

PETITORIO


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



02 113088 OK

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 02113088 00000000

Folios: 78

Fecha (AMD): 2002-12-13 12:06:53

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE:

Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I.



Capítulo II.

②

SOLICITANTE
(71)Nombre: ONDEO NALCO ENERGY
SERVICES, LP.Dirección: 7701 Highway 90-A sugar
Land, TX 77478 Estados Unidos de América.
Nacionalidad o Domicilio: Sugar Land,
Estado de Texas, Estados Unidos de América

Lugar de Constitución:

Teléfono: 3284270 Fax: 8069701

E-mail: jllcco@lloredacamacho.com

IDENTIFICACIONC.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Número _____

③

REPRESENTANTE
APODERADO

Nombre: JOSE ANTONIO LLOREDA

Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5o.

Teléfono: 3284270 Fax: 8069701

E-mail: jllcco@lloredacamacho.com

C.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual _____

Número 17.159.881 TP 10.784

④

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: CHANG, Kin-Tai; FRAMPTON, Harry; MORGAN, James, C.

Dirección: 1128 Misty Lake Drive, Sugar Land, TX 77478; Rydal Mount, Bli Lane, Wookdale,
West Yorkshire HD7 1XY; Horseshoe Cottage, 80 Potley Hill Road, Yatalay,
Hampshire GU48 8AG.

Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA Y REINO UNIDO

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US01/16773

Fecha: Mayo 23, 2001

Publicación Internacional No. WO 01/98707 A1

Fecha: Diciembre 20, 2001

⑥

Título (54) "COMPOSICION Y METODO PARA RECUPERAR FLUIDOS DE HIDROCARBURO A
PARTIR DE UN DEPOSITO SUBTERRANEO"

⑦

Clasificación Internacional (51) E21B 33/13

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐

US

Junio 14, 2000

09/593,197

⑨

Comprobante de Pago No. 02-77,584 **Fecha:** Noviembre 20, 2002

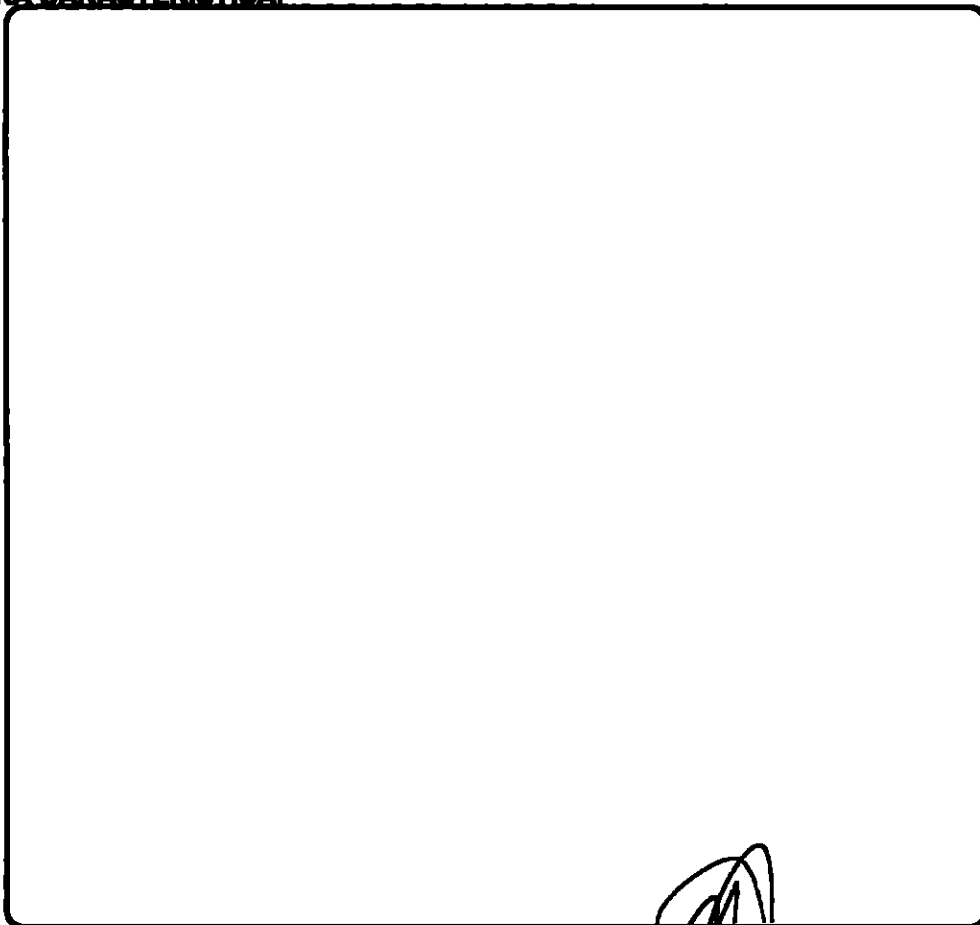
ANEXOS

10

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Documento de Representación Legal.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones)
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de accaso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ Arte Final 12X12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Informe Búsqueda Internacional con su traducción, Publicación con su traducción, Documento de cambio de nombre y Anexo Explicativo de Modificaciones.

