



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0907308-6 A2



(22) Data do Depósito: 15/04/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 09/06/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO E MÉTODO PARA INCREMENTAR A RECUPERAÇÃO DE FLUIDOS DE HIDROCARBONETO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA

(51) Int. Cl.: C09K 8/512.

(30) Prioridade Unionista: 21/04/2008 US 61/046,721.

(71) Depositante(es): NALCO COMPANY.

(72) Inventor(es): PIOUS KURIAN; MANIAN RAMESH; KIN-TAI CHANG; OLGA E. SHMAKOVA-LINDEMAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2009040664 de 15/04/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/131881 de 29/10/2009

(85) Data da Fase Nacional: 20/10/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E MÉTODO PARA INCREMENTAR A RECUPERAÇÃO DE FLUIDOS DE HIDROCARBONETO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA Trata-se de composições e métodos que podem ser utilizados para a recuperação intensificada de óleo, para modificar a permeabilidade das formações subterrâneas e para aumentar a taxa de mobilização e/ou recuperação de fluidos de hidrocarboneto presentes nas formações. As composições podem incluir, por exemplo, micropartículas poliméricas reticuladas expansíveis que têm um diâmetro de partículas de tamanho médio de volume não-expandido de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5.000 micra, e um teor do agente de reticulação de aproximadamente 100 a aproximadamente 200.000 ppm de reticuladores hidroliticamente lábeis de éster silílico ou éter silílico, e de 0 a aproximadamente 300 ppm de reticuladores não-lábeis.

COMPOSIÇÃO E MÉTODO PARA INCREMENTAR A RECUPERAÇÃO
DE FLUIDOS DE HIDROCARBONETO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA

ANTECEDENTES

Em um primeiro estágio de recuperação de
5 hidrocarboneto, é permitido que as fontes de energia
presentes no reservatório movam o óleo, gás, condensado,
etc., para o(s) poço(s) de produção onde possam fluir ou ser
bombeados até uma instalação de tratamento da superfície. Uma
proporção relativamente pequena do hidrocarboneto apropriada
10 pode ser usualmente recuperada dessa maneira. A solução
utilizada mais amplamente para o problema de manter a energia
no reservatório e garantir que o hidrocarboneto seja
direcionado para o(s) poço(s) de produção é injetar fluidos
nos poços adjacentes. Isso é comumente conhecido como
15 recuperação secundária.

Os fluidos normalmente utilizados são a água (tais
como água de aquífero, água de rio, água do mar ou água
produzida), ou gás (tal como gás produzido, dióxido de
carbono, gás de combustão e vários outros). Se o fluido
20 encoraja o movimento de um óleo residual normalmente imóvel
ou outros hidrocarbonetos, o processo é comumente denominado
de recuperação terciária.

Um problema prevalente com relação aos projetos de
recuperação secundária e terciária refere-se à
25 heterogeneidade dos estratos rochosos do reservatório. A
mobilidade do fluido injetado é tipicamente diferente da do
hidrocarboneto, e quando o fluido é mais móvel, vários
processos de controle de mobilidade são utilizados para
tornar a varredura do reservatório mais uniforme e a
30 subsequente recuperação do hidrocarboneto, mais eficiente.
Tais processos têm valor limitado quando existem zonas de
alta permeabilidade, comumente denominadas zonas de perda de
circulação ou camadas finas, dentro da rocha-reservatório. O

fluido injetado segue uma rota de baixa resistência do poço de injeção até o poço de produção. Em tais casos, o fluido injetado não varre efetivamente os fluidos de hidrocarboneto das zonas de permeabilidade mais baixas e adjacentes. Quando
5 o fluido é reutilizado, isso pode fazer com que a oscilação do fluido através da zona de perda de circulação tenha pouco benefício e grande custo em termos de combustível e manutenção do sistema de bombeamento.

Inúmeros métodos químicos e físicos têm sido
10 utilizados para desviar os fluidos injetados para fora das zonas de perda de circulação e para dentro ou próximo dos poços de injeção e produção. Quando o tratamento é aplicado a um poço de produção, esse é usualmente denominado como um tratamento de fechamento de água (ou gás, etc.). Quando é
15 aplicado a um poço de injeção é denominado como um tratamento de controle de perfil ou de controle de conformação.

Em casos em que a(s) zona(s) de perda de circulação são isoladas das zonas adjacentes de permeabilidade inferior e quando a completação nos poços forma uma boa vedação com a
20 barreira (como uma camada de folhelho ou "reforço longitudinal") causando o isolamento, vedações mecânicas ou "tampões" podem ser configurados no poço para obstruir a entrada do fluido injetado. Se o fluido entrar ou sair da formação do fundo do poço, também é possível utilizar cimento
25 para preencher o furo do poço acima da zona de ingresso.

Quando a completação dos poços permite que o fluido injetado entre nas zonas tanto adjacentes quanto de perda de circulação, como quando um compartimento é cimentado contra a zona de produção e a cimentação é realizada de maneira menos
30 satisfatória, uma injeção de cimento é frequentemente um meio adequado para isolar a zona de extravasamento.

Determinados casos não favorecem esses métodos devido ao fato de que existe uma comunicação entre as camadas

da rocha-reservatório no exterior do alcance de cimento. Exemplos típicos com relação a isso ocorrem quando existem zonas de fraturas ou de cascalhos ou cavernas erodidas atrás do compartimento. Nesses casos, géis químicos capazes de se moverem através dos poros na rocha-reservatório foram aplicados para vedar as zonas varridas.

Quando esses métodos falham, as únicas alternativas que restam são a de produção do poço com uma taxa de recuperação insatisfatória, perfuração lateral do poço na direção contrária a da zona varrida prematuramente ou abandono do poço. Ocasionalmente, o poço de produção é convertido em um injetor de fluido para aumentar a taxa de injeção em campo acima da taxa líquida de extração de hidrocarboneto e aumentar a pressão no reservatório. Isto pode levar a uma recuperação aperfeiçoada como um todo, mas vale a pena notificar que o fluido injetado, na maioria das vezes, penetrará na zona de perda de circulação no novo injetor, e é provável que cause problemas similares em poços próximos. Todas essas opções são dispendiosas.

Os métodos de controle de conformação do furo de poço próximo sempre falham quando a zona de perda de circulação está em contato amplo com as zonas de permeabilidade inferiores adjacentes contendo hidrocarboneto. A razão para isto é a que os fluidos injetados podem se desviar do tratamento e podem entrar novamente na zona de perda de circulação que não entrou em contato ou que entrou em contato apenas com uma pequena quantidade de hidrocarboneto restante. É comumente conhecido entre os elementos versados na técnica o fato que esses tratamentos próximos ao furo do poço não obtêm sucesso na recuperação significativamente melhorada dos reservatórios que têm fluxo cruzado dos fluidos injetados entre as zonas.

Alguns 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 injeção e produção. Um exemplo disso é o processo de Gel por Desvio de Profundidade patenteado por Morgan et al (1). Este processo foi utilizado no campo e sofreu com a sensibilidade a variações inevitáveis com relação à qualidade dos reagentes, o que resultou em uma propagação insatisfatória. A mistura geleificante é uma formulação de dois componentes, e acredita-se que esta contribuiu com a propagação insatisfatória do tratamento para a formação.

O uso de micropartículas de polímero superabsorvente reticulado dilatável na modificação da permeabilidade das formações subterrâneas é apresentado nas patentes norte-americanas números 5.465.792 e 5.735.349. Entretanto, a dilatação das micropartículas superabsorventes descrita na presente invenção é induzida por meio das alterações do fluido carreador de hidrocarboneto aquoso ou de água com alta salinidade à água de baixa salinidade.

As micropartículas poliméricas expansíveis reticuladas e seu uso na modificação da permeabilidade das formações subterrâneas e no aumento da taxa de mobilização e/ou recuperação de fluidos de hidrocarboneto presentes na formação são apresentadas nas patentes norte-americanas de números 6.454.003 B1; 6.709.402 B2; 6.984.705 B2 e 7.300.973 B2 e no pedido de patente publicado norte-americano número 2007/0204989 A1.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Foram descobertas novas micropartículas poliméricas nas quais a conformação da micropartícula é restringida por reticuladores de éster silílico e éter silílico hidroliticamente lábeis. As propriedades das micropartículas, tais como a distribuição do tamanho da partícula e a

densidade, da micropartícula coesa são projetadas para permitir uma propagação eficiente através da estrutura do poro da rocha matriz do reservatório de hidrocarboneto, tal como arenito. Mediante o aquecimento da temperatura do reservatório e/ou com um pH predeterminado, a reticulação interna (lábil) começa a quebrar, permitindo que a partícula se expanda através da absorção do fluido de injeção (normalmente a água).

A capacidade da partícula de se expandir a partir de seu tamanho original (no ponto de injeção) depende apenas da presença de condições que induzem a quebra dos reticuladores de éster silílico e éter silílico e de outros reticuladores lábeis presentes nas micropartículas. As partículas da presente invenção podem se propagar através da estrutura porosa do reservatório sem o uso de um fluido determinado ou um fluido com uma salinidade mais elevada do que a do fluido do reservatório.

A partícula expandida é elaborada para ter uma distribuição do tamanho de partícula e características físicas, por exemplo, reologia da partícula, a qual permite que ela impeça o fluxo do fluido injetado na estrutura do poro. Ao fazer isso, ela é capaz de desviar o fluido embutido em zonas do reservatório que não foram varridas em sua totalidade.

A reologia e o tamanho de partícula expandido da partícula podem ser projetados para atingir o objeto do reservatório, por exemplo, através da seleção adequada da razão de comonomero ou monômeros de cadeia principal do polímero, ou o grau de reticulação reversível (lábil) e irreversível introduzido durante a fabricação.

Em uma realização, a presente invenção é uma composição que compreende micropartículas poliméricas expansíveis altamente reticuladas que têm diâmetros de

tamanho médio de partícula não expandida de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5.000 micra e um conteúdo de agente de reticulação de 0 a aproximadamente 300 ppm de agente de reticulação não lábil e desde aproximadamente 100 a
 5 aproximadamente 200.000 ppm de agente de reticulação lábil, sendo que o dito agente de reticulação lábil compreende um ou mais reticuladores de éter silílico ou o éster silílico hidroliticamente lábeis, ou uma mistura dos mesmos.

Em realizações alternativas, também são
 10 apresentados métodos para o uso das composições acima.

Características adicionais e vantagens são descritas na presente invenção, e estarão aparentes a partir da seguinte descrição detalhada.

DESCRIÇÃO DETALHADA

15 "Acrilóxi" significa um grupo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-$. "Metacrilóxi" significa um grupo de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}-$.

"Alcóxi" ou "alcoxila" significa um grupo alquila, conforme definido no presente documento, fixado à porção
 20 molecular parental através de um átomo de oxigênio. Os grupos alcóxi representativos incluem metoxila, etoxila, propoxila, butoxila, e similares.

"Alquila" significa grupos substituídos e não substituídos derivados de um hidrocarboneto saturado de
 25 cadeia ramificada ou única através da remoção de um único átomo de hidrogênio. Os grupos alquila são exemplificados por metila, etila, n- e iso-propila, n-, sec-, iso- e terc-butila, e similares.

"Alila" significa um grupo de fórmula $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.
 30 "Alilóxi" significa um grupo de fórmula $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

"Micropartícula polimérica anfotérica" significa uma micropartícula polimérica reticulada contendo substituintes catiônicos e substituintes aniônicos, embora

não necessariamente nas mesmas proporções estequiométricas. As micropartículas poliméricas anfotéricas representativas incluem terpolímeros de monômeros não iônicos, monômeros iônicos e monômeros catiônicos conforme definido aqui. Em uma
5 realização, as micropartículas poliméricas anfotéricas têm uma razão molar de monômero catiônico/monômero aniônico maior do que 1:1.

"Monômero com par de íons anfotérico" significa o sal de ácido-base dos monômeros contendo nitrogênio básico
10 como acrilato de dimetilamino etila (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEM), 2-metacrilóil oxietil dietilamina, e similares, e monômeros ácidos, tais como ácido acrílico e ácidos sulfônicos, tais como ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico, ácido 2-metacrilóiloxi etano
15 sulfônico, ácido vinil sulfônico, ácido estireno sulfônico e similares.

"Monômero aniônico" significa um monômero conforme aqui definido que possui um grupo funcional ácido e sais de
adição de base do mesmo. Os monômeros aniônicos
20 representativos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido itacônico, ácido 2-propenóico, ácido 2-metil-2-propenóico, ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico, ácido acrílico sulfopropila e outras formas solúveis em água desses ou de outros ácidos carboxílicos
25 polimerizáveis ou ácidos sulfônicos, 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. Em uma realização, monômeros aniônicos incluem cloreto de ácido
30 2-acrilamido-2-metil propanosulfônico, sal de sódio de ácido vinil sulfônico e sal de sódio de ácido estireno sulfônico. Em uma realização, o monômero aniônico é sal de sódio de ácido 2-acrilamido-2-metil propanosulfônico.

"Micropartícula polimérica aniônica" significa uma micropartícula polimérica reticulada contendo uma carga líquida negativa. As micropartículas poliméricas aniônicas representativas incluem copolímeros de acrilamida e ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico, copolímeros de acrilamida e acrilato de sódio, terpolímeros de acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico e acrilato de sódio e homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico. Em uma realização, as micropartículas poliméricas aniônicas são preparadas a partir de aproximadamente 95 a aproximadamente 10 por cento de mole de monômeros não iônicos e de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 por cento molar de monômeros aniônicos. Em uma realização, as micropartículas poliméricas aniônicas são preparadas a partir de aproximadamente 95 a aproximadamente 10 por cento de mole de acrilamida e de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 por cento molar de ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfônico.

"Arila" significa radicais carboxílicos aromáticos substituídos e não substituídos e radicais aromáticos heterocíclicos não substituídos e substituídos incluindo, mas não se limitando a, fenila, 1-naftila ou 2-naftila, fluorenila, piridila, quinolila, tienila, tiazolila, pirimidila, indolila, e similares.

"Arilalquila" se refere a um grupo arila conforme definido aqui, fixado à porção molecular parental através de um grupo alquilenos. Os grupos arilalquilas representativos incluem fenilmetila, feniletila, fenilpropila, 1-naftilmetila, e similares.

"Micropartícula polimérica contendo betaína" significa uma micropartícula polimérica reticulada preparada pela polimerização de um monômero de betaína e um ou mais monômeros não iônicos.

"Monômero de betaína" significa um monômero

contendo funcionalidade carregada cationicamente e anionicamente em proporções iguais, tal que o monômero tem neutralidade líquida total. Os monômeros de betaína representativos incluem N,N-dimetil-N-acriloiloxietil-N-(3-sulfopropila)-amônio betaína, N,N-dimetil-N-metacriloiloxietil-N-(3-sulfopropila)-amônio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amônio betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-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, N-(4-sulfobutil)-N-metildialilamina amônio betaína (MDABS), N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amônio betaína, e similares. Em uma realização, o monômero de betaína é N,N-dimetil-N-metacriloiloxietil-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 ácidos de acrilatos e metacrilatos dialquil amino alquila e, como o sal quaternário de cloreto de metila de acrilato de dimetilaminoetila (DMAEAMCQ), sal quaternário de cloreto de metila de metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEMMCQ), sal de ácido dimetilaminoetilacrilato clorídrico, sal de ácido dimetilaminoetilacrilato sulfúrico, sal quaternário cloreto de dimetilaminoetilacrilato benzila (DMAEABCQ) e sal quaternário sulfato de dimetilaminoetilacrilato metila; os sais quaternários ou ácidos de dialquilaminoalquilacrilamidas e metacrilamidas, tais como sal de ácido dimetilaminopropil acrilamida clorídrico, sal de ácido dimetilaminopropil acrilamida sulfúrico, sal de ácido dimetilaminopropil

metacrilamida clorídrico e sal de ácido dimetilaminopropil metacrilamida sulfúrico, cloreto de metacrilamidopropil trimetil amônio e cloreto de acrilamidopropil trimetil amônio; e haletos de N,N-dialildialquil amônio, tais como
5 cloreto de dialildimetil amônio (DADMAC). Em uma realização, os monômeros catiônicos incluem sal quaternário de cloreto de dimetilaminoetilacrilato metila, sal quaternário de cloreto de dimetilaminoetilmetacrilato metila e cloreto de dialildimetil amônio. Em uma realização, o monômero catiônico
10 é o cloreto de dialildimetil amônio.

"Monômero de reticulação" significa um monômero etilenicamente insaturado contendo pelo menos dois sítios de insaturação etilênica, o qual é adicionado para restringir a
conformação da micropartícula das micropartículas poliméricas
15 dessa invenção. O nível de reticulação utilizado nessas micropartículas de polímero é selecionado para manter uma configuração da micropartícula não expansível rígida. Os monômeros de reticulação de acordo com a presente invenção incluem monômeros de reticulação lábeis e monômeros de
20 reticulação não lábeis.

"Emulsão", "microemulsão" e "emulsão inversa" significam uma emulsão de polímero de água em óleo que compreende uma micropartícula polimérica de acordo com essa
invenção na fase aquosa, um óleo de hidrocarboneto para a
25 fase oleosa e um ou mais agentes de emulsificação de água em óleo. Os polímeros de emulsão são hidrocarbonetos contínuos com os polímeros solúveis em água dispersos dentro da matriz de hidrocarboneto. O polímero de emulsão é opcionalmente
"invertido" ou convertido em forma contínua de água usando
30 cisalhamento, diluição e, geralmente, um tensoativo de inversão. Consultar a patente norte-americana número 3.734.873, cujo conteúdo completo está incorporado no presente documento a título de referência.

"Mobilidade fluida" significa uma razão quão prontamente um fluido se move através de um meio poroso. Esta razão é conhecida como a mobilidade e é expressa como a razão entre a permeabilidade do meio poroso em relação à viscosidade para um determinado fluido.

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

1.

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

Quando mais de um fluido está escoando, o ponto de extremidade com relação aos estados precisa ser substituído pela permeabilidade absoluta utilizada na equação 1.

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

2.

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

Quando dois ou mais fluidos estão escoando, as mobilidades fluidas podem ser utilizadas para definir uma razão de Mobilidade.

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

3.

15 A razão de mobilidade é utilizada no estudo de deslocamento de fluido, por exemplo, na injeção contínua de água de um reservatório de óleo no qual x é água e y é óleo, porque a eficiência do processo de deslocamento pode estar relacionada a isso. Como um princípio geral em uma razão de mobilidade 1, a frente de fluido se move quase em uma maneira

20 de "fluxo propelido" e a varredura do reservatório é satisfatória. Quando a mobilidade da água é dez vezes maior do que as instabilidades viscosas de óleo, conhecidas como formações de canais de fuga, o desenvolvimento e a varredura

25 do reservatório são satisfatórios. Quando a mobilidade do óleo é dez vezes maior do que a da água, a varredura do

reservatório é quase total.

"Reticuladores de éter silílico ou éster silílico hidroliticamente lábeis" significa um monômero de reticulação, conforme definido acima, que compreende
5 adicionalmente pelo menos um grupo -Si-O- ou pelo menos um grupo - Si-O(CO) -, ou uma misturas dos mesmos e pelo menos dois grupos vinila, vinilóxi, alióxi, acrilóxi, metacrilóxi ou alila, ou uma mistura dos mesmos.

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

"Monômero de reticulação lábil" significa um monômero de reticulação que pode ser degradado por meio de
15 determinadas condições de calor e/ou pH, após ter sido incorporado na estrutura de polímero, para reduzir o grau de reticulação na micropartícula polimérica dessa invenção. As condições supracitadas são tais que elas podem clivar as ligações no "monômero de reticulação" sem degradar
20 substancialmente o resto da cadeia principal do polímero. Os monômeros de reticulação lábeis representativos incluem diacrilamidas e metacrilamidas de diaminas como a piperazina diacrilamida, ésteres de acrilato ou metacrilatos de compostos di-, tri-, tetra-hidróxi incluindo diacrilato de
25 etileno glicol, diacrilato de polietilenoglicol, trimetacrilato de trimetilpropano, triacrilato de trimetiol etoxilado, tetracrilato de pentaeritritol etoxilado, e similares; compostos de divinila ou dialila separados por um
30 azo como a dialilamida de 2,2- azobis(ácido isobutírico) e os ésteres de vinil ou alil de ácidos di- ou tri-funcionais. Em uma realização, os monômeros de reticulação lábeis incluem diacrilatos solúveis em água como o diacrilato de PEG 200 e diacrilato de PEG 400 e derivador de vinila polifuncionais de

um poliálcool como o triacrilato de trimetiol etoxilado (9-20).

"Monômero" significa um composto alílico, vinílico ou acrílico polimerizável. O monômero pode ser aniônico, catiônico, não-iônico ou zwitteriônico. Em uma realização, os monômeros compreendem monômeros de vinila. Em outra realização, os monômeros compreendem monômeros acrílicos.

"Monômero não-iônico" significa um monômero conforme aqui definido, que é eletricamente neutro. Os monômeros não-iônicos representativos incluem N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, dimetilaminopropil acrilamida, dimetilaminopropil metacrilamida, acrilóil morfolina, acrilato de hidróxi etila, acrilato de 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. Em uma realização, os monômeros não-iônicos incluem acrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida e metacrilamida. Em outra realização, o monômero não-iônico é a acrilamida.

"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 monômeros de reticulação lábil incorporados e monômeros de reticulação de éster silílico ou o éter silílico hidroliticamente lábeis incorporados se desintegrassem. O monômero de reticulação não-lábil é adicionado ao monômero de reticulação lábil para controlar a conformação expandida da micropartícula polimérica. Os monômeros de reticulação não-lábeis representativos incluem metileno bisacrilamida, dialilamina, trialilamina, divinil sulfona, dialil éter do dietileno glicol, e similares. Em uma realização, o monômero de

reticulação não-lábil é metileno bisacrilamida.

"Vinila" significa um grupo de fórmula $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

"Vinilóxi" significa um grupo de fórmula $-\text{OCH}=\text{CH}_2$.

As micropartículas poliméricas expansíveis
5 altamente reticuladas adequadas para o uso na composição e
método dessa invenção são preparadas pela polimerização de
monômeros na presença de reticuladores de éster silílico ou
éter silílico hidroliticamente lábeis e reticuladores lábeis
opcionais e reticuladores não-lábeis.

10 Em uma realização, os reticuladores éster silílico
ou o éter silílico hidroliticamente lábeis, e quaisquer
reticuladores lábeis, estão presentes em uma quantidade
combinada de aproximadamente 100 a aproximadamente 200.000
ppm, com base no peso total de monômero. Em outra realização,
15 os reticuladores éster silílico ou o éter silílico, e
quaisquer reticuladores lábeis estão presentes em uma
quantidade combinada de aproximadamente 1.000 a
aproximadamente 200.000 ppm. Em outra realização, os
reticuladores éster silílico e éter silílico e quaisquer
20 reticuladores lábeis estão presentes em uma quantidade
combinada de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 200.000
ppm. Em outra realização, reticuladores éster silílico e éter
silílico e quaisquer reticuladores lábeis estão presentes em
uma quantidade combinada de, aproximadamente, 9.000 a
25 aproximadamente 100.000 ppm. Em outra, reticuladores éster
silílico e éter silílico, e quaisquer reticuladores lábeis,
estão presentes em uma quantidade combinada de
aproximadamente 20.000 a aproximadamente 60.000 ppm. Em outra
realização, reticuladores éster silílico e éter silílico e
30 quaisquer reticuladores lábeis estão presentes em uma
quantidade combinada de aproximadamente 500 a aproximadamente
50.000 ppm. Em outra realização, os reticuladores éster
silílico ou o éter silílico hidroliticamente lábeis e

quaisquer reticuladores lábeis estão presentes em uma quantidade combinada de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 ppm.

Em uma realização, o reticulador não-lábil está presente em uma quantidade de aproximadamente 0 a aproximadamente 300 ppm, com base no peso total de monômero. Em outra realização, o reticulador não-lábil está presente em uma quantidade de aproximadamente 0 a aproximadamente 200 ppm. Em outra realização, o reticulador não-lábil está presente em uma quantidade de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 ppm. Em outra realização, o reticulador não-lábil está presente em uma quantidade de aproximadamente 5 a aproximadamente 300 ppm. Em outra realização, o reticulador não-lábil está presente em uma quantidade de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 ppm. Em outra realização, o reticulador não-lábil está presente em uma quantidade de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 300 ppm. Na ausência de um reticulador não-lábil, a partícula polimérica, mediante uma cisão completa do reticulador lábil, é convertida em uma mistura de filamentos poliméricos lineares. A dispersão de partícula é, então, alterada para uma solução polimérica. Essa solução polimérica, devido à 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 para moléculas lineares é incompleta. As partículas se tornam uma rede ligada de maneira frouxa, mas retêm uma determinada 'estrutura.' Tais partículas 'estruturadas' podem obstruir o canal do poro do meio poroso e podem criar um bloqueio de fluxo.

Em um aspecto da presente descrição, as micropartículas poliméricas dessa descrição são preparadas com o uso de uma emulsão inversa ou processo de microemulsão para assegurar uma faixa de tamanho de partícula determinada.

Em uma realização, o diâmetro de partículas de tamanho médio de volume não-expandido das micropartículas poliméricas é de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5.000 micra. Em uma realização, o diâmetro de tamanho médio volumétrico da partícula não expandida das micropartículas poliméricas é de, aproximadamente, 0,1 a aproximadamente 3 micra. Em outra realização, o diâmetro de partículas de tamanho médio de volume não-expandido das micropartículas poliméricas é de, aproximadamente, 0,1 a aproximadamente 1 micron. Ainda em outra realização, o diâmetro de partículas de tamanho médio de volume não-expandido das micropartículas poliméricas é de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 50 micra.

As preparações representativas de micropartículas poliméricas reticuladas com o uso do processo de microemulsão são descritas nas patentes norte-americanas de números 4.956.400; 4.968.435; 5.171.808; 5.465.792 e 5.737.349.

Em uma emulsão inversa ou processo de microemulsão, uma solução aquosa de monômeros e de reticuladores é adicionada a um hidrocarboneto líquido contendo um tensoativo apropriado ou mistura tensoativa para formar uma microemulsão de monômero inverso consistindo em pequenas gotas aquosas dispersas na fase líquida de hidrocarboneto contínuo e ao submeter a microemulsão de monômero à polimerização de radical livre.

Em adição aos monômeros e reticuladores, a solução aquosa também pode conter aditivos convencionais que incluem agentes quelantes para remover inibidores de polimerização, ajustadores de pH, iniciadores e outros aditivos convencionais.

A fase líquida de hidrocarboneto compreende um hidrocarboneto líquido ou mistura de hidrocarboneto líquidos. Os hidrocarbonetos saturados ou misturas dos mesmos são preferenciais. Tipicamente, a fase líquida de hidrocarboneto

compreende benzeno, tolueno, óleo combustível, querosene, alcoóis minerais inodoros e misturas de qualquer dos supracitados.

Os tensoativos úteis no processo de polimerização de microemulsão aqui descritos incluem ésteres de sorbitano de ácidos graxos, ésteres de sorbitano etoxilados de ácidos graxos e similares ou misturas dos mesmos. Os agentes de emulsificação preferenciais incluem oleato de sorbitol etoxilado e sesquioleato de sorbitano. Detalhes adicionais sobre esses agentes podem ser encontrados em "Detergents and Emulsifiers" de McCutcheon, Edição norte-americana, 1980.

A polimerização da emulsão pode ser executada de qualquer maneira conhecida pelos técnicos no assunto. A iniciação pode ser efetuada com uma variedade de iniciadores de radicais livres térmicos e redox, incluindo compostos azo, tais como azo bis-isobutiro nitrilo; peróxidos, tal como o peróxido de t-butila; compostos orgânicos, tais como persulfato de potássio e pares redox, tais como bissulfito de sódio/bromato de sódio. A preparação de um produto aquoso a partir da emulsão pode ser efetuada por inversão através de sua adição em água, que pode conter um tensoativo de inversão.

As micropartículas poliméricas reticuladas com reticuladores éster silílico ou éter silílico hidroliticamente lábeis podem ser adicionalmente reticuladas através da reticulação de forma interna das partículas poliméricas que contêm polímeros com ácido carboxílico suspenso e grupos hidroxila. A reticulação é atingida 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 uma técnica de evaporação de película fina (patente norte-americana número 5.589.525) para a remoção de água. Por

exemplo, uma micropartícula polimérica preparada a partir do 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 convertida em partículas poliméricas reticuladas pelos processos de desidratação descritos acima.

As micropartículas poliméricas são opcionalmente preparadas em uma forma seca pela adição da emulsão a um solvente que precipita o polímero como isopropanol, isopropanol/acetona ou metanol/acetona, ou outros solventes ou misturas de solvente que são miscíveis tanto com o hidrocarboneto quanto com água, e pela filtragem e secagem do sólido resultante.

Uma suspensão aquosa das micropartículas poliméricas é preparada por meio da redispersão do polímero seco em água.

Os reticuladores éster silílico ou o éter silílico hidroliticamente lábeis podem ser preparados pela condensação de alcoóis vinila e alila com alcóxisilanos, amiosilanos ou halosilanos. Alcóxisilanos, amiosilanos ou halosilanos representativos incluem tetrapropoxisilano, tetrametóxisilano, 5-hexenildimetilclorosilano, 5-hexenoltriclorosilano, alildimetilclorosilano, 10-undeceniltriclorosilano, vinilmetildiclorosilano, vinilmetildietóxisilano, viniltrimetóxisilano, bis(p-aminofenóxi)dimetilsilano, 3-aminopropiltrimetóxisilano, e similares. Por exemplo, um reticulador de siloxano multifuncional hidroliticamente lábil pode ser prontamente preparado a partir de tetrapropoxisilano através de alcólise com álcool alila em excesso, seguido por uma destilação de propanol. A alteração da razão molar do tetrapropoxisilano ou viniltrimetóxisilano para álcool alila pode resultar em reticuladores tri-funcionais ou bi-funcionais.

Outro tipo de siloxano lábil hidroliticamente lábil inclui poli (éster silílico), em que as propriedades de degradação podem variar dependendo dos substituintes fixados aos átomos de silicone e grupos carbonila das ligações de éster silílico. Um material de éster silílico representativo que pode ser prontamente convertido em um reticulador éster silílico é (3-acriloxipropil)dimetil metoxisilano. Os reticuladores poli-(éster silílico) podem ser preparados através da trans-sililação de reações de troca de éster. A preparação de poli(éster silílico) é descrita na literatura. Consultar, por exemplo, M. Wang et al, Macromolecules, 2000, 33, 734.

Em uma realização, os reticuladores éster silílico e éster silílico hidroliticamente lábeis têm a fórmula $R_1R_2R_3Si[OSiR_4R_5]_nR_6$ em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 e R_6 são independentemente selecionados a partir de vinila, vinilóxi, alilóxi ou alila, alquila, arila, alcóxi, arilalquila e $-OC(O)R_6$ no qual n pode variar de 0 a 100, fornecido de modo que os ditos reticuladores compreendem pelo menos dois grupos vinila, vinilóxi, aliloxi ou alila, ou uma mistura dos mesmos.

Em uma realização, R_1 , R_2 , R_4 e R_5 são alquila e R_3 e R_6 são independentemente selecionados a partir de $-CH_2-CH=CH_2$ e $-O-CH_2-CH=CH_2$.

Mediante a injeção em uma formação subterrânea, as micropartículas poliméricas fluem através da zona ou zonas de alta permeabilidade na formação subterrânea sob o aumento das condições de temperatura, até que a composição alcance uma localização onde a temperatura ou pH seja suficientemente alta para promover a expansão das micropartículas.

Diferentemente dos agentes de bloqueio convencionais, como soluções poliméricas e géis poliméricos, que não podem penetrar de maneira distante e profunda na

formação, a composição dessa invenção, devido ao tamanho das partículas e da baixa viscosidade, pode se propagar de maneira distante a partir do ponto de injeção até se deparar com a zona de alta temperatura.

5 Dentre outros fatores, a redução na densidade de reticulação é dependente da taxa de clivagem dos reticuladores éter silílico éter ou éster silílico hidroliticamente lábeis e quaisquer reticuladores lábeis adicionais. Em particular, os reticuladores éter silílico, 10 éter ou éster silílico hidroliticamente lábeis e reticuladores lábeis diferentes, têm taxas diferentes de clivagem de ligação em diferentes temperaturas. A temperatura e mecanismo dependem da natureza das ligações químicas de reticulação. Por exemplo, é sabido que as ligações éter 15 silílico éter e éster silílico são suscetíveis à hidrólise sob condições básicas e ácidas. O perfil de degradação dessas ligações pode ser sintonizado através da variação dos substituintes fixados aos átomos de carbono e de silicone dos reticuladores. Os substituintes altamente volumosos ou 20 substituintes com caráter eletrônico diferente podem alterar as propriedades de degradação dessas ligações lábeis.

Em adição à taxa de desreticulação, e sem se desejar ficar ligado à qualquer teoria, acredita-se que a taxa de expansão do diâmetro da partícula também depende da 25 quantidade total da reticulação restante. Foi observado que a partícula se expande gradual e inicialmente conforme a quantidade de reticulação diminui. Depois de a quantidade total de reticulação ter passado abaixo de uma determinada densidade crítica, a viscosidade aumentou 30 extraordinariamente. Dessa maneira, através da seleção apropriada dos reticuladores éter silílico, éter ou éster silílico hidroliticamente lábeis e de reticuladores lábeis adicionais, as propriedades de expansão dependentes tanto de

tempo quanto de temperatura podem ser incorporadas nas partículas poliméricas. O tamanho de partícula das partículas poliméricas antes da expansão é selecionado com base no tamanho de poro calculado das zonas de perda de circulação com permeabilidade mais alta. A concentração e o tipo de reticulador e, portanto, o atraso antes das partículas injetadas começarem a se expandir têm como base a temperatura tanto nas proximidades do poço de injeção quanto mais profundo dentro da formação, a taxa esperada de movimento de partículas injetadas através da zona de perda de circulação e a facilidade com a qual a água pode fluir para fora da zona de perda de circulação, nas zonas adjacentes contendo hidrocarboneto de permeabilidade inferior. Uma composição de micropartícula de polímero é projetada para incorporar os resultados das considerações acima em um melhor bloqueio de água após a expansão da partícula, e em uma melhor posição na formação.

Um aspecto da presente descrição, portanto, é um método de desvio dos fluidos injetados em uma formação subterrânea, para atingir uma recuperação de fluido de hidrocarboneto aperfeiçoada a partir da formação. Em uma realização, as micropartículas poliméricas expansíveis altamente reticuladas que têm diâmetros do tamanho médio volumétrico de partícula não-expandida de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5.000 micra foram produzidas com teores de um agente de reticulação de aproximadamente 100 a aproximadamente 200.000 ppm de reticuladores hidroliticamente lábeis de éter silílico ou o éster silílico e de 0 a aproximadamente 300 ppm de reticuladores não lábeis, e podem ser injetadas em uma formação subterrânea para intensificar a recuperação de óleo para modificarem a permeabilidade da formação subterrânea e para aumentar a taxa de mobilização e/ou recuperação de fluidos de hidrocarboneto presentes nas

formações.

Há muitos benefícios que resultam do uso das micropartículas poliméricas que têm reticuladores de éter silílico ou o éster silílico hidrolizáveis. Esses
5 reticuladores formam copolímeros que têm baixa densidade e distribuições de tamanho de partícula, uma conformação que é restrita de modo que o copolímero seja capaz de atravessar e se propagar de maneira eficaz através da estrutura do poro de um reservatório de fluido de hidrocarboneto. À medida que as
10 micropartículas poliméricas transpõem a formação de reservatório e são expostas à água, às temperaturas crescentes e à variação de níveis de pH, as reticulações hidroliticamente lábeis se rompem, permitindo dessa forma que a micropartícula polimérica se expanda. Mediante o rompimento
15 de pelo menos uma porção das reticulações, as micropartículas poliméricas se expandem para formar uma rede de siloxano expandida em que o tamanho das micropartículas é amplamente aumentado através da absorção do fluido carreador que é injetado no poço. Tipicamente, o fluido carreador é a água.
20 Entretanto, o técnico no assunto irá verificar que o fluido carreador pode ser qualquer fluido carreador conhecido na técnica e utilizado na recuperação de fluidos de hidrocarboneto das formações subterrâneas.

Além disso, o uso de micropartículas poliméricas
25 que têm reticuladores hidroliticamente lábeis de éster silílico ou o éster silílico oferece vários benefícios em relação à atividade ou comportamento das micropartículas. Por exemplo, nas realizações em que os reticuladores hidroliticamente lábeis de éster silílico ou o éster silílico
30 compreendem reticuladores de éter de divinil silil contendo vários comprimentos e estruturas de alquila, os reticuladores permitem um maior controle da taxa de hidrólise dos reticuladores e, portanto, um maior controle da expansão das

micropartículas poliméricas dentro da formação subterrânea. De maneira similar, as micropartículas poliméricas que têm reticuladores de éster silílico de divinila também podem alterar as propriedades adesivas das micropartículas com relação à formação subterrânea. Sendo assim, as micropartículas poliméricas podem experimentar uma reação química quando colocadas em contato com a formação subterrânea tal que a carga das micropartículas permite que as micropartículas sejam aderidas à formação subterrânea por meio de forças moleculares.

Em uma realização, a composição inclui micropartículas de polímero reticulado anfotérico, catiônico ou aniônico contendo betaína ou um par de íons.

Em uma realização, a composição se apresenta sob a forma de uma emulsão ou de uma suspensão aquosa.

Em uma realização, pelo menos uma das micropartículas poliméricas reticuladas é aniônica. A micropartícula polimérica aniônica pode ser preparada por meio da polimerização de radical livre 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. O monômero não-iônico pode ser a acrilamida e o monômero aniônico pode ser o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico.

Em uma realização, pelo menos uma das micropartículas poliméricas reticuladas é catiônica. As micropartículas poliméricas catiônicas podem ser preparadas pela polimerização de radical livre de monômeros não-iônicos com monômeros catiônicos. Em uma realização, o monômero catiônico pode ser o cloreto de dialildimetil amônio (DADMAC).

Em uma realização, o reticulador não-lábil é a metileno bisacrilamida.

O diâmetro das micropartículas poliméricas expandidas pode ser maior que um décimo do raio de garganta de poro de controle dos poros de rocha na formação subterrânea. Alternativamente, o diâmetro das micropartículas poliméricas expandidas pode ser maior do que um quarto do raio de garganta de poro de controle dos poros de rocha na formação subterrânea.

A capacidade dos reticuladores de éster silílico ou o éter silílico de hidrólise na presença de água também é importante porque o éster silílico ou o éter silílico hidrolizado irá produzir géis estruturados que auxiliam no aperfeiçoamento da recuperação de fluidos de hidrocarboneto das formações subterrâneas. Os monômeros expandidos que formam o gel estruturado são projetados para terem características físicas e distribuição de tamanho de partícula como, por exemplo, a reologia da dispersão ou solução de monômero expandido, permitindo que os monômeros expandidos impeçam o fluxo dos fluidos que são injetados na formação subterrânea. Por exemplo, os monômeros expandidos permitem uma capacidade de umedecimento aperfeiçoada da superfície da formação subterrânea e, dessa forma, permitem uma propagação aperfeiçoada nos poros da formação. Através da penetração mais profunda na formação, os monômeros expandidos são capazes de bloquear trajetórias de fluido preferenciais a fim de desviar um fluido embutido em zonas do reservatório que não foram varridas em sua totalidade. Dessa forma, a aplicação de polímero das micropartículas poliméricas é capaz de proporcionar uma recuperação aperfeiçoada dos fluidos de hidrocarboneto das formações subterrâneas.

Em conformidade, em outro aspecto da presente descrição, são apresentados os métodos de uso das composições descritas acima. Os métodos se referem à recuperação incrementada de fluidos de hidrocarboneto a partir de uma

formação subterrânea, os quais compreendem a injeção, na formação subterrânea, de uma ou mais das composições anteriormente descritas na presente invenção, bem como variações e/ou combinações dos mesmos.

5 Em uma realização, a composição é adicionada à água para injeção como parte de um processo secundário ou terciário para a recuperação de fluidos de hidrocarboneto da formação subterrânea. A água para injeção pode ser adicionada à formação subterrânea com uma temperatura inferior à
10 temperatura da formação subterrânea. A água para injeção também pode ser adicionada diretamente a um poço de produção.

 A composição pode ser adicionada à água para injeção em qualquer quantidade, à base dos ativos de polímero, eficazes para aperfeiçoar a recuperação de fluidos de hidrocarboneto da formação. Por exemplo, em uma
15 realização, aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 10.000 ppm da composição, à base de ativos de polímero, são adicionadas à formação subterrânea. Em outra realização, aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 1.500 ppm da
20 composição, à base de ativos de polímero, são adicionada à formação subterrânea. Em ainda outra realização, aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 1.000 ppm da composição, à base de ativos de polímero, são adicionadas à formação subterrânea.

25 Em uma realização, a composição é utilizada em um projeto de recuperação terciário de água e de dióxido de carbono.

 Em uma realização, a composição é utilizada em um processo de recuperação de óleo terciário, em que um
30 componente do mesmo constitui injeção de água.

 Em uma realização, a formação subterrânea é um reservatório de hidrocarboneto de arenito ou carbonato.

 O que foi mencionado anteriormente pode ser mais

bem compreendido através da referência aos exemplos a seguir, que são apresentados com propósitos de ilustração, e não se prestam a limitar o âmbito da presente descrição.

EXEMPLO 1

TESTE DE PACOTE DE AREIA

5 Este exemplo demonstra que as micropartículas poliméricas da presente invenção podem ser propagadas com uma conformação restringida pelas reticulações reversíveis embutidas e irão se expandir em tamanho quando se quebrarem, para resultar em uma partícula de tamanho adequado para
10 produzir um efeito substancial.

No teste de pacote de areia, um pacote de areia de 40 pés de comprimento de 0,25 polegadas de diâmetro interno, produzido a partir de uma tubulação de aço inoxidável 316
15 desengordurada e limpa, é construído em oito seções, ajustado com transdutores de pressão, coberto com gás dióxido de carbono e, então, colocado em um forno e coberto com água para injeção sintética do campo de petróleo.

Uma dispersão de uma micropartícula polimérica representativa é preparada na água de injeção sintética e é
20 injetada no pacote para preencher o volume de poro. As quedas de pressão ao longo das seções do tubo são monitoradas quanto aos sinais de alteração de conformação da partícula polimérica, ao passo que as reticulações reversíveis são
25 hidrolisadas. A "abertura de ativação" das partículas de polímero é observada como um aumento excessivo na queda de pressão. O teste de pacote de areia é descrito em detalhe no documento WO 01/96707.

Os dados das micropartículas de polímero
30 representativas mostram que as partículas são capazes de mover-se através das primeiras duas seções do pacote de areia sem alterar o RRF das seções. Entretanto, as partículas na última seção, depois de acumular uma quantidade suficiente de

tempo de permanência, se expandiram e proporcionaram um valor mais alto de RRF. O valor de RRF mais alto é mantido após o fluido de injeção ser alterado da dispersão de polímero para salmoura.

5 Este experimento demonstra claramente dois aspectos da invenção, que são:

1. As micropartículas poliméricas com uma conformação constrita pelas reticulações reversíveis embutidas podem ser propagar através de um meio poroso.

10 2. As micropartículas se expandirão em tamanho quando houver o rompimento das reticulações, para resultar em uma partícula de tamanho adequado para produzir um efeito substancial, mesmo em um meio poroso de alta permeabilidade.

EXEMPLO 2

15 ATIVAÇÃO POR CALOR DAS MICROPARTÍCULAS POLIMÉRICAS

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

20 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 pode ser realizada através de agitação vigorosa ou com o uso de um homogeneizador. Para evitar a degradação oxidante das partículas em expansão durante o monitoramento, 1.000 ppm de tiosulfato de sódio são adicionadas à mistura

30 como um sequestrante de oxigênio.

As garrafas são colocadas em um forno com temperatura constante para envelhecer. Em seguida, em um tempo predeterminado, uma garrafa é removida do forno e

resfriada até 75°F (23,8°C). A viscosidade é medida a uma temperatura de 75°F com o uso de um fuso Brookfield LV nº 1 a 60 rpm (taxa de cisalhamento de 13,2 s⁻¹).

A ativação por calor das micropartículas poliméricas pode ser demonstrada através do monitoramento da alteração de viscosidade das dispersões aquosas das partículas envelhecidas em diferentes temperaturas.

Deveser compreendido que várias alterações e modificações nas realizações preferenciais aqui descritas serão aparentes aos elementos versados na técnica. Essas alterações e modificações podem ser feitas sem que se desvie do caráter e âmbito do presente assunto, e sem diminuir as suas vantagens previstas. Portanto, pretende-se que essas alterações e modificações sejam cobertas pelas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO, caracterizada pelo fato de compreender micropartículas poliméricas expansíveis altamente reticuladas que têm diâmetros de partículas de tamanho médio de volume não-expandido de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5.000 micra, e um teor de um agente de reticulação de aproximadamente 0 a aproximadamente 300 ppm dos agentes de reticulação não-lábeis, e de aproximadamente 100 a aproximadamente 200.000 ppm dos agentes de reticulação lábeis, sendo que os ditos agentes de reticulação lábeis compreendem um ou mais reticuladores hidroliticamente lábeis de éster silílico ou o éter silílico.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os ditos reticuladores hidroliticamente lábeis têm uma fórmula $R_1R_2R_3Si[OSiR_4R_5]_nR_6$ em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 e R_6 são selecionados independentemente de vinila, vinilóxi, alióxi, acrilóxi, metacrilóxi, alila, alquila, arila, alcóxi, arilalquila e $-OC(O)R_6$ em que n varia entre 0-100, desde que os ditos reticuladores compreendam pelo menos dois grupos vinila, vinilóxi, alióxi, acrilóxi, metacrilóxi ou alila, ou uma mistura dos mesmos.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o diâmetro de partículas de tamanho médio de volume não-expandido é de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 micra.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o diâmetro de partículas de tamanho médio de volume não-expandido é de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 micron.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender micropartículas de polímero reticulado anfotérico, catiônico, aniônico contendo betaina ou um par de íons.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que R1, R2, R4 e R5 são alquila e R3 e R6 são independentemente selecionados de $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ e $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

5 7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição está sob a forma de uma emulsão ou suspensão aquosa.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que a micropartícula polimérica
10 reticulada é aniônica.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a micropartícula polimérica aniônica é preparada através da polimerização de radical livre de aproximadamente 95 a aproximadamente 10 por cento de
15 mole de monômeros não-iônicos e de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 mols por cento de monômeros aniônicos.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que o monômero não-iônico é a acrilamida.

20 11. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o monômero aniônico é o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico.

12. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o reticulador não-lábil é
25 metileno bisacrilamida.

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente um ou mais reticuladores lábeis.

14. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1,
30 caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente uma ou mais micropartículas poliméricas expansíveis, altamente reticuladas, contendo diâmetros de partículas de tamanho médio de volume não-expandido de aproximadamente 0,05 a

aproximadamente 5.000 micra, e um teor do agente de
reticulação de aproximadamente 0 a aproximadamente 300 ppm de
um agente de reticulação não-lábil e de aproximadamente 100 a
aproximadamente 200.000 ppm de um agente de reticulação
5 lábil.

15. MÉTODO PARA INCREMENTAR A RECUPERAÇÃO DE
FLUIDOS DE HIDROCARBONETO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA,
caracterizado pelo fato de compreender a injeção, na formação
subterrânea, de uma composição que compreende micropartículas
10 poliméricas expansíveis altamente reticuladas, que
compreendem reticuladores hidroliticamente lábeis de éter
silílico e éster silílico, tal como definido na reivindicação
1, em que as micropartículas têm um diâmetro menor do que os
poros da formação subterrânea, e em que os reticuladores
15 hidroliticamente lábeis se rompem sob as condições de
temperatura e de pH na formação subterrânea para formar as
micropartículas expandidas.

16. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 15,
caracterizado pelo fato de que de aproximadamente 100 ppm a
20 aproximadamente 10.000 ppm da composição, com base em ativos
de polímero, são injetadas na formação subterrânea.

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

18. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 15,
caracterizada pelo fato de que a composição é utilizada em um
protejo terciário de recuperação de dióxido de carbono e
30 água.

19. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 15,
caracterizado pelo fato de que a composição é utilizada em um
processo terciário de recuperação de óleo, sendo que um

componente do mesmo constitui a injeção de água.

20. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que a formação subterrânea é um reservatório de hidrocarboneto de arenito ou carbonato.

RESUMOCOMPOSIÇÃO E MÉTODO PARA INCREMENTAR A RECUPERAÇÃO
DE FLUIDOS DE HIDROCARBONETO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA

Trata-se de composições e métodos que podem ser
5 utilizados para a recuperação intensificada de óleo, para
modificar a permeabilidade das formações subterrâneas e para
aumentar a taxa de mobilização e/ou recuperação de fluidos de
hidrocarboneto presentes nas formações. As composições podem
10 incluir, por exemplo, micropartículas poliméricas reticuladas
expansíveis que têm um diâmetro de partículas de tamanho
médio de volume não-expandido de aproximadamente 0,05 a
aproximadamente 5.000 micra, e um teor do agente de
reticulação de aproximadamente 100 a aproximadamente 200.000
ppm de reticuladores hidroliticamente lábeis de éster
15 silílico ou éter silílico, e de 0 a aproximadamente 300 ppm
de reticuladores não-lábeis.