es una combinación de boratos y agua. Los boratos se disuelven en agua caliente, mientras los tamices retiran el material insoluble tal como rocas, arena y otros sólidos, formando así una solución de borato saturada. Adicionalmente, la solución de agua caliente puede hacerse reaccionar opcionalmente con ácido sulfúrico, si va a fabricarse ácido bórico. En el paso del proceso de sedimentación, la solución de borato saturada se bombea en grandes tanques de sedimentación llamados espesadores. Como la mezcla de roca y arcilla es más pesada, esta se deposita en el fondo del espesador, dejando boratos disueltos en el licor. El siguiente es un paso de cristalización. El licor se transporta a tanques llamados cristalizadores, en donde la solución se enfría lentamente. El enfriamiento fuerza los boratos a cristalizar y a salir de la solución, formando una lechada de cristales de borato y agua. La lechada se vierte sobre filtros especiales y se lava para garantizar la pureza en el paso del proceso de filtrado. Normalmente el agua del proceso de filtración se extrae mediante un vacío localizado debajo de los filtros. En el paso de secamiento, los cristales de borato húmedos se retiran de los filtros y se transportan a secadores rotativos en donde se usa gas caliente para terminar el proceso de secamiento de los cristales.

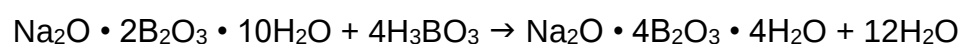
B. SISTEMAS RETICULANTES DE BORATO SOLUBLES.

De acuerdo con la presente divulgación, los fluidos de tratamiento de pozos, viscosificantes, descritos aquí, comprenden dos componentes generales, la solución de guar u otro polímero orgánico reticulable en un fluido base apropiado o líquido, y una solución reticulante de borato concentrada, que comprende un agente reticulante con contenido de borato, fácilmente soluble, en un fluido apropiado, particularmente agua, o un fluido base acuoso, dependiendo del pozo subterráneo particular que se está tratando. El fluido base acuoso puede ser, por ejemplo, y sin

limitación, agua, salmuera (v.g., una salmuera de NaCl o KCl), espumas a base de agua o mezclas de alcohol-agua. El fluido base salmuera puede ser cualquier salmuera, convencional o a desarrollarse, que sirva como un medio apropiado para los varios componentes. Por razones de conveniencia, en muchos casos el fluido base salmuera puede ser la salmuera disponible en el sitio, usada en el fluido de terminación, para un ejemplo no limitante.

El agente reticulante con contenido de boro, fácilmente soluble, de acuerdo con la presente divulgación, es, de preferencia, un material de borato refinado y, además, es preferiblemente una sal alcalina de octaborato. Sales alcalinas de octaborato apropiadas para uso como el agente reticulante con contenido de boro, fácilmente soluble, incluyen, pero no se limitan a, dodecahidrato de octaborato de calcio dipotásico ($K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$), decahidrato de octaborato de estroncio dipotásico ($K_2Sr[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 10H_2O(cr)$), dodecahidrato de octaborato de calcio y rubidio ($Rb_2Ca[B_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$), y tetrahidrato de octaborato disódico (DOT) ($Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$). Preferiblemente, el agente reticulante secundario con contenido de boro es tetrahidrato de octaborato disódico (DOT), tal como ETIDOT-67® o AQUABOR®, ambos disponibles de American Borate Company (Virginia Beach, VA)), que tiene la fórmula molecular $Na_2B_8O_{13} - 4 H_2O$ y que contiene 67,5 % (mín.) B_2O_3 y 15,0 % (mín.) Na_2O_3 .

El material octaborato disódico, tal como tetrahidrato de octaborato disódico (DOT - *disodium octaborate tetrahydrate*), y materiales de octaborato similares apropiados para uso como agente reticulante secundario, con contenido de boro, en las presentes composiciones, se considera refinado debido al proceso de producción único, asociado con su procesamiento. El proceso de producción para el DOT refinado combina ácido bórico granular ($H_3BO_3/B_2O_3 = 56,25 \% - 56,32\%$) y decahidrato de bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O/B_2O_3 = 36,47\% - 37,2\%$) en agua a la razón de 39,34 % en peso de ácido bórico y 60,66 % en peso de decahidrato de bórax. El DOT se forma mediante la siguiente reacción química empírica:



El proceso se inicia con ácido bórico y decahidrato de bórax que se cargan de los silos de alimentación a un tanque de solución, en donde se mezclan entre sí con agua. Del tanque de mezclado inicial, la solución se bombea a un tanque de

mezclado intermedio a través de un sistema de filtros horizontales y, luego, a un tanque de mezclado final. Posteriormente, la solución concentrada de tetrahidrato de octaborato disódico (DOT) se homogeniza, se filtra, y se mantiene a una temperatura de alrededor de 98 °C (208,4 °F). La mezcla pasa entonces a través de un atomizador de alta velocidad (~10.000 revoluciones por minuto) a medida que entra a un secador por aspersión (*a spray dryer*), en donde se dispersa a altísima velocidad contra aire caliente a presión (380 °C; 716 °F). Se forman partículas secas finas de DOT y, subsiguientemente, se separan en ciclones, produciendo un producto terminado (99,9% de pureza mínima) con un tamaño de partícula que varía desde alrededor de 1 micrón (μm) a alrededor de 200 micrones con una composición química de Na_2O (14,7%), B_2O_3 (67,1%), y H_2O (18,2%).

De acuerdo con la presente divulgación, el agente reticulante con contenido de boro, fácilmente soluble, está presente en la composición reticulante en una cantidad que varía desde alrededor de 0,1 % en peso a alrededor de 10,0 % en peso, inclusive, y más preferiblemente en una cantidad que varía desde alrededor de 0,5 % en peso a alrededor de 4 % en peso, inclusive. De acuerdo con otros aspectos de la presente divulgación, el agente reticulante con contenido de boro, fácilmente soluble, está presente, como una concentración de aditivo, en una cantidad que varía desde alrededor de 3,78 L/3780 L a alrededor de 37,8 L/3780 L, inclusive. En aspectos adicionales, no restrictivos, de la presente divulgación, el agente reticulante con contenido de boro (v.g., DOT) está presente, como una concentración de aditivo, en una cantidad que puede variar desde alrededor de 7,6 L/3780 L a alrededor de 30,3 gal/3780 L, inclusive. Un experto en la materia, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá el agente gelificante apropiado y la cantidad del agente gelificante a usar para una aplicación particular.

La composición de agente reticulante estable, concentrada, de la presente divulgación puede incluir además, opcionalmente, uno o más depresores del punto de congelación, denominados aquí alternativamente como agentes depresores del punto de congelamiento, o materiales con contenido de hidrógeno activo. Un material con contenido de hidrógeno activo, tal como se emplea aquí, es un material que contiene por lo menos un hidrógeno que es reactivo, el cual puede ocurrir haciendo que el hidrógeno reactivo sea parte de un grupo funcional hidroxilo (OH), amino (NH_2) primario, amino (NHR) secundario, o tiol (SH). Los materiales con contenido de hidrógeno activo pueden describirse generalmente como monómeros

u oligómeros, en lugar de polímeros o resinas. "Monómero", tal como se emplea aquí, se entenderá como refiriéndose a moléculas o compuestos que tienen un peso molecular relativamente bajo y una estructura simple capaz. Tales depresores del punto de congelamiento pueden incluirse en una cantidad que varía desde alrededor de 20 % en peso de la solución de la composición de agente reticulante total, a alrededor de 70 % en peso de la solución de la composición de agente reticulante total, inclusive, e incluyendo intervalos dentro de este intervalo, tales como desde alrededor de 35 % en peso a alrededor de 55 % en peso, inclusive.

La presente invención contempla cualquier combinación de agentes depresores del punto de congelación/materiales con contenido de hidrógeno activo, y la selección de materiales no se limita a los expresamente enumerados aquí, en la medida en que el agente depresor del punto de congelamiento o mezcla de agentes sea líquida a temperatura ambiente y por debajo de ella. Los expertos en la materia estarán en capacidad de determinar el punto de congelamiento de una mezcla, usando la determinación del punto de congelamiento estándar. Por ejemplo, un método empírico de determinación del punto de congelamiento es enfriar la muestra, lo cual puede hacerse rodeándola con un baño helado agitando al mismo tiempo, y registrar la temperatura en intervalos regulares, v.g., cada minuto, hasta que el material empiece a solidificarse. A medida que ocurre la solidificación, la temperatura empieza a nivelarse (*to level off*), lo cual significa el punto de congelamiento del material. Adicionalmente, pueden usarse también métodos analíticos de determinar el punto de congelamiento, tal como Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*).

Los materiales con contenido de hidrógeno activo pueden incluir agentes depresores del punto de congelamiento terminados en hidroxilo o agentes depresores del punto de congelamiento terminados en amina. Agentes depresores del punto de congelamiento terminados en hidroxilo, apropiados, incluyen, pero no se limitan a, etilen glicol; dietilen glicol; polietilen glicol; propilen glicol; 2-metil-1,3-propanodiol; 1,3-propanodiol (PDO); 2-metil-1,4-butanodiol; dipropilen glicol; polipropilen glicol; 1,2-butanodiol; 1,3-butanodiol; 1,4-butanodiol; 2,3-butanodiol; 2,3-dimetil-2,3-butanodiol; trimetilolpropano; ciclohexildimetilol; triisopropanolamina; tetra-(2-hidroxipropil)-etilen diamina; dietilen glicol di-(aminopropil) éter; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,3-bis-(2-hidroxietoxi) ciclohexano; 1,4-ciclohexildimetilol; 1,3-bis-[2-(2-hidroxietoxi) etoxi] ciclohexano; 1,3-bis-{2-[2-(2-hidroxietoxi) etoxi] etoxi}

ciclohexano; trimetilolpropano; politetrametilen éter glicol, que tiene preferiblemente un peso molecular que varía desde alrededor de 250 a alrededor de 3.900; resorcinol-di-(β -hidroxietil) éter y sus derivados; hidroquinona-di-(β -hidroxietil) éter y sus derivados; 1,3-bis-(2-hidroxietoxi) benceno; 1,3-bis-[2-(2-hidroxietoxi) etoxi] benceno; N,N-bis(β -hidroxipropil) anilina; 2-propanol-1,1'-fenilaminobis; y mezclas de los anteriores. De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, el agente depresor del punto de congelamiento es el depresor del punto de congelamiento terminado en hidroxilo 1,3-propanodiol (PDO), tal como los productos de propanodiol Susterra® y Zemea®, disponibles de DuPont Tate & Lyle Bio Products, fabricados de azúcar de maíz. El agente depresor del punto de congelamiento terminado en hidroxilo puede tener un peso molecular de por lo menos alrededor de 50. En una modalidad, el peso molecular del agente depresor del punto de congelamiento terminado en hidroxilo varía desde alrededor de 50 a alrededor de 200, inclusive.

Adicionalmente, agentes depresores de punto de congelamiento, terminados en amina, apropiados, incluyen, pero no se limitan a, etilen diamina; hexametilen diamina; 1-metil-2,6-ciclohexil diamina; tetrahidroxipropilen etilen diamina; 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina; 4,4'-bis-(sec-butilamino)-diciclohexilmetano; 1,4-bis-(sec-butilamino)-ciclohexano; 1,2-bis-(sec-butilamino)-ciclohexano; derivados de 4,4'-bis-(sec-butilamino)-diciclohexilmetano; 4,4'-diciclohexilmetano diamina; 1,4-ciclohexano-bis-(metilamina); 1,3-ciclohexano-bis-(metilamina); dietilen glicol di-(aminopropil) éter; 2-metilpentametilen-diamina; diaminociclohexano; dietilen triamina; trietilen tetramina; tetraetilen pentamina; propilen diamina; 1,3-diaminopropano; dimetilamino propilamina; dietilamino propilamina; dipropilen triamina; imido-bis-propilamina; monoetanolamina, dietanolamina; trietanolamina; monoisopropanolamina, diisopropanolamina; isoforonadiamina; 4,4'-metilenbis-(2-cloroanilina); 3,5- dimetiltio-2,4-toluenodiamina; 3,5-dimetiltio-2,6-toluenodiamina; 3,5-dietiltio-2,4-toluenodiamina; 3,5-dietiltio-2,6-toluenodiamina; 4,4'-bis-(sec-butilamino)-difenilmetano y derivados de los anteriores; 1,4-bis-(sec-butilamino)-benceno; 1,2-bis-(sec-butilamino)-benceno; N,N'-dialquilamino-difenilmetano; N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxipropil) etilen diamina; trimetilen glicol-di-*p*-aminobenzoato; politetrametilen óxido-di-*p*-aminobenzoato; 4,4'-metilen bis-(3-cloro-2,6-dietilenanilina); 4,4'-metilen bis-(2,6-dietil-anilina); meta-fenilendiamina; para-fenilendiamina; y mezclas de los anteriores. En una modalidad, el agente de curado terminado en amina es 4,4'-bis-(sec-butilamino)-diciclohexilmetano.

En particular, la composición de agente reticulante estable, concentrada, usada en las composiciones de la presente divulgación puede modificarse con uno o más agentes depresores del punto de congelamiento, de modo que el punto de congelamiento de la composición de agente reticulante es menor que el punto de congelamiento del agente reticulante en sí mismo en una solución acuosa, y de manera que cualesquiera iones de borato dispersados en la solución permanezcan dispersados bajo un sinnúmero de condiciones de almacenamiento y embarque. En consecuencia, esta composición de agente reticulante modificado resulta en una dispersión de agente reticulante estable al almacenamiento. Tal como se emplea aquí, el término "estable al almacenamiento" se refiere a la capacidad de una dispersión, mezcla, composición, o similares, de resistir el congelamiento a temperatura ambiente (alrededor de 20 °C a alrededor de 25 °C) y por debajo (hasta alrededor de -48 °C), así como la capacidad de la dispersión, mezcla, composición, o similares, de conservar sus propiedades benéficas, tales como actividad reticulante, incluso si congeladas. Por ejemplo, las composiciones de agente reticulante estables, concentradas, de la presente invención, que contienen uno o más agentes depresores del punto de congelamiento, mantienen la calidad de la dispersión de iones de borato cuando se congelan e incluso después de un ciclo de congelamiento/descongelamiento.

En todavía otra modalidad de la presente divulgación, los fluidos para tratar (incluyendo fracturamiento y fraccionamiento hidráulico) formaciones subterráneas pueden tratarse usando las composiciones descritas aquí. En particular, pueden prepararse sistemas de fluido reticulante de fractura, que comprenden un sistema de borato, preparados de acuerdo con los procesos divulgados actualmente, en donde el fluido o sistema se prepara mediante un proceso que incluye los pasos de (a) proveer una mezcla acuosa de una o más gomas de galactomanana hidratada o compuestos relacionados, tales como guar o hidroxipropil guar (HPG); y (b) agregar a la mezcla acuosa una composición reticulante para reticulación instantánea de la goma de galactomanana hidratada o compuesto relacionado, en donde la composición reticulante contiene un sistema de borato que comprende un mineral o material con contenido de boro, fácilmente soluble, refinado (tal como borato refinado). El uso del sistema de borato, fácilmente soluble, de la presente divulgación, proporciona una composición reticulante que exhibe un tiempo de reticulación estabilizada como el contenido de boro que sigue al reticulado inicial,

determinándose la estabilidad en el tiempo de reticulación por una prueba de cierre con flujo turbulento (*a vortex closure test*). Tal fluido de tratamiento de pozos o sistema de fluido puede comprender además pasos de proceso de mezclar la mezcla acuosa de la goma de galactomanana hidratada o equivalente y la composición reticulante (liberadora de boro), reticular la goma de galactomanana hidratada o compuesto relacionado con los iones de borato en la composición reticulante, y bombearla en una formación subterránea a través del agujero del pozo a presiones de fracturamiento.

Los sistemas de fluido de tratamiento de pozos, descritos aquí, pueden incluir además uno o más componentes apropiados para modificación de las propiedades químicas y/o reológicas del fluido. El fluido para el tratamiento de pozos o sistema de fluidos, particularmente si el fluido es un fluido de fractura, normalmente pueden tener también incorporado un agente de ruptura de viscosidad para el fluido gelificado, el cual puede ser cualquiera del tipo empleado comúnmente en el arte para fluidos a base de guar, reticulados, de borato, incluyendo agentes de ruptura enzimáticos, así como agentes de ruptura solubles (v.g., oxidantes tales como persulfato de amonio o peróxido) e insolubles. Varios agentes de ruptura que pueden usarse igualmente con los métodos y composiciones de la presente divulgación, con el fin de reducir o "romper" el gel del fluido, incluyen pero no se limitan necesariamente a enzimas, oxidantes, polioles, ácidos aminocarboxílicos, y similares, junto con auxiliares de agentes de ruptura del gel, según se considere apropiado.

Adicionalmente, tales fluidos pueden contener también otros aditivos convencionales comunes en la industria del servicio de pozos, tales como surfactantes, inhibidores de corrosión, y similares, así como agentes apuntalantes. Los agentes apuntalantes se agregan típicamente al fluido base antes de la adición del agente reticulante, si bien esto no es necesario para los propósitos de la presente divulgación. Los agentes apuntalantes apropiados para uso con los fluidos de fractura de la presente divulgación incluyen, pero no se limitan a, arena, granos de arena de cuarzo, microesferas de vidrio y cerámica, cerámicas de alta resistencia, bauxita sinterizada, fragmentos de cáscara de nuez y demás agentes apuntalantes a base de nueces o semillas, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, y similares, cualquiera de los cuales puede ser recubierto o no recubierto. Los agentes apuntalantes se usan normalmente en concentraciones entre alrededor de

119,8 a 958,6 g/L de composición de fluido de fractura, pero pueden emplearse concentraciones más altas o más bajas, según se requiera.

Los fluidos de tratamiento de pozos comprenden además uno o más aditivos reguladores o de control de pH, tales como carbonato de potasio, carbonato de magnesio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, fosfato de sodio, fosfato disódico, hidróxido de sodio-ácido bórico, hidróxido de sodio-ácido cítrico, borax-ácido bórico, bicarbonato de sodio, sales de amonio, sales de sodio, sales de potasio, fosfato dibásico, fosfato tribásico, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de cinc, u otros agentes reguladores similares, en una cantidad que varía desde 0,1 % en peso a alrededor de 1 % en peso, inclusive. Los agentes reguladores (*the buffering agents*), cuando se incluyen, son efectivos para proporcionar un pH para el fluido de tratamiento de pozos o sistema de fluidos de fractura en un intervalo desde alrededor de pH 8,0 a alrededor de pH 12,0, preferiblemente en un intervalo desde alrededor de pH 9,5 a alrededor de pH 11,7, y más preferiblemente desde alrededor de pH 9,8 a alrededor de pH 11,5, inclusive.

Los fluidos de tratamiento pueden incluir además uno o más estabilizadores de arcilla, los cuales tienen una variedad de funciones, incluyendo actuar para ayudar en la prevención de minerales de arcilla en la roca del yacimiento que se expande al contacto con el agua y taponan el yacimiento, estabilizando las partículas de arcilla en el fluido. Estabilizadores de arcilla ejemplares incluyen, pero no se limitan a, arcillas de diferentes formas y tamaños (tales como partículas diminutas, en forma de placas, en forma de tubos, y/o en forma de fibras, que tienen una gran área superficial), tales como minerales de arcilla del grupo de la montmorillonita (esmeclita), incluyendo montmorillonita, saponita, nontronita, hectorita, y sauconita; minerales de arcilla del grupo caolín, tales como caolinita, nacrita, dickita, y halosita; minerales de arcilla del grupo de las micas hidratadas, tales como hidrobiotita, glauconita, illita y bramalita; minerales de arcilla del grupo clorita, tales como clorita y chamosita; minerales de arcilla no pertenecientes a los grupos anteriores, tales como vermiculita, attapulgita, y sepiolita; variedades de capas mixtas de tales minerales; y estabilizadores de arcilla libres de cloruro, tales como aminas, aminas neutralizadas, y poliaminas cuaternarias, así como mezclas de las anteriores. Un estabilizador de arcilla ejemplar es CLAY TREAT-3C™, un sustituto de estabilizador de arcilla para cloruro de potasio, disponible de Baker Hughes, Inc. (Houston, TX).

Los fluidos de la presente divulgación pueden contener asimismo un número de aditivos incluidos opcionalmente, según se considere apropiado o se desee, tales aditivos opcionales incluyendo, pero no limitados a, agentes suspensores/agentes anti-sedimentación, estabilizantes, defloculantes, agentes de ruptura, quelantes, dispersantes, no emulsionantes, aditivos de pérdida de fluido, biocidas, materiales densificantes, agentes humectantes, lubricantes, reductores de fricción, agentes de control de pH, secuestrantes de oxígeno, surfactantes, estabilizadores de finos, quelantes de metales, acomplejantes de metales, antioxidantes, estabilizadores de polímeros, inhibidores de incrustaciones, disolventes de incrustaciones, agentes estabilizantes de esquistos, inhibidores de corrosión, inhibidores de cera, disolventes de cera, inhibidores de precipitación de asfaltenos, inhibidores de flujo de agua, químicos de consolidación de arena, agentes de control de fugas, modificadores de permeabilidad, microorganismos, fluidos viscoelásticos, gases, agentes espumantes, y combinaciones de los anteriores, de manera que ninguno de los aditivos incluidos opcionalmente reaccione adversamente o afecte negativamente los demás constituyentes de estas invenciones.

De acuerdo con modalidades seleccionadas, las composiciones de la presente divulgación incluyen igualmente uno o más surfactantes, particularmente surfactantes viscoelásticos, seleccionados del grupo conformado por surfactantes aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos, anfotéricos, no iónicos, y combinaciones de los anteriores.

De acuerdo con una modalidad adicional, las composiciones de fluido descritas aquí pueden incluir uno o más agentes quelantes, capaces de acomplejarse con iones de metal excesivos o indeseados, incluyendo, pero no limitados a sodio, potasio, calcio, y magnesio. El agente quelante puede ser cualquier agente quelante apropiado para el (los) ión (iones) a acomplejarse, incluyendo, pero no limitados a, ácido benzoico, ácido cítrico, citrato de sodio, ácido láctico, ácido málico, ácido ftálico, ácido tartárico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dimetiletilendiaminotetraacético (DMEDTA), ácido ciclohexildiaminotetraacético (CDTA), y mezclas de los anteriores. Cuando se usa, el agente quelante o mezcla de agentes quelantes está presente en la solución en una cantidad que varía desde alrededor de 0,0001 % en peso (% en peso) a alrededor de 25 % en peso (% en peso), alternativamente entre alrededor de 0,001 % en peso y alrededor de 20 % en peso, y más particularmente desde alrededor de

0,01 % en peso a alrededor de 15 % en peso, inclusive.

Un experto en la materia reconocerá el tipo apropiado de aditivo útil para una operación de tratamiento subterráneo particular. Además, la totalidad de tales aditivos opcionales puede incluirse según sea necesario, con la condición de que no trastornen la estructura, la estabilidad, el mecanismo de retraso controlado, o la degradabilidad subsiguiente de los geles reticulados al final de su uso.

Pueden diseñarse otras modalidades y modalidades adicionales, que utilizan uno o más aspectos de las invenciones ya descritas, sin apartarse del espíritu de las invenciones de los Solicitantes. Además, los distintos métodos y modalidades de los fluidos de tratamiento de pozos y los métodos de aplicación descritos aquí pueden incluirse en combinación unos con otros para producir variaciones de los métodos y modalidades divulgados. La discusión de elementos del singular puede incluir elementos del plural y viceversa.

Como se estipula aquí, los fluidos y los métodos de fabricación asociados y los métodos de tratamiento pueden usarse en fracturar, en particular, en fracturar hidráulicamente, una formación subterránea para aumentar la producción de petróleo o gas de yacimientos subterráneos. Las técnicas para fracturar hidráulicamente una formación subterránea serán conocidas por los expertos en la materia, e implicarán bombear el fluido de fractura a alta presión en el agujero del pozo y fuera de la formación circundante. La presión del fluido está por encima del esfuerzo de la roca *in-situ* mínimo, creando en esa forma o extendiendo las fracturas en la formación, vertical u horizontalmente, según se considere apropiado, y dependiendo de la orientación de la sección del agujero del pozo que se está tratando. La fractura inducida hidráulicamente se propaga hacia afuera desde el agujero de pozo al yacimiento, a medida que el bombeo continúa. [Véase, por ejemplo, "*Reservoir Stimulation, 3rd Ed.*" Economides, MJ. and Nolte, K.G., Eds., John Wiley & Sons, Ltd., 2000; y, Yew, C.H., "*Mechanics of Hydraulic Fracturing*", Gulf Publishing Company, Houston, Texas; 1997.]

En la operación típica, un fracturamiento hidráulico consiste en bombear un fluido viscoso libre de agente apuntalante, o "fluido colchón" ("*pad*") usualmente agua con algunos aditivos de fluido para generar una viscosidad elevada, en un polvo más rápidamente de lo que el fluido puede escapar en la formación, de

manera que aumente la presión y la roca se rompa, creando fracturas artificiales y/o dilatando las fracturas existentes. A continuación, se agregan partículas del agente apuntalante al fluido para formar una lechada, que se bombea en la fractura para impedir que se cierre cuando se libera la presión de bombeo. La suspensión del agente apuntalante y la capacidad de transporte del fluido base de tratamiento depende tradicionalmente del tipo de agente viscosificante agregado.

En el tratamiento de fracturamiento, fluidos reticulantes pueden usarse en el tratamiento del fluido colchón, la fase del agente apuntalante, o ambos. Los componentes del fluido reticulante pueden mezclarse en la superficie. Alternativamente, una porción del fluido puede prepararse en la superficie y bombearse hacia abajo de la tubería del agujero del pozo mientras que otra porción puede bombearse hacia abajo del espacio anular, en donde las dos porciones se mezclan en el fondo del pozo.

Otra modalidad incluye el uso de la composición de fluido de la presente divulgación para operaciones de limpieza (*cleanup operations*). El término "limpieza" o "limpieza de fractura" se refiere al proceso de remover el fluido de fractura (sin el agente apuntalante) de la fractura y el agujero del pozo, una vez se ha completado el proceso de fracturamiento. Técnicas para promover la limpieza de la fractura implican tradicionalmente reducir la viscosidad del fluido de fractura en la medida de lo posible, de modo que refluya más fácilmente hacia el agujero del pozo. La preparación en campo y el bombeo del fluido de fractura pueden llevarse a cabo por uno cualquiera de los dos procesos: mezclado continuo o mezclado por lotes.

En el proceso continuo, agua o salmuera se extrae de un tanque de almacenamiento a una velocidad conocida y el polímero reticulable se dosifica a una tasa calculada para dar la concentración deseada de polímero en el agua. Por lo general, el polímero se dispersará uniformemente en el agua y se hidratará rápidamente. En el proceso continuo es necesario tener una hidratación rápida, con el fin de desarrollar rápidamente la viscosidad del fluido para suspender los materiales apuntalantes hacia abajo del pozo y en la fractura y generar una fractura de ancho suficiente. Además, el polímero debe hidratarse adecuadamente antes de que ocurra la reacción de reticulación, con el fin de maximizar la viscosidad del gel reticulado.

Los demás aditivos tales como reticuladores, surfactantes, aditivos de pérdida de fluido, agentes apuntalantes, agentes de ruptura, biocidas, etc., se agregan entonces al fluido. La mezcla resultante se bombea entonces a una velocidad suficiente para iniciar y propagar la fractura en la formación subterránea.

En el proceso por lotes, la cantidad deseada de copolímero, el cual se encuentra a menudo disponible en el comercio como un polvo o producto granular o emulsión líquida, se dispersa en una tanque (típicamente de 20.000 galones) lleno de agua o salmuera y se circula durante por lo menos treinta minutos para disolver o dispersar el copolímero en el agua.

Con el copolímero disuelto o dispersado en el agua, se comienzan las operaciones de bombeo. La suspensión de reticulador y el agente de ruptura se agregan al agua sobre la marcha, de modo que ocurra reticulación entre la superficie y la formación, en un tiempo/profundidad deseado(a). La viscosidad reticulada se desarrolla en una localización subterránea y es suficiente para generar la fractura de longitud y geometría deseadas.

Luego del rompimiento de la formación en el proceso continuo y por lotes, se agrega el agente apuntalante al fluido y se transporta a la fractura y se deposita en ella. A continuación se cierra el pozo para permitir que la fractura se cierre sobre el agente apuntalante y el agente de ruptura degrade el copolímero reticulado.

En otro aspecto, el fluido es útil para empaque de grava en un agujero de pozo. Como un fluido de empaque de grava, este puede comprender grava o arena y otros aditivos opcionales tales como reactivos de limpieza de depósito de sólidos (*filter cake*) tales como los agentes quelantes ya mencionados o ácidos (v.g., ácido clorhídrico, fluorhídrico, fórmico, acético, cítrico), inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustaciones, biocidas, agentes de control de fugas, entre otros. Para esta aplicación, grava o arena apropiadas son típicamente aquellas que tienen un tamaño de abertura de malla entre alrededor de 8 y alrededor de 70 U.S. Standard Sieve Series mesh.

Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar modalidades preferidas de la invención. Debe entenderse por los expertos en la materia que las técnicas divulgadas en el ejemplo representan técnicas que el(los) inventor(es) ha(n)

descubierto que funcionan bien en la práctica de las invenciones y, por consiguiente, pueden considerarse que constituyen modos preferidos para su práctica. No obstante, los expertos en la materia, a la luz de la presente divulgación, deben percatarse de que pueden introducirse muchos cambios en las modalidades específicas, que se divulgan, y obtener aún un resultado parecido o similar, sin apartarse del ámbito de la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Solubilidades Comparativas del Borato.

La solubilidad del borato en 100 g de agua se determinó por el ETI Mine Works Laboratory, Ankara, Turquía (normas TS EN ISO 9001:2008) para los boratos refinados, ácido bórico, decahidrato de bórax, y tetrahidrato de octaborato disódico (DOT) a temperaturas de 0 °C (32 °F), 20 °C (68 °F) y 40 °C (104 °F). Los resultados de estos ensayos de solubilidad se muestran en la Tabla A.

Tabla A: Solubilidades del Borato a Varias Temperaturas.

Temperatura °C (°F)	Solubilidad del B ₂ O ₃ en 100 de Agua					
	Ácido Bórico, g	Variación ¹ %	Decahidrato de Bórax, g	Variación %	DOT, g	Variación %
0 (32)	1,42	--	0,43	--	1,6	--
20 (68)	2,66	87,3	0,94	118,6	6,3	293,8
40 (104)	4,55	220,4	2,19	409,3	18,4	1.050,0

¹ Variación porcentual, relativa a 0 °C (32 °F).

La Tabla A ilustra que desde 0 °C (32 °F) - 40 °C (104 °F), la solubilidad del ácido bórico, el decahidrato de bórax, y el DOT aumentan 220,4%, 409,3%, y 1.050,0%, respectivamente, a medida que se incrementa la temperatura.

Ejemplo 2: Solubilidades del Ácido Bórico y el Decahidrato de Bórax Comparadas con el DOT.

Los resultados del Ejemplo 1 para ácido bórico y decahidrato de bórax se compararon con la solubilidad para el DOT a temperaturas de 0 °C (32 °F), 20 °C (68 °F), y 40 °C (104 °F). Los resultados de estas comparaciones se presentan en la Tabla B.

Tabla B: Comparaciones de la Solubilidad del Borato.

Temperatura °C/°F	Solubilidad del B ₂ O ₃ en 100g de Agua				
	Ácido Bórico, g	Variación ¹ %	Decahidrato de Bórax, g	Variación %	DOT, g
0 (32)	1,42	12,7	0,43	272,1	1,6
20 (68)	2,66	136,8	0,94	570,2	6,3
40 (104)	4,55	304,4	2,19	740,2	18,4

¹ Variación porcentual, relativa al DOT.

La Tabla B muestra que sobre el intervalo de temperatura desde 0 °C (32 °F) - 40 °C (104 °F), la solubilidad del DOT es 12,7% - 304,4% mayor que el ácido bórico, y 272,1% - 740,2% mayor que el decahidrato de bórax.

Ejemplo 3: Comparaciones del Tiempo de Reticulación para Soluciones de Tetrahidrato de Octaborato Disódico (DOT).

Se llevaron a cabo experimentos en una serie de composiciones para determinar el efecto del tetrahidrato de octaborato sódico (DOT), como una fuente de borato en una composición reticulante, en un fluido viscosificado con un polímero reticulable. Los fluidos viscosos se prepararon mezclando 250 mL de agua del grifo de Houston, TX, 5g de KCl, 1,2g (40 lb/1.000 galones) de guar (JAGUAR® 308 NB, disponible de Rhodia Novecare, Vernon, TX) durante 30-60 minutos en un mezclador OFITE Mod-22.115 (disponible de OFI Testing Equipment, Inc., Houston, TX). El pH de las soluciones se ajustó entonces a 9,5 y 11,5 con KOH. Las mezclas de guar tenían viscosidades iniciales a 511 sec⁻¹ de 40 cP a 25 °C (77 °F), tal como se midieron en un viscosímetro FANN® Modelo 35 A (disponible de la Fann Instrument Company, Houston, TX).

Preparación de Solución Reticulante de Borato TBC-X377. TBC-X377 se preparó combinando 329,20 mL de agua y 31,2 g (8,67 % en peso) de ETIDOT-67® (DOT, disponible de American Borate Company, Virginia Beach, VA). El ETIDOT-67® se disolvió en el agua a temperatura ambiente, y la solución se usó en los ensayos de tiempo de reticulación descritos aquí.

Preparación de Solución Reticulante de Borato TBC-X378. TBC-X378 se preparó combinando 197,47 mL de agua, 131,48 mL (37,7 % en peso) de Susterra® (propanodiol, disponible de DuPont Tate & Lyle, Loudon, TN), y 32,08g (8,73 % en peso) de ETIDOT-67® (DOT, disponible de American Borate Company, Virginia Beach, VA). El ETIDOT-67® se disolvió en la mezcla de agua/propanodiol y la solución se utilizó en los ensayos de tiempo de reticulación descritos aquí.

Preparación de Solución Reticulante de Borato TBC-X379. TBC-X379 se preparó combinando 140,18 mL de agua, 192,95 mL (55,1 % en peso) de Susterra® (propanodiol, disponible de DuPont Tate & Lyle, Loudon, TN), y 25,3g (6,87 % en peso) de ETIDOT-67® (DOT, disponible de American Borate Company, Virginia Beach, VA). The ETIDOT-67® se disolvió en la mezcla de agua/propanodiol y la solución se utilizó en los ensayos de tiempo de reticulación descritos aquí.

Procedimiento de Evaluación de la Reticulación.

El grado de reticulación de varias de las composiciones con contenido de boro, preparadas como se describe aquí, se determinó usando métodos estándar, como se detalla, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos n.º 7,018,956. En general, para conducir los ensayos de reticulación se preparó una solución de guar, como se explicó previamente, y se ajustó la velocidad de mezclado del motor del mezclador usando un reóstato (v.g., un controlador de voltaje Variac) para formar un flujo turbulento en la solución de guar, de manera que la tuerca ciega (el perno de la cuchilla del mezclador) y una pequeña área de la cuchilla, que rodea la tuerca ciega en el fondo de la jarra del mezclador, quedaba expuesta completamente, aunque no tan alta como para arrastrar cantidades significativas de aire a la solución de guar. Mientras se mantiene el mezclado a esta velocidad, 0,5 mL (2 gal/1.000 galones) de aditivo reticulante con contenido de boro se agregó a la solución de guar para efectuar la reticulación. Luego de la adición de toda la muestra de material con contenido de boro a la solución de guar, se inició

simultáneamente un temporizador. La velocidad de reticulación se expresa por dos registros de tiempo diferentes: cierre del flujo turbulento (T_1) y capa superior estática (T_2). T_1 se define aquí como el tiempo que transcurrió entre el tiempo en que se agrega el aditivo reticulante y el tiempo cuando la tuerca ciega de la jarra del mezclador se cubre completamente por fluido. T_2 se define como el tiempo que transcurrió entre el tiempo en que se agrega el aditivo reticulante/material con contenido de boro y el tiempo cuando la capa superior del fluido en la jarra del mezclador cesó de girar/moverse y se vuelve sustancialmente estática. Los expertos en la materia de evaluar fluidos de fractura reconocerán rápidamente los principios fundamentales de evaluar tales fluidos en la manera ya descrita en estos Ejemplos, si bien las prácticas de experimentación individuales y los procedimientos pueden diferir de los descritos aquí. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla C. Como puede observarse a partir de los resultados, con valores de pH menores que pH 10 (v.g., pH 9,5), las composiciones exhiben cierres de flujo turbulento y capas superiores estáticas de menos de 20 segundos y, en consecuencia, se puede considerar que son "instantáneas" de acuerdo con esta divulgación. Bajo condiciones más básicas, v.g., una solución, que tiene valores de pH que varían desde pH 10 a pH 12 (v.g., pH 11,5), las composiciones exhiben todavía cierres de flujo turbulento rápido y capas superiores estáticas, pero en tiempos menores que 1 minuto (60 segundos) y, por consiguiente, se puede considerar que son "casi instantáneas" de acuerdo con esta divulgación.

Tabla C: Comparación de Tiempos de Reticulación para Soluciones de DOT.

Composición	Tiempo de Reticulación, min:sec			
	pH 9,5		pH 11,5	
	Cierre de Flujo Turbulento	Capa Superior Estática	Cierre de Flujo Turbulento	Capa Superior Estática
TBC-X377 ¹	0:16	0:20	0:33	0:40
TBC-X378 ²	0:15	0:18	0:29	0:37
TBC-X379 ³	0:13	0:16	0:31	0:39

¹ Preparada según Ejemplo 3, que contenía 31,2g de ETIDOT-67®.

² Preparada según Ejemplo 3, que contenía 131,48 mL de Susterra® y 32,08 g de ETIDOT-67®.

³ Preparado según Ejemplo 3, que contenía 192,95 mL de Susterra® y 25,3 g de ETIDOT-67®.

Ejemplo 4: Puntos de Vertido para Soluciones de Tetrahidrato de Octaborato Disódico (DOT).

Se condujeron ensayos para determinar los puntos de vertido de las soluciones reticulantes con contenido de borato que se formularon con varias combinaciones de agua, Susterra®, y ETIDOT-67®, como se describe en Ejemplo 3. La evaluación se llevó a cabo en un baño de punto de vertido y enturbiamiento Lawler Modelo 549 (disponible de Lawler Manufacturing Corporation, Edison, NJ) de acuerdo con el procedimiento de ensayo ASTM D97-11. Los resultados se muestran en la Tabla D.

Tabla D: Puntos de Vertido para Soluciones DOT.

Composición	°C (°F)
TBC-X377 ¹	3 (37,4)
TBC-X378 ²	-27 (-16,6)
TBC-X379 ³	-45 (-49)

¹ Preparado según Ejemplo 3, que contenía 31,2g de ETIDOT-67®.

² Preparada según Ejemplo 3, que contenía 131,48 mL de Susterra® y 32,08 g de ETIDOT-67®.

³ Preparado según Ejemplo 3, que contenía 192,95 mL de Susterra® y 25,3 g de ETIDOT-67®.

Ejemplo 5: Evaluación del Congelamiento/Descongelamiento para Soluciones de Tetrahidrato de Octaborato Disódico (DOT).

Se realizaron experimentos en una serie de composiciones para determinar la estabilidad, a través de múltiples ciclos de congelamiento/descongelamiento, de soluciones reticulantes con contenido de borato, las cuales se formulan con varias combinaciones de agua, Susterra® (propanodiol, disponible de DuPont Tate & Lyle, Loudon, TN), y ETIDOT-67® (DOT, disponible de American Borate Company, Virginia Beach, VA), como se describe en

el Ejemplo 3. Muestras de TBC-X377, TBC-X378, y TBC-X379 se mezclaron a 25 °C (77 °F) y se pusieron en jarras de vidrio. Cada solución se congeló entonces a temperaturas de -3 °C (26,6 °F) para TBC-X327, -30 °C (-22 °F) para TBC-X328, y -48 °C (-54.4 °F) para TBC-X329 en un baño de hielo seco y alcohol isopropílico. Las muestras se retiraron del baño helado, se devolvieron a una temperatura de 25 °C (77 °F), y se observaron para detectar precipitación. El ciclo de observación de congelamiento/descongelamiento se repitió tres veces. Los resultados de estos ensayos indican que las composiciones son estables sin una precipitación indeseada de materiales a estas bajas temperaturas de operación, ilustrando la utilidad de las composiciones en operaciones de reticulación a bajas temperaturas y en entornos de trabajo a bajas temperaturas.

Pueden idearse otras modalidades así como modalidades adicionales que utilizan uno o más aspectos de las invenciones ya descritas, sin apartarse del espíritu de la invención de los Solicitantes. Por ejemplo, combinaciones de elementos, tales como el agente de ruptura de peróxido ya descrito y otro agente de ruptura, pueden usarse en las composiciones y métodos. Además, los varios métodos y las distintas modalidades de los métodos de fabricación y ensamble del sistema, así como las especificaciones de localización, pueden incluirse en combinación unos con otras para producir variaciones de los métodos y modalidades divulgados. La discusión de elementos del singular pueden incluir elementos del plural y viceversa.

El orden de los pasos puede ocurrir en una variedad de secuencias, salvo que se limite específicamente lo contrario. Los diferentes pasos descritos aquí pueden combinarse con otros pasos, interlineados con los pasos establecidos, y/o divididos en múltiples pasos. Análogamente, los elementos se han descrito funcionalmente y pueden incorporarse como componentes separados o pueden combinarse en componentes que tienen múltiples funciones.

Las invenciones se han descrito en el contexto de modalidades preferidas y otras modalidades, y no se ha descrito toda modalidad de la invención. Modificaciones y alteraciones obvias a las modalidades descritas están disponibles a los expertos en la materia. Las modalidades divulgadas y no divulgadas no pretenden limitar o restringir el ámbito o la aplicabilidad de la invención concebida por los Solicitantes, sino más bien, de conformidad con las leyes de patentes, los

Solicitantes pretenden que se protejan completamente todas las modificaciones y mejoras similares que caigan dentro del ámbito, intervalo o equivalente de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fracturar hidráulicamente una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo, método que comprende:

generar un fluido de fractura mezclando una composición polimérica reticulable de base acuosa con una composición reticulable de base acuosa;

bombear el fluido de fractura en la zona de formación subterránea a través del agujero del pozo, en donde

la composición polimérica reticulable de base acuosa comprende un polímero reticulable hidratado, y en donde

la composición reticulable de base acuosa comprende:

un fluido acuoso;

octaborato tetrahidratado refinado (DOT) disuelto en el fluido acuoso a una concentración de 0,5% a 10% en peso; y

propanodiol disuelto en fluido acuoso a una concentración de 20% a 70% en peso.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la concentración de DOT es 0,5% a 4% en peso.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la concentración de propanodiol es 35% a 55% en peso.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el propanodiol es 1,3-propanodiol.
5. El método de la reivindicación 1, que además comprende un agente de ruptura de gel.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el agente de ruptura de gel es un peróxido.