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente:

NOMBRE: JOSÉ ANTONIO LLOREDA

FIRMA: C/C 171159/68 B/L T/P 10784



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 02113088 00000000

Folios: 78

Fecha (AMB): 2002-12-13 12:06:33

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

HIT : 000176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 02 - 77,584
FECHA : NOVIEMBRE 20 DE 2002

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	3139944	20/11/2002	8,038,400.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50003-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	378,000.00
	TOTAL :	\$ 378,000.00

SON: TRESCIENTOS SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

Rekrados
Folio 3 : extract de Abkasin
Folio 1 : Target de nter
Folio 5 : Target Amata
Pim

3 6

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

(PCT Artículo 18 y Reglas 43 y 44)

Registro de referencia del solicitante o agente 593,197	PARA FUTURAS ACCIONES ver Notificación o Transmisión del Reporte de Búsqueda Internacional (Forma PCT/ISA/220) así como, donde aplique, el ítem 5 a continuación.	
Solicitud internacional No. PCT/US01/16773	Fecha de registro internacional (día/mes/año) Mayo 23, 2001	Fecha de Prioridad (Primera) (día/mes/año) Junio 14, 2000
Solicitante NALCO/EXXON ENERGY CHEMICALS, L.P.		

Este Reporte de Búsqueda Internacional ha sido preparado por esta Autoridad de Búsqueda Internacional y es transmitido al solicitante Según el Artículo 18. Una copia será transmitida a la Oficina Internacional.

Este Reporte de Búsqueda Internacional consta de un total de 2 hojas.

☒ También está acompañado de una copia de cada documento técnico anterior citado en este reporte.

1. Bases del reporte

a. Respecto al lenguaje, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la solicitud internacional en el lenguaje en el cual se presentó, a menos que se indique de otro modo en este ítem.

☐ la búsqueda internacional se llevó a cabo según la traducción de la solicitud internacional proporcionada a esta Autoridad (Regla 23.1(b)).

b. Respecto a una secuencia de ácido nucleótico y/o amino revelado en la solicitud internacional, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la lista de la secuencia:

☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.

☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que el listado de secuencias escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de la secuencia escrita.

2. ☐ Ciertas reivindicaciones no pudieron localizarse (Ver Casilla I).

3. ☐ Falta unidad de invención (ver Casilla II).

4. Respecto al título,

☒ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☐ Esta Autoridad ha establecido que el texto se lee así:

5. Respecto al resumen,

☒ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☐ Esta Autoridad ha establecido el texto de acuerdo con la Norma 38.2(b), según aparece en el Recuadro III. El solicitante puede, un mes después de la fecha de haber enviado por correo este reporte de búsqueda internacional, presentar comentarios a esta Autoridad.

6. La figura de los dibujos que se publicará con el resumen es la Figura No.

☐ como lo sugirió el solicitante.

☐ porque el solicitante no sugirió una figura.

☐ porque esta figura caracteriza mejor a la invención.

☐ Ninguna de las figuras.

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/US01/16773

A. CLASIFICACION DE MATERIA

IPC(7) : E21B 33/13

US CL : 166/295

Según la Clasificación de Patentes Internacional (CPI) o según la clasificación nacional y la CPI

B. CAMPOS BUSCADOS

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de símbolos de clasificación)

U.S. : 166/270, 272.4-272.6, 275,294, 295, 403

Documentación buscada fuera de documentación mínima hasta donde dichos documentos se incluyan en los campos buscados

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea práctico, buscar términos usados)

EAST: polymer\$2 with particle\$1 with crosslink\$3, and (expan\$4 or swell\$4), and (ppm and micron\$1)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
X	US 5,171,808 A (RYLES y col.) Diciembre 15, 1992 (15.12.1992), ver el documento completo especialmente columnas 2, 4, y 7.	1-12
X	US 5,701,955 A (FRAMPTON) Diciembre 30, 1997 (30.12.1997), ver el documento completo especialmente columnas 3, 5-8, y 10.	1-21,23-31

☐ En el recuadro C se enumeran más documentos.

☐ En el anexo se enumeran miembros de la familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

'A' documento que define el estado general de la técnica el cual no se considera de relevancia particular

'E' documento anterior pero publicado en o después de la fecha de presentación internacional

'L' documento que puede arrojar dudas sobre reivindicaciones de prioridad o que se cita para establecer la fecha de publicación de otra citación u otra razón especial (según se especifica)

'O' documento que se refiere a una revelación oral, uso, exhibición u otros medios

'T' documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después de la fecha de prioridad reivindicada

'T' documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o fecha de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud pero citado para entender el principio o teoría que sustenta la invención

'X' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se toma solo

'Y' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se combina con uno o más documentos, siendo dicha combinación obvia para una persona experta en la técnica

'Z' documento miembro de la misma familia de patentes

Fecha de la terminación real de la búsqueda internacional

Julio 17, 2001

Fecha de envío por correo del reporte de búsqueda internacional

Enero 11, 2002

Nombre y dirección de correo de ISA/US
Commissioner of Patent and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231
Facsimile No. (703) 305-3230

Funcionario autorizado
ZAKIYA WALKER
Tel. No. (703) 305-0302

PATENT COOPERATION TREATY

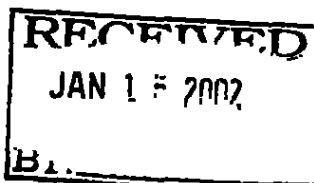
From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To: TIMOTHY J. KEEFER
WILDMAN, HAROLD, ALLEN & DIXON
888 WEST WACKER DRIVE
CHICAGO, IL 60606

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)



Date of Mailing
(day/month/year) **11 JAN 2002**

Applicant's or agent's file reference
598,197

FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below

International application No.
PCT/US01/16778

International filing date
(day/month/year)
25 MAY 2001

Applicant
NALCO/EXXON ENERGY CHEMICALS, L.P.

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report has been established and is transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

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

When? The time limