



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0907331-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0907331-0

(22) Data do Depósito: 20/04/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 29/10/2009

(51) Classificação Internacional: C09K 8/516; C09K 8/512; C09K 8/588.

(30) Prioridade Unionista: US 12/425,900 de 17/04/2009; US 61/046,728 de 21/04/2008.

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE MICROPARTÍCULA POLIMÉRICA ENCAPSULADA E MÉTODO PARA MODIFICAR A PERMEABILIDADE À ÁGUA DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA.

(73) Titular: NALCO COMPANY, Sociedade Norte Americana. Endereço: 1601 WEST DIEHL ROAD NAPERVILLE, IL 60563 1198, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: BRETT M. SHOWALTER; PETER E. REED; MANIAN RAMESH; KIN-TAI CHANG; JOSEPH PAUL STREET; PIOUS KURIAN.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 20/04/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 04/12/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

COMPOSIÇÃO DE MICROPARTÍCULA POLIMÉRICA ENCAPSULADA
E MÉTODO PARA MODIFICAR A PERMEABILIDADE À ÁGUA DE UMA
FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a composições e
métodos para a recuperação de fluidos de hidrocarboneto de um
reservatório subterrâneo e, mais particularmente, a uma
composição de micropartículas poliméricas expansíveis
encapsuladas, que modifica a permeabilidade de formações
10 subterrâneas, aumentando, deste modo, a taxa de recuperação
e/ou mobilização de fluidos de hidrocarboneto presentes nas
formações.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

No primeiro estágio de recuperação de
15 hidrocarboneto, é permitido que uma fonte de energia presente
em um reservatório se mova para um poço(s) de produção onde o
hidrocarboneto pode fluir ou ser bombeado para uma instalação
de manuseio de superfície. Tipicamente, uma proporção
relativamente pequena de reservatório de hidrocarboneto pode
20 ser recuperada através deste meio. Para aumentar a produção,
são injetados fluidos ascendente e adjacientemente nos poços
para forçar uma quantidade adicional de hidrocarboneto para a
superfície. Isto é comumente conhecido como recuperação
secundária. Os fluidos normalmente empregados são a água (tal
25 como água de aquífero, água de rio, água de oceano ou água
produzida), ou gás (tal como gás produzido, dióxido de
carbono, gás de combustão e vários outros). Adicionalmente,
se o fluido encoraja o movimento do óleo residual normalmente
imóvel ou outros hidrocarbonetos, tal processo é denominado
30 recuperação terciária.

Um problema prevalecente com os projetos de
recuperação secundário e terciário diz respeito à
heterogeneidade dos estratos de rocha-reservatório. A

mobibilidade do fluido injetado é tipicamente diferente do hidrocarboneto. Por exemplo, quando o fluido é mais móvel, vários processos de controle de mobilidade são necessários para fazer com que a varredura do reservatório seja mais uniforme e a recuperação de hidrocarboneto consequente mais eficaz. Infelizmente, tais processos têm valor limitado quando zonas de alta permeabilidade, comumente denominadas zonas de perda de circulação ou camadas finas, existem na rocha-reservatório. O fluido injetado segue uma rota de baixa resistência a partir do poço de injeção para o poço de produção. Em tais casos, o fluido injetado não efetua a varredura de modo eficaz do hidrocarboneto das zonas de permeabilidade mais baixa adjacentes. Adicionalmente, quando o fluido produzido é reutilizado, isto pode fazer com que o fluido circule através da zona de perda de circulação com pequeno benefício resultante e ótimo custo em termos de abastecimento e manutenção do sistema de bombeamento.

Inúmeros métodos químicos e físicos são empregados para desviar fluidos injetados para fora das zonas de perda de circulação e para dentro ou próximo aos poços de injeção e de produção. Quando o tratamento é aplicado a um poço de produção, isto é denominado usualmente como um tratamento de desligamento de água (ou gás, etc.). Quando isto é aplicado a um poço de injeção, é denominado como um tratamento de controle de conformação ou de controle de perfil.

Em casos onde a(s) zona(s) de perda de circulação estão isoladas das zonas adjacentes de permeabilidade mais baixa, "tampões" ou vedações mecânicas podem ser ajustados no poço para bloquear a entrada do fluido injetado. Se o fluido entra ou deixa a formação do fundo do poço, também pode ser empregado cimento para preencher o furo do poço acima da zona de ingresso.

Quando a completação do poço permite que o fluido

injetado entre tanto na zona de perda de circulação quanto na zona adjacente, uma cimentação com pressão é frequentemente um meio adequado de isolamento da zona de extravasamento. Determinados casos, no entanto, não são receptivos a tais métodos devido ao fato de que existe comunicação entre as camadas da rocha-reservatório fora do alcance do cimento. Os típicos exemplos disto são quando existem zonas de cascalho e de fraturas ou cavernas erodidas atrás do revestimento. Em tais exemplos, géis químicos que podem se mover através dos poros na rocha-reservatório foram aplicados para vedar as zonas de varredura.

Quando tais métodos falham, as únicas alternativas remanescentes consistem na produção do poço com uma taxa pobre de recuperação, afastamento do poço para longe da zona prematuramente varrida ou abandono do poço. Ocasionalmente, o poço de produção é convertido em um injetor de fluido para aumentar a taxa de injeção de campo acima da taxa líquida de injeção de hidrocarboneto e diminuir a pressão no reservatório. Isto pode induzir a uma recuperação geral incrementada, mas não vale nada, uma vez que o fluido injetado irá entrar na maioria das vezes na zona de perda de circulação no novo injetor e provavelmente irá causar problemas similares em poços próximos. Adicionalmente, todos estes métodos são de alto custo.

Os métodos de controle de conformação de furo de poço próximo sempre falham quando a zona de perda de circulação fica em contato disperso com as zonas de permeabilidade mais baixa que contêm hidrocarboneto adjacentes. A razão para isto é que os fluidos injetados podem contornar o tratamento e re-entrar na zona de perda de circulação que entrou em contato apenas com pouco, ou nenhum, do hidrocarboneto remanescente. É de conhecimento comum dentre os elementos versados na técnica que tais tratamentos

de furo de poço próximo não obtêm êxito significativo no aprimoramento da recuperação em reservatórios dotados de fluxo cruzado dos fluidos injetados entre as zonas.

Poucos processos foram desenvolvidos com o objetivo de reduzir a permeabilidade em uma proporção substancial da zona de perda de circulação e, ou a uma distância significativa dos poços de produção e de injeção. Um exemplo disto é o processo DE Gel por Desvio de profundidade patenteado por Morgan et al (1). Isto foi empregado no campo e padeceu devido à sensibilidade a variações inevitáveis em qualidade dos reagentes, o que resultou em uma pobre propagação. A mistura geleificante é uma formulação de dois componentes, e se acredita que isto tenha contribuído para a pobre propagação do tratamento na formação.

O uso de micropartículas poliméricas superabsorventes reticuladas dilatáveis para modificar a permeabilidade de formações subterrâneas é apresentado nas patentes norte-americanas números 5.465.792 e 5.735.349. No entanto, o inchaço das micropartículas superabsorventes descritas no presente documento é induzido pelas alterações do fluido carreador do hidrocarboneto para solução aquosa ou da água de alta salinidade para água de baixa salinidade.

As micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas e seu uso para modificar a permeabilidade de formações subterrâneas e aumentar a taxa de mobilização e/ou de recuperação de fluidos de hidrocarboneto presentes na formação são apresentados nas patentes norte-americanas números 6.454.003 B1, 6.709.402 B2, 6.984.705 B2 e 7.300.973 B2 e no pedido de publicação de patente N° 2007/0204989 A1.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Foram obtidas novas micropartículas poliméricas expansíveis que incluem uma micropartícula de base polimérica expansível e um envoltório que compreende pelo menos uma

camada de um material de encapsulação. O material de encapsulação é um material degradável ou lábil. O tamanho não expandido da micropartícula de base é mantido através do envoltório de material de encapsulação até que um evento de
5 ativação desejado remova o envoltório e permita a expansão geral da micropartícula de base. As propriedades de micropartícula não expandida, tais como a densidade e a distribuição de tamanho médio de partícula, da micropartícula encapsulada permitem a propagação eficaz através da estrutura
10 de poro da rocha matriz-reservatório, tal como arenito. Ao expor as micropartículas encapsuladas a um evento de ativação como uma alteração na temperatura e/ou a um pH predeterminado, o envoltório é removido de modo a permitir que a micropartícula de base expansível se expanda através da
15 absorção do fluido de injeção (normalmente água).

A capacidade da partícula de se expandir de seu tamanho original (no ponto de injeção) depende da presença de condições que induzam a remoção do material de encapsulação. As partículas da presente invenção podem se propagar através
20 da estrutura porosa do reservatório sem a utilização de um fluido designado ou um fluido com salinidade mais elevada do que o reservatório fluido.

A micropartícula de base polimérica expandida liberada é projetada para que tenha uma distribuição de
25 tamanho de partícula e características físicas, por exemplo, reologia de partícula, que permite que a mesma impeça o fluxo de fluido injetado na estrutura porosa. Ao fazer isto, a mesma é capaz de desviar fluido embutido para zonas de varredura de modo menos cuidadoso do reservatório.

30 A reologia e o tamanho de partícula expandido podem ser projetados para que sejam adequados ao reservatório alvo. Por exemplo, as características de uma micropartícula para uso em um reservatório particular são influenciadas pela

seleção do material de encapsulação. Por exemplo, a escolha pode ser feita para utilizar uma razão de comonômero ou monômero de cadeia principal particular em um polímero lábil que constitui o envoltório. Outra maneira para influenciar as características da micropartícula é o grau de reticulação irreversível e reversível (lábil) introduzido durante a fabricação dos polímeros primários na micropartícula base subjacente ou durante a fabricação de um polímero lábil que constitui o envoltório.

Consequentemente, em sua principal realização, a presente invenção é direcionada a uma composição de micropartícula polimérica encapsulada que compreende micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas e um envoltório que envolve em uma cápsula as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas, em que o envoltório compreende pelo menos uma camada de um material de encapsulação degradável ou lábil. A invenção é direcionada adicionalmente a um método para modificar a permeabilidade até a água de uma formação subterrânea através da injeção, formação subterrânea, da composição de micropartícula polimérica encapsulada.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Definições dos Termos

"Micropartícula polimérica anfótera" significa uma micropartícula polimérica reticulada que contém ambos os substituintes catiônicos e os substituintes aniônicos, embora não haja a necessidade das mesmas proporções estequiométricas. As micropartículas poliméricas anfóteras representativas incluem terpolímeros de monômeros não-iônicos, monômeros aniônicos e monômeros catiônicos, conforme definido no presente documento. As micropartículas poliméricas anfóteras preferenciais têm uma razão molar maior do que 1:1 de monômero catiônico/monômero aniônico.

"Monômeros de par de íons anfotéricos" significa o sal de base ácida dos monômeros que contêm nitrogênio básico tais como acrilato de dimetilaminoetila (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetil (DMAEM), 2-metacrililoiloxietildietilamina, e similares, e monômeros ácidos tais como ácido acrílico e ácidos sulfônicos tais como ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico, ácido 2-metacrililoiloxietano sulfônico, ácido vinil sulfônico, ácido estireno sulfônico, e similares.

"Monômero aniônico" significa um monômero conforme definido no presente documento que possui um grupo funcional ácido e sais de adição de base do mesmo. Os monômeros aniônicos representativos incluem o ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido itacônico, ácido 2-propenóico, ácido 2-metil-2-propenóico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico, ácido sulfopropil acrílico e outras formas solúveis em água destes ou outros ácidos sulfônicos ou carboxílicos polimerizáveis, sulfometil acrilamida, ácido alil sulfônico, ácido vinil sulfônico, os sais quaternários de ácido acrílico e ácido metacrílico tais como acrilato de amônio e metacrilato de amônio, e similares. Os monômeros aniônicos preferenciais incluem sal de sódio de ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico, sal de sódio de ácido vinil sulfônico e sal de sódio de ácido estireno sulfônico. O sal de sódio de ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico é o mais preferencial.

"Micropartícula polimérica aniônica" significa uma micropartícula polimérica reticulada que contém uma carga líquida negativa. As micropartículas poliméricas aniônicas representativas incluem copolímeros de acrilamida e ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico, copolímeros de acrilamida e acrilato de sódio, terpolímeros de acrilamida, ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico e acrilato de sódio e homopolímeros de ácido 2-acrilamida-2-metilpropano

sulfônico. As micropartículas poliméricas aniônicas preferenciais são preparadas a partir de aproximadamente 95 a aproximadamente 10 por cento molar de monômeros não-iônicos e de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 por cento molar de monômeros aniônicos. As micropartículas poliméricas aniônicas de mais preferência são preparadas a partir de aproximadamente 95 a aproximadamente 10 por cento molar de acrilamida e de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 por cento molar de ácido 2-acrilamida-2-metil propano sulfônico.

"Micropartícula polimérica que contém betaína" significa uma micropartícula polimérica reticulada preparada através da polimerização de um monômero de betaína e um ou mais monômeros não-iônicos.

"Monômero de betaína" significa um monômero que contém funcionalidade carregada de modo catiônico e aniônico em proporções iguais, de tal modo que o monômero tem neutralidade líquida total. Os monômeros de betaína representativos incluem N,N-dimetil-N-acriloloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amônio betaína, N,N-dimetil-N-metacriloloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amônio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidapropil-N-(2-carbóximetil)-amônio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidapropil-N-(2-carboximetil)-amônio betaína, N,N-dimetil-N-acriloxietil-N-(3-sulfopropil)-amônio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amônio betaína, N-3-sulfopropilvinilpiridina amônio betaína, 2-(metiltio)etilmetacriloil-S-(sulfopropil)-sulfônio betaína, 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridínio betaína, N-(4-sulfobutil)-N-metildialilamina amônio betaína (MDABS), N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amônio betaína, e similares. Um monômero de betaína preferencial é a N,N-dimetil-N-metacriloloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amônio betaína.

"Monômero catiônico" significa uma unidade de monômero conforme definido no presente documento que possui

uma carga líquida positiva. Os monômeros catiônicos representativos incluem os sais quaternários ou de ácido de acrilatos e metacrilatos de dialquilaminoalquila tais como sal quaternário de cloreto de metila de dimetilaminoetilacrilato (DMAEA.MCQ), sal quaternário de cloreto de metila de dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEM.MCQ), sal de ácido dimetilaminoetilacrilato clorídrico, sal de ácido dimetilaminoetilacrilato sulfúrico, sal quaternário de cloreto de benzila de dimetilaminoetilacrilato (DMAEA.BCQ) e sal quaternário de sulfato de metila de dimetilaminoetilacrilato; os sais quaternários ou de ácido de dialquilaminoalquilacrilamidas e metacrilamidas tais como sal de ácido imetilaminopropil acrilamida clorídrico, sal de ácido dimetilaminopropil acrilamida sulfúrico, sal de ácido imetilaminopropil metacrilamida clorídrico e sal de ácido dimetilaminopropil metacrilamida sulfúrico, cloreto de metacrilamidapropil trimetil de amônio e cloreto de acrilamidapropil trimetil de amônio; e haletos de amônio N,N-dialildialquil como cloreto de dialildimetila amônio (DADMAC). Os monômeros catiônicos preferenciais incluem sal quaternário de cloreto de metila de dimetilaminoetilacrilato, sal quaternário de cloreto de metila de dimetilaminoetilmetacrilato e cloreto de dialildimetil amônio. O cloreto de dialildimetila é o mais preferencial.

"Monômero de reticulação" significa um monômero etilenicamente insaturado que contém pelo menos dois sítios de insaturação etilênica, que é adicionado para restringir a conformação de micropartícula da micropartículas poliméricas da presente invenção. O nível de qualquer agente de reticulação empregado nestas micropartículas poliméricas é selecionado para manter uma configuração de micropartícula rígida de não-expansível. Os monômeros de reticulação, de acordo com a presente invenção, incluem ambos os monômeros de

reticulação lábeis e monômeros de reticulação não-lábeis.

"Encapsulação" significa a condição de ser substancialmente confinado em uma cápsula ou envoltório, neste caso, uma cápsula ou envoltório de pelo menos uma
5 camada de um material de encapsulação lábil. O material de encapsulação pode se ligar a micropartícula de bases poliméricas, por exemplo, com ligações iônicas não-covalentes ou outras ligações que se rompem quando expostas às condições ou agente de ativação tais como água ou calor.

10 "Emulsão", "microemulsão" e "emulsão inversa" significam uma emulsão polimérica de água em óleo que compreende uma micropartícula polimérica, de acordo com a presente invenção na fase aquosa, um óleo de hidrocarboneto para a fase oleosa e um ou mais agentes de emulsificação de
15 água em óleo. Os polímeros de emulsão são hidrocarbonetos contínuos com polímeros solúveis em água dispersos na matriz de hidrocarboneto. Os polímeros de emulsão são opcionalmente "invertidos" ou convertidos em uma forma contínua de água com o uso de cisalhamento, diluição e, em geral, um tensoativo de
20 inversão. Consultar a patente norte-americana nº. 3.734.873, incorporada ao presente documento a título de referência.

"Mobilidade fluida" significa uma razão que define quão prontamente um fluido se move através de um meio poroso. Esta razão é conhecida como a mobilidade e é expressa como a
25 razão da permeabilidade do meio poroso em relação à viscosidade de um dado fluido.

1. EQUAÇÃO 1 para um único fluido x que flui em um meio poroso.

$$\lambda = \frac{k_x}{\eta_x}$$

Quando mais de um fluido está escoando, o ponto de
30 extremidade com relação aos estados de permeabilidade deve ser substituído pela permeabilidade absoluta empregada na

equação 1.

2. EQUAÇÃO 2 para um fluido x que flui em um meio poroso na presença de um ou mais outros fluidos.

$$\lambda_x = \frac{k_{rx}}{\eta_x}$$

Quando dois ou mais fluidos estão escoando, as mobilidades de fluido podem ser empregadas para definir a razão da mobilidade:

3. EQUAÇÃO 3

$$M = \frac{\lambda_x}{\lambda_y} = \frac{\eta_y k_{rx}}{\eta_x k_{ry}}$$

A razão de mobilidade é empregada no estudo de deslocamento de fluido, por exemplo, na injeção contínua de água de um reservatório de óleo em que x é água e y é óleo, porque a eficácia do processo de deslocamento pode estar relacionada a isto. Como um princípio geral em uma razão de mobilidade 1, a frente de fluido se move quase que de uma maneira "fluxo propelido" e a varredura do reservatório é satisfatória. Quando a mobilidade da água é dez vezes maior que as instabilidades viscosas do óleo, conhecidas como formações de canais de fuga, o desenvolvimento e a varredura do reservatório não é satisfatória. Quando a mobilidade do óleo é dez vezes maior que a água, a varredura do reservatório é quase total.

"Micropartícula polimérica com par de íons" significa uma micropartícula polimérica reticulada preparada através da polimerização de um monômero com par de íons anfotéricos e de mais de um monômero dos não-iônicos e aniônicos.

"Monômero de reticulação lábil" significa um monômero de reticulação que pode ser degradado por meio de determinadas condições de calor e/ou pH, após ter sido

incorporado na estrutura de polímero, para reduzir o grau de reticulação na micropartícula polimérica da presente invenção. As condições supracitadas são tais que as mesmas podem clivar as ligações no "monômero de reticulação" sem degradar substancialmente o resto da cadeia principal de polímero. Os monômeros de reticulação lábeis representativos incluem diacrilamidas e metacrilamidas de diaminas como a diacrilamida de piperazina, ésteres de acrilato ou metacrilato de compostos di-, tri-, tetra-hidróxi que incluem diacrilato de etilenoglicol, diacrilato de polietilenoglicol, trimetacrilato de trimetilopropano, triacrilato de trimetilol etoxilado, tetracrilato de pentaeritritol etoxilado, e similares; compostos de divinila ou dialilila separados por um azo tais como a 2,2'-Azobis(ácido isobutírico)dialiamida e os ésteres de vinila ou alila de ácidos di- ou tri-funcionais. Os monômeros de reticulação preferenciais incluem diacrilatos solúveis em água tais como diacrilato de PEG 200 e diacrilato de PEG 400 e derivados de vinila polifuncionais de um poliálcool tal como triacrilato de trimetilol etoxilado (9-20). O reticulador lábil pode estar presente em uma quantidade de aproximadamente 100 a aproximadamente 200.000 ppm. Em aspectos alternativos, o reticular lábil está presente em uma quantidade de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 200.000 ppm, de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 200.000 ppm, de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 100.000 ppm, de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 60.000, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 ppm ou de aproximadamente 500 a aproximadamente 50.000 ppm com base nos moles totais de monômero.

"Monômero" significa um composto acrílico, vinílico ou alílico polimerizável. O monômero pode ser aniônico, catiônico, não-iônico ou betaína. Os monômeros de vinila são

preferenciais, e os monômeros de acrílico são mais preferenciais.

"Monômero não-iônico" significa um monômero conforme definido no presente documento que seja
5 eletricamente neutro. Os monômeros não-iônicos representativos incluem a N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-diethylacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropil metacrilamida, acrilóilmorfolina, acrilato de hidróxi etila, acrilato de
10 hidróxi propila, metacrilato de hidróxi etila, metacrilato de hidróxi propila, acrilato de dimetilaminoetila (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEM), anidrido maléico, N-vinil pirrolidona, acetato de vinila e N-vinil formamida. Os monômeros não-iônicos preferenciais incluem a acrilamida,
15 a N-metilacrilamida, a N,N-dimetilacrilamida e a metacrilamida. A acrilamida é a mais preferencial.

"Monômero de reticulação não-lábil" significa um monômero de reticulação que não é degradado sob as condições de temperatura e/ou pH que poderiam fazer com que um monômero
20 de reticulação lábil incorporado se desintegrasse. O monômero de reticulação não-lábil é adicionado, e adição ao monômero de reticulação lábil, para controlar a conformação expandida da micropartícula polimérica. Os monômeros de reticulação não-lábeis representativos incluem metileno bisacrilamida,
25 dialilamina, triálilamina, divinil sulfona, éter dialílico de dietilenoglicol, e similares. Um monômero de reticulação não-lábil preferencial é o metileno bisacrilamida.

Em um aspecto, a micropartícula de base encapsulada é produzida a partir de polímeros expansíveis reticulados com
30 reticuladores lábeis e não-lábeis como, mas não se limitando àqueles descritos nas patentes norte-americanas números 6.454.003 B1, 6.709.402 B2, 6.984.705 B2 e 7.300.973 B2 e no pedido de patente publicado N° 2007/0204989 A1. Por exemplo,

em um aspecto, o reticulador não-lábil está presente nas micropartículas expansíveis em uma quantidade de 0 a aproximadamente 300 ppm, em um aspecto, de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 ppm, em outro aspecto, de aproximadamente 0 a aproximadamente 200 ppm, em outro aspecto, de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 ppm, em outro aspecto, de aproximadamente 01 a aproximadamente 300 ppm, em outro aspecto, de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 ppm e em outro aspecto, de aproximadamente 5 a aproximadamente 300 ppm com base nos moles totais de monômero. Na ausência de um reticulador não-lábil, a partícula polimérica, mediante uma cisão completa de reticulador lábil, é convertida em uma mistura de filamentos poliméricos lineares. Dessa maneira, a dispersão de partícula é alterada para uma solução polimérica. Esta solução polimérica, devido a sua viscosidade, altera a mobilidade do fluido em um meio poroso. Na presença de uma pequena quantidade de reticulador não-lábil, a conversão das partículas em moléculas lineares é incompleta. As partículas se transformam em uma rede ligada de maneira frouxa, mas mantêm certa "estrutura". Tais partículas "estruturadas" podem interromper as gargantas do poro do meio poroso e criar um bloqueio de fluxo.

Em outro aspecto, a micropartícula de base encapsulada é produzida a partir de qualquer polímero expansível com um tamanho de partícula não-expandido de aproximadamente 5.000 micra ou menos. Os polímeros expansíveis adequados incluem, por exemplo, polivinil pirrolidona, metacrilato de hidróxi etila, e polímeros com cadeias principais de poliacrilato que compreendem monômeros de betaína, aniônicos, não-iônicos e/ou catiônico e que compreendem, opcional e adicionalmente, reticuladores não-lábeis e lábeis conforme descrito no presente documento.

As micropartículas de base polimérica expansíveis estão encapsuladas e podem ser empregadas de maneira vantajosa na recuperação de hidrocarboneto de uma formação subterrânea. A micropartícula encapsulada tem um tamanho de partícula de aproximadamente 5.000 micra ou menos. O material de encapsulação forma um envoltório ao redor das micropartículas poliméricas expansíveis e se ligam às micropartículas poliméricas com, por exemplo, ligações iônicas não-covalentes ou outras ligações que rompem quando expostas às condições e aos agentes de ativação tais como água ou calor. Um material adequado para o material de encapsulação é, por exemplo, um polissacarídeo hidrolizado solúvel em água tal como aquele descrito, por exemplo, em WO/1994/027647, que é um polissacarídeo não-reticulado solúvel em água preparado com um haleto de cianogênio sob condições alcalinas de modo que ocorra a reticulação, na fase aquosa de uma dispersão água em óleo. Outro material de encapsulação adequado é um copolímero de N-isopropil acrilamida (NIPAAm) e acrilamida que se torna solúvel sob condições crescentes de temperatura.

Outros materiais de encapsulação ou aditivos aos materiais de encapsulação adequados incluem polímeros reticulados sintéticos ou naturais, emulsificantes que incluem, por exemplo, aqueles que formam um envoltório hidrofóbico e, dessa forma, invertem as emulsões, polímeros termo responsivos, monômeros etilenicamente insaturados, elastômeros de silicone, gelatina, siloxanos, amidos, goma guar, derivados de celulose, polissacarídeos sulfonados, sílica, argila coloidal como bentonita, goma arábica, dextrinas, arabinogalactano, acácia de goma, caseína, carbóximetil celulose, tragacanto, karaya, alginato de sódio, tanino, sais ou uma combinação dos mesmos, tensoativos solúveis em água, tensoativos, sais (por exemplo, cloreto de

sódio, cloreto de cálcio), sais de polímero, alcoóis polivinila, ceras (por exemplo, parafina, carnaúba), materiais foto reativos, materiais degradáveis, materiais biodegradáveis, dióis acetilênicos etoxilados, e quaisquer
5 outras substâncias adequadas. Os exemplos específicos de outros materiais de encapsulação são tensoativos solúveis em água tais como os tensoativos solúveis em água Surfynol 485W, 485, 2502, e 465 c, comercializados pela Air Products & Chemicals Corporation, de Allentown, Pa., ceras tais como
10 Textile Wax-W e Size SF-2, comercializadas pela BASF Corporation, de Charlotte, N.C., e ceras comercializadas como números modelo Kinco 878-S e Kinco 778-H pela Kindt-Collins Company, de Cleveland, Ohio. Os exemplos dos métodos de encapsulação incluem, mas não se limitam a: técnicas com base
15 em emulsão, secagem por aspersão, coeacervação por aspersão, processo de Wurster, polimerização interfacial, polimerização in situ, desolvação ou uma combinação dos diferentes métodos.

Os exemplos de polímeros lábeis que podem ser empregados para o material de encapsulação incluem, por
20 exemplo, os polímeros lábeis descritos na Patente Norte-americana Número 6.616.946, que inclui os polímeros termo responsivos (como NIPAAm), polímeros responsivos a pH, polímeros foto responsivos, polímeros íon responsivos e polímeros com sensibilidade a diversos estímulos. Os
25 polímeros sensíveis a pH incluem aqueles com base em monômeros de vinila sensíveis a pH, tais como ácido acrílico (AAc), ácido metacrílico (MAAc), anidrido maléico (MAAnh), ácido maléico (MAc), ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfônico (AMPS), N-vinil formamida (NVA), N-vinil
30 acetamida (NVA), metacrilato de aminoetila (AEMA), acrilato de fosforil etila (PEA) ou metacrilato de fosforil etila (PEMA). Os polímeros sensíveis a pH também podem ser sintetizados como polipetídeos a partir de aminoácidos (por

exemplo, polilisina ou ácido poliglutâmico) derivados a partir de polímeros que ocorrem naturalmente tais como proteínas (por exemplo, lisossomo, albumina, caseína, etc.), ou polissacarídeos (por exemplo, ácido algínico, ácido hialurônico, carragenina, quitosana, carbóxi metil celulose, etc.) ou ácidos nucleicos, tal como DNA. Os exemplos específicos de polímeros sensíveis a pH incluem: copolímero de derivado de 4-amino-N-[4,6-dimetil-2-pirimidinil]benzeno sulfonamida e N,N-dimetilacrilamida, ácido poli(hidroxetil)metacrilato-co-metacrílico), e copolímero de metacrilato de M,N,dimetilaminoetila e divinil benzeno. Os polímeros foto responsivos incluem normalmente grupos cromofóricos pendente a ou ao longo da cadeia principal do polímero. Quando exposto à luz de um comprimento de onda selecionado, o polímero é isomerizado da forma trans para a cis, que é dipolar, mais hidrofílica e pode ocasionar as mudanças conformacionais reversíveis do polímero. Os polímeros sensíveis à luz e copolímeros dos mesmos são mais, tipicamente, sintetizados a partir de monômeros de vinila que contêm grupos pendentes sensíveis à luz. Os copolímeros destes tipos de monômeros são preparados com comonômeros solúveis em água "normais", tal como a acrilamida, ou com comonômeros sensíveis a temperatura ou pH, tais como NIPAAm ou AAc. Os polímeros ion responsivos incluem polissacarídeos, tal como a carragenina que muda a sua conformação, por exemplo, de uma conformação aleatória para uma ordenada, como uma função da exposição a íons específicos ou polímeros tais como aqueles com grupos de quelação de íon pendentes, tais como histidina ou EDTA, por exemplo. Os polímeros responsivos a estímulos múltiplos ou duplos também podem ser empregados.

Por exemplo, micropartículas poliméricas expansíveis são encapsuladas com monômeros etilenicamente insaturados em uma suspensão preferivelmente aquosa para

produzir micropartículas que compreendem um envoltório de polímero lábil que encapsula as micropartículas poliméricas expansíveis por polímero. A produção com o uso de outros materiais de encapsulação pode seguir os mesmos princípios, conforme descrito, por exemplo, em WO2007/091961, e nas Patentes Norte-americanas Números 3.615.972, 3.945.956, 4.287.308, 5.536.756 e 6.235.800. O material de encapsulação é, por exemplo, aplicado de forma externa à micropartícula de base polimérica. A aplicação é alcançada através de qualquer método adequado tal como, por exemplo, a introdução das micropartículas de base a, um banho do material de encapsulação, a aspersão do material de encapsulação sobre as micropartículas ou a mistura de micropartículas em uma solução ou suspensão aquosa do material de encapsulação e secagem em uma secadora ou secagem a ar.

Uma micropartícula exemplificadora é uma micropartícula de base polimérica expansível encapsulada com um envoltório polimérica lábil de NIPAAm, que compreende de aproximadamente 0,1 a 5 por cento em peso da micropartícula encapsulada.

As micropartículas poliméricas expansíveis podem ser, em um aspecto, encapsuladas por mais de uma camada de material de encapsulação. Múltiplas camadas podem ser compostas de materiais de encapsulação iguais ou diferentes. A camada ou camadas de material de encapsulação são configuradas para degradar mediante a exposição a um evento de ativação de modo que as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas ficam liberadas e livres para se expandir. O evento de ativação é, por exemplo, uma mudança na temperatura, pressão, pH, salinidade, cisalhamento, diluição, exposição ao inversor de HLB alto, ou um agente de biodegradação. O evento de ativação pode ser, por exemplo, a exposição a um agente de ativação, tal como a exposição a um

oxidante, um redutor, um ácido, uma base, um agente biológico, um agente de reticulação orgânico ou inorgânico, ou um sal, ou uma combinação dos mesmos. Mediante a exposição ao evento de ativação e à conseqüente degradação do material de encapsulação, as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas ficam livres para se expandir em até algumas vezes o tamanho original da micropartícula.

Em um aspecto, um agente ativador também é encapsulado com material de encapsulação. O agente de ativação encapsulado pode ser liberado para o interior da formação junto às micropartículas encapsuladas, como consequência da exposição a um evento de ativação para o agente de ativação encapsulado, o agente de ativação é liberado de seu material de encapsulação e, por meio disso, induz a degradação do material de encapsulação e de micropartículas expansíveis encapsuladas próximas.

Em outro aspecto, o material de encapsulação é um polímero termo responsivo ou um elastômero com propriedades elastoméricas, e as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas são compostas de polímeros reticulados lábeis em que pelo menos uma porção de reticulações é lábil. O evento de ativação, por exemplo, leva as reticulações lábeis nos polímeros a degradar de modo que as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas sejam distendidas, mas deixem o material de encapsulação intacto.

REALIZAÇÕES PREFERENCIAIS

Em um aspecto, as micropartículas poliméricas encapsuladas são compostas de micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas que são preparadas com o uso de um processo de emulsão inversa ou microemulsão para garantir certa faixa de tamanho de partícula. Em uma realização, o diâmetro de tamanho de partícula médio de volume não expandido da micropartícula polimérica é de aproximadamente

0,05 a aproximadamente 5.000 micra. Em outra realização, o tamanho de partícula é de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 50 micra. Em outra realização, o tamanho de partícula é de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 micra.

5 Em outra realização, o tamanho de partícula é de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 micra, incluindo o material de encapsulação.

Preparados de micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas representativas com o uso de um
10 processo de microemulsão são descritos nas Patentes Norte-americanas Números 4.956.400, 4.968.435, 5.171.808, 5.465.792, 5.737.349, 6.454.003 B1, 6.709.402 B2, 6.984.705 B2, e 7.300.973 B2.

Em um processo de microemulsão ou emulsão inverso,
15 uma solução aquosa de monômeros e reticuladores é adicionada a um líquido de hidrocarboneto que contém um tensoativo ou mistura de tensoativo apropriada para formar uma microemulsão de monômero inversa que consiste em pequenas gotículas aquosas dispersadas na fase líquida de hidrocarboneto
20 contínua e a microemulsão de monômero é submetida à polimerização de radical livre.

Além dos monômeros e dos reticuladores, a solução aquosa também pode conter outros aditivos convencionais incluindo agentes quelantes para remover os inibidores de
25 polimerização, ajustadores de pH, iniciadores e outros aditivos convencionais.

A fase líquida de hidrocarboneto compreende um líquido de hidrocarboneto ou uma mistura de líquidos de hidrocarboneto. Hidrocarbonetos saturados ou misturas dos
30 mesmos são preferíveis. Tipicamente, a fase líquida de hidrocarboneto compreende benzeno, tolueno, óleo de combustível, querosene, alcoóis minerais inodoros e misturas de quaisquer dos precedentes.

Tensoativos úteis no processo de polimerização da microemulsão descritos aqui incluem ésteres de sorbitano de ácidos graxos, ésteres de sorbitano etoxilados de ácidos graxos, e similares ou misturas dos mesmos. Os agentes emulsificadores preferíveis incluem oleato de sorbitol etoxilado e sesquioleato de sorbitano. Detalhes adicionais a respeito destes agentes podem ser encontrados em McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, Edição Norte Americana, 1980.

A polimerização de emulsão pode ser executada de qualquer maneira conhecida dos elementos versados na técnica. A iniciação pode ser efetuada com uma variedade de iniciadores de radical livre redox e térmicos incluindo compostos azo, tal como azobisisobutironitrilo; peróxidos, tal como peróxido de t-butila; compostos orgânicos, tal como persulfato de potássio e pares redox, tais como bisulfeto de sódio/bromato de sódio. A preparação de um produto aquoso a partir da emulsão pode ser efetuada por inversão ao adicionar o mesmo à água, que pode conter um tensoativo de inversão.

Alternativamente, as micropartículas poliméricas reticuladas com reticulações lábeis são preparadas ao reticular internamente partículas de polímero que contêm polímeros com ácido carboxílico pendente e grupos hidroxila. A reticulação é obtida através da formação de éster entre o ácido carboxílico e os grupos hidroxila. A esterificação pode ser realizada por destilação azeotrópica (Patente Norte-americana Número 4.599.379) ou por técnica de evaporação de película fina (Patente Norte-americana Número 5.589.525) para a remoção de água. Por exemplo, uma micropartícula de polímero preparada a partir de processo de polimerização de emulsão inversa com o uso de ácido acrílico, acrilato de 2-hidróxi-*etila*, acrilamida e 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sódio como monômero é convertido em partículas de polímero reticuladas por processos de

desidratação descritos acima.

As micropartículas poliméricas são opcionalmente preparadas em forma seca ao adicionar a emulsão a um solvente que precipita o polímero, tal como isopropanol, isopropanol/acetona ou metanol/acetona ou outros solventes ou misturas de solvente que são miscíveis com ambos o hidrocarboneto e a água e filtra e seca o sólido resultante.

Uma suspensão aquosa das micropartículas poliméricas é preparada ao redispersar o polímero seco em água.

Em outra realização, a presente invenção é direcionada a um método de modificar a permeabilidade à água de uma formação subterrânea, uma composição de micropartícula polimérica encapsulada que compreende micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas e um envoltório encapsulando as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas, sendo que o envoltório compreende pelo menos uma camada de um material de encapsulação lábil ou degradável em que as micropartículas encapsuladas têm um diâmetro menor do que os poros da formação subterrânea e em que os reticuladores lábeis se rompem sob as condições de temperatura e pH na formação subterrânea para formar micropartículas expandidas.

A composição, então, flui através de uma zona ou zonas de permeabilidade relativamente alta na formação subterrânea sob condições de temperatura crescente, até que a composição alcança uma localização onde a temperatura ou pH esteja suficientemente alto para promover a expansão das micropartículas.

Diferentemente de agentes de bloqueio convencionais como soluções de polímero e géis de polímero que não podem penetrar profundamente no interior da formação, a composição da presente invenção, devido ao tamanho das partículas e à

baixa viscosidade, pode propagar para longe do ponto de injeção até que encontra a zona de alta temperatura.

Além disso, as micropartículas poliméricas exemplificadoras, devido à sua natureza altamente reticulada, não necessariamente se expandem em soluções de salinidade diferente. Consequentemente, a viscosidade da dispersão pode não ser afetada pela salinidade do fluido encontrado na formação subterrânea. Em conformidade, nenhum fluido de carreador especial é necessário para o tratamento. Apenas depois que as partículas encontram condições o suficiente para reduzir a densidade de reticulação, a reologia de fluido é alterada para alcançar o efeito desejado.

Dentre outros fatores, a redução na densidade de reticulação é dependente da taxa de clivagem do reticulador lábil. Em particular, reticuladores lábeis diferentes têm taxas de clivagem de ligação diferentes a temperaturas diferentes. A temperatura e o mecanismo dependem da natureza das ligações químicas de reticulação. Por exemplo, quando o reticulador lábil é o diacrilato de PEG, a hidrólise da ligação de éster é o mecanismo de desreticulação. Alcoóis diferentes têm taxas de hidrólise ligeiramente diferentes. Em geral, ésteres de metacrilato hidrolisam a uma taxa mais lenta do que ésteres de acrilato sob condições similares. Com compostos de divinila ou dialila separados por um grupo azo tal como a dialilamida de 2,2'-Azobis(ácido isobutírico), o mecanismo de desreticulação é a eliminação de uma molécula de nitrogênio. Conforme demonstrado por vários iniciadores azo para a polimerização de radical livre, compostos azo diferentes têm, de fato, temperaturas de meia vida diferentes para a decomposição.

Além da taxa de desreticulação, acredita-se que a taxa de expansão do diâmetro da partícula também dependa da quantidade total de reticulação restante. Foi observado que a

partícula se expande gradualmente inicialmente à medida que a quantidade de reticulação diminui. Depois que a quantidade total de reticulação passa para baixo de uma determinada densidade crítica, uma viscosidade aumenta
5 extraordinariamente. Portanto, por meio da seleção apropriada do reticulador lábil, ambas as propriedades de expansão dependentes de temperatura e de tempo podem ser incorporadas nas partículas de polímero.

O tamanho de partícula das partículas de polímero
10 antes da liberação do envoltório e da expansão é selecionado com base no tamanho de poro calculado da zona de perda de circulação de permeabilidade mais alta. O tipo e a concentração do reticulador, e, portanto, o retardo de tempo antes que as partículas injetadas comecem a expandir, são
15 baseados na temperatura tanto próxima da cavidade de injeção como mais profundamente na formação, na taxa de movimento esperada das partículas injetadas pela zona de perda de circulação e a facilidade com a qual a água pode fluir em cruzamento para fora da zona de perda de circulação para as
20 zonas que contêm hidrocarboneto, de permeabilidade mais baixa, adjacentes. Uma composição de micropartícula de polímero projetada para incorporar as considerações acima resulta em um bloqueio de água melhor após a expansão de partícula, e em uma posição mais otimizada na formação.

25 Em um aspecto exemplificador da invenção, as micropartículas expansíveis reticuladas encapsuladas têm um diâmetro de tamanho de partícula padrão de volume não expandido de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5.000 micra e compreendem um teor de agente de reticulação de
30 aproximadamente 100 a aproximadamente 200.000 ppm de reticuladores lábeis e de aproximadamente 0 a aproximadamente 300 ppm e reticuladores não lábeis. Entretanto, outras micropartículas poliméricas expansíveis podem ser empregadas

para a micropartícula base.

Em um aspecto, o material de encapsulação para o envoltório é selecionado a partir do grupo que consiste em polímeros reticulados, emulsificadores, polímeros termo
5 responsivos, elastômeros de silicone, siloxanos, amidos, goma guar, polissacarídeos sulfonados de celulose derivados, sílica, argilas coloidais, um sal, e combinações dos mesmos. Em um aspecto, o envoltório compreende pelo menos duas camadas de material de encapsulação. Em um aspecto, o
10 envoltório compreende um material dissolvente, como uma gelatina solúvel em água. Em um aspecto, o envoltório compreende um material degradável, sendo que tal material degrada mediante a exposição a um evento de ativação. O evento de ativação é, por exemplo, uma mudança em um ou mais
15 dentre os seguintes: temperatura, pressão, pH, salinidade, força de cisalhamento, ou diluição no ambiente local das micropartículas. O evento de ativação pode ser a exposição a um agente de ativação. Um agente de ativação pode ser, por exemplo, um agente de redução, um agente de oxidação, um
20 ácido, uma base, um agente biológico, um agente de reticulação, e um sal.

Em um aspecto, a invenção apresenta um método de modificar a permeabilidade à água de uma formação subterrânea, em que o método inclui a injeção, no interior da
25 formação subterrânea, de uma composição de micropartícula polimérica encapsulada que compreende micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas e um envoltório encapsulando as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas, sendo que o envoltório compreende pelo menos uma
30 camada de um material de encapsulação degradável ou lábil.

Em um aspecto do método, as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas têm um diâmetro de tamanho de partícula de volume não expandido de

aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5.000 micra, em que as micropartículas encapsuladas têm um diâmetro menos do que os poros da formação subterrânea e em que o material de encapsulação lábil degrada sob uma mudança nas condições ambientais na formação subterrânea de modo que as micropartículas poliméricas expansíveis ficam livres para se expandir. Em um aspecto, de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 100.000 ppm da composição, com base nos ativos de polímero, são adicionadas à formação subterrânea.

Em outro aspecto, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 10.000 ppm da composição, com base em ativos de polímeros, são adicionadas à formação subterrânea. Em outro aspecto, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 1000 ppm da composição, com base em ativos de polímero, são adicionadas à formação subterrânea. Em um aspecto, a composição é adicionada à água de injeção como parte de um processo secundário ou terciário para a recuperação de hidrocarboneto da formação subterrânea. A água de injeção pode ser adicionada à formação subterrânea a uma temperatura inferior à temperatura da formação subterrânea. Em outro aspecto, o método compreende, ainda, a introdução de uma mudança nas condições ambientais na formação subterrânea em que a mudança leva o material de encapsulação lábil a degradar. A mudança nas condições ambientais pode ser uma mudança na temperatura, pressão, pH, salinidade, força de cisalhamento ou diluição no ambiente local da micropartícula. Em um aspecto, introduzir a mudança nas condições ambientais inclui introduzir um agente de ativação na formação. O agente de ativação pode ser um agente de redução, um agente de oxidação, um ácido, uma base, um agente biológico. Em um aspecto do método, a composição é empregada em um projeto de recuperação terciário de água e dióxido de carbono. Quando empregado em um processo de recuperação de óleo terciário, o

processo de recuperação pode incluir a injeção de água. Em um aspecto, a água de injeção é adicionada a uma cavidade de produção. A formação subterrânea é, por exemplo, um reservatório de carbonato de hidrocarboneto ou arenito.

5 Em outro aspecto, a invenção apresenta uma composição polimérica que compreende micropartículas poliméricas expansíveis.

 Em outro aspecto, a invenção apresenta um método para a produção de uma micropartícula expansível, o qual
10 compreende a provisão de micropartículas que compreendem polímeros expansíveis reticulados e a encapsulação das micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas em um envoltório que compreende pelo menos uma camada de um material de encapsulação lábil.

15 O acima exposto pode ser mais bem compreendido com referência aos exemplos a seguir, que são apresentados por fim de ilustração e não se prestam a limitar o âmbito da invenção.

EXEMPLOS

20 EXEMPLOS 1 a 8

 Preparação de Micropartículas Poliméricas Expansíveis

 Micropartículas poliméricas reticuladas expansíveis exemplificadoras para produzir as micropartículas poliméricas
25 expansíveis encapsuladas da presente invenção são preparadas prontamente com o uso de técnicas de polimerização de emulsão inversa conforme descrito abaixo.

 Uma composição de polímero de emulsão representativa é preparada ao polimerizar uma emulsão de
30 monômero que consiste de uma mistura aquosa de 164,9 g de 50% de acrilamida, 375,1 g de acrilamido metilpropano sulfonato de sódio (AMPS) a 58%, 16,38 g de água, 0,5 g de dietilenotriaminapentaacetato de pentasódio a 40%, 3,2 g de

solução de metilenobisacrilamida (mba) a 1%, e 36,24 g de diacrilato de polietilenoglicol (PEG) como fase dispersa e uma mistura de 336 g de destilado de petróleo, 60 g de oleato de sorbitol etoxilado e 4 g de sesquioleato de sorbitano como fase contínua.

A emulsão de monômero é preparada ao misturar a fase aquosa na fase de óleo, seguida pela homogeneização com o uso de um homogenizador Silverson. Depois da desoxigenação com nitrogênio por trinta minutos, a polimerização é iniciada termicamente ao aquecer a emulsão até 70°C e ao manter a mesma a 70°C pelas próximas quatro horas.

Caso desejado, a micropartícula polimérica pode ser isolada do látex mediante precipitação, filtração e lavagem com uma mistura de acetona e isopropanol. Depois de secar, a partícula livre de tensoativo e óleo pode ser redispersa em meio aquoso. O tamanho de partícula padrão desta partícula de látex medido em água deionizada, com o uso de um Mastersizer E da Malvern Instruments, é de 0,28 micron.

A Tabela 1 lista os polímeros de emulsão representativos preparados de acordo com o método do Exemplo 1.

TABELA 1

Preparação de micropartículas poliméricas em forma de emulsão								
-----	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Ex.8
50% acrilamida	164,9	164,9	82,45	131,84	82,5	82,5	82,5	82m5
58% de Na AMPS	375,1	375,1	187,5	300	187,5	187,5	187,5	187,5
Água DI	19,58	19,58	12,5	36,8	18	22,9	25,3	26,5
Metileno bisacrilamida	0,032	0,032	0	7,36	0	0	0	0
Diacrilato PEG-200	36,24	18,12	30,46+1	0	9,75	4,87	2,44	1,22
Reticulador/monômero	56890	28500	28390	2839	18390	9080	4540	2270
Razão molar (ppm)								
Destilado de	336	336	168	268,8	168	168	168	168

petróleo								
Oleato de sorbitol etoxilado	60	60	30	48	30	30	30	30
Sesquioleato de sorbitano	4	4	2	3,2	2	2	2	2

⁺¹ diacrilato PEG-400

EXEMPLO 9

Preparação de Micropartículas Poliméricas Encapsuladas

5 Micropartículas poliméricas conforme descritas nos exemplos 1 a 8 são encapsuladas com um envoltório de um copolímero de NIPAAm e acrilamida. Oligômeros de NIPAAm que têm um grupo reativo em uma extremidade podem ser preparados pela polimerização de radical de NIPAAm com o uso de AIBN

10 como o iniciado de radical, mais um agente de transferência de cadeia com um grupo tiol (H-SH) em uma extremidade e o grupo "reativo" desejado (por exemplo --OH, -COOH, -NH.sub.2) na outra extremidade. Chen et al., Bioconjugate Chem. 4: 509 a 514 (1993) e Chen et al., J. Biomaterials Sci. Polymer 5

15 Ed.: 371 a 382 (1994) e conforme adicionalmente descrito na Patente Norte-americana Número 6.616.946, quantidades apropriadas de NIPAAm, AIBN e do reagente de transferência de cadeia em DMF são colocadas em um tubo de polimerização de paredes espessas e as misturas são degaseificadas por

20 congelamento e evacuadas e em seguida derretidas (quatro vezes). Após o resfriamento pela última vez, os tubos são evacuados e vedados anteriormente à polimerização. Os tubos são imersos em um banho de água a 60°C por quatro horas. O polímero resultante é isolado por precipitação em éter

25 dietílico e pesado para determinar o rendimento. O polímero resultante é, então, redissolvido em cloreto de metileno ou outro solvente orgânico volátil no qual a micropartícula do exemplo 1 é introduzida. A evaporação do solvente volátil resulta em um envoltório de polímero fina encapsulando a

micropartícula.

EXEMPLO 10

Ativação da Micropartícula Polimérica por Calor

À medida que as partículas expandem em um meio de
5 volume fixo, a fração de volume ocupada pelas partículas
aumenta. Consequentemente, a fração de volume da fase
contínua diminui. A diminuição no volume livre é refletida em
um aumento na viscosidade da dispersão. A ativação por calor
das micropartículas da presente invenção é demonstrada em um
10 teste de garrafa.

Para executar um teste de garrafa, uma dispersão
contendo 5.000 ppm das partículas é preparada em um meio
aquoso (por exemplo, uma salmoura sintética). A dispersão das
partículas é realizada por agitação vigorosa ou ao utilizar
15 um homogenizador. Para evitar a degradação oxidativa das
partículas em expansão durante o monitoramento, 1.000 ppm de
tiosulfato de sódio são adicionados à mistura como um
absorvedor de oxigênio.

As garrafas são colocadas em um forno de
20 temperatura constante para envelhecer. Em seguida, em um
momento pré-determinado, uma garrafa é removida do forno e
resfriada até 23,88°C (75°F). A viscosidade é medida a
23,88°C (75°F) com o uso de um fuso Brookfield LV N° 1 a 60
rpm (taxa de cisalhamento de 13,2 seg⁻¹).

25 A ativação de calor das micropartículas poliméricas
por calor é caracterizada pelo monitoramento da mudança de
viscosidade de dispersões aquosas de partículas envelhecidas
por períodos crescentes de tempo e a diferentes temperaturas.

EXEMPLO 11

30 Teste do Pacote de Areia

Este Exemplo demonstra que a micropartícula
polimérica da presente invenção pode ser propagada com uma
conformação forçada, em parte, por elementos (lábeis)

reversíveis embutidos (uma ou mais reticulações lábeis, um núcleo lábil, ou um envoltório lábil) e irá se expandir em tamanho quando estes degradarem, para se obter uma partícula de tamanho adequado para produzir um efeito substancial.

5 No teste do pacote de areia, um pacote de areia de 12,19 metros (40 pés) de comprimento de 0,64 cm (0,25 polegadas) de diâmetro interno, feito de tubulação de aço inoxidável 316 desengordurado e limpo, é construído em oito seções, ajustado com transdutores, limpo com gás dióxido e 10 carbono e, então, colocado em um forno e preenchido com água de injeção de campo de óleo sintética.

Uma dispersão de uma micropartícula polimérica representativa é preparada na água de injeção sintética e injetada no interior do pacote para preencher o volume de 15 poro. Quedas de pressão ao longo das seções do tubo são monitoradas para sinais de mudança de conformação da partícula de polímero, uma vez que elementos lábeis na composição de micropartícula (que pode incluir uma ou mais reticulações lábeis, um núcleo lábil, ou um envoltório lábil) 20 são hidrolisados. A "abertura repentina" das partículas de polímero é observada como um aumento acentuado na queda de pressão. O pacote de areia é descrito detalhadamente no documento de patente WO 01/96707.

Os dados para micropartículas poliméricas 25 representativas mostram que as partículas são capazes de percorrer as duas primeiras seções do pacote de areia sem mudar o RRF das seções. Entretanto, as partículas na última seção, após acumular uma quantidade suficiente de tempo de residência, se expandiram e atingiram um valor mais alto de 30 RRF. O valor mais alto de RRF é mantido após o fluido de injeção ser trocado de dispersão de polímero para salmoura.

Este exemplo demonstra que a composição de micropartícula polimérica com a conformação de micropartícula

forçada por elementos embutidos lábeis pode ser propagada através de um meio poroso. A micropartícula irá expandir em tamanho quando elementos lábeis como reticulações degradam, para render uma partícula de tamanho adequado para produzir um efeito substancial, mesmo em um meio poroso de alta permeabilidade.

Deve ser compreendido que as realizações específicas dos presentes ensinamentos aqui apresentados não se prestam a ser exaustivas ou limitadoras, e que muitas alternativas, modificações, e variações serão aparentes aos elementos de habilidade comum na técnica à luz dos exemplos precedentes e da descrição detalhada. Em conformidade, os presentes ensinamentos se prestam a englobar todas tais alternativas, modificações, e variações que se enquadrarem no âmbito e na essência das seguintes reivindicações.

Todas as publicações, patentes, pedidos de patentes e outras referências citadas aqui neste pedido estão aqui incorporadas a título de referência em sua totalidade como se cada publicação, patente, pedido de patente ou outra referência individual fossem especificamente e individualmente indicadas a serem incorporadas a título de referência.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO DE MICROPARTÍCULA POLIMÉRICA ENCAPSULADA, caracterizada pelo fato de compreender:

a) micropartículas poliméricas expansíveis que compreendem polímeros expansíveis reticulados com um agente de reticulação que compreende reticuladores lábeis e reticuladores não lábeis; e

b) um envoltório encapsulando as micropartículas poliméricas expansíveis, sendo que o envoltório compreende pelo menos uma camada de um material de encapsulação degradável, em que as micropartículas poliméricas expansíveis têm um diâmetro de tamanho de partícula padrão de volume não expandido de 0,05 a 5.000 micra.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas compreendem um teor de agente de reticulação de 100 a 200.000 ppm de reticuladores lábeis e de 0 a 300 ppm de reticuladores não lábeis.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o envoltório compreende um material de encapsulação selecionado do grupo que consiste em: polímeros reticulados, emulsificadores, polímeros termo responsivos, elastômeros de silicone, siloxanos, amidos, goma guar, polissacarídeos sulfonados derivados de celulose, sílica, argilas coloidais, um sal, e combinações dos mesmos.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o envoltório compreende um material dissolvível.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o envoltório degrada mediante a exposição a um evento de ativação.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o evento de ativação é uma

mudança em pelo menos uma das condições selecionadas a partir do grupo que consiste em: temperatura, pressão, pH, salinidade, força de cisalhamento, e diluição.

5 7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o evento de ativação compreende a exposição a um agente de ativação.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o agente de ativação é selecionado a partir do grupo que consiste em: um agente
10 redutor, um agente de oxidação, um ácido, uma base, um agente biológico, um agente de reticulação, e um sal.

9. MÉTODO PARA MODIFICAR A PERMEABILIDADE À ÁGUA DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA, caracterizado pelo fato de compreender a injeção, no interior da formação subterrânea,
15 de uma composição de micropartícula polimérica encapsulada, conforme definida na reivindicação 1, em que as micropartículas têm um diâmetro menor do que os poros da formação subterrânea e em que o envoltório degrada sob uma mudança nas condições ambientais na formação subterrânea de
20 forma que as micropartículas poliméricas expansíveis ficam livres para se expandir.

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a composição é adicionada à água de injeção como parte de um processo secundário ou
25 terciário para a recuperação de hidrocarboneto da formação subterrânea.

11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a água de injeção é adicionada à formação subterrânea a uma temperatura inferior à
30 temperatura da formação subterrânea.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a dita mudança nas condições ambientais na formação subterrânea leva os materiais de

encapsulação a degradarem.

13. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a mudança nas condições ambientais compreende uma mudança na temperatura, uma mudança
5 na pressão, uma mudança no pH, uma mudança na salinidade, uma mudança na força de cisalhamento ou uma mudança na diluição.

14. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que introdução da mudança nas condições ambientais compreende a introdução de um agente de
10 ativação no interior da formação.

15. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o agente de ativação compreende um agente de redução, um agente de oxidação, um ácido, uma base ou um agente biológico.

16. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a composição é adicionada à água de injeção como parte de um processo secundário ou terciário para a recuperação de fluidos de hidrocarboneto da
15 formação subterrânea.

17. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a composição é empregada em um projeto de recuperação terciário de água e dióxido de carbono.

18. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a composição é empregada em um
25 processo de recuperação de óleo terciário, sendo que um componente deste constitui a água de injeção.

19. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a formação subterrânea é uma reserva de arenito ou carbonato de hidrocarboneto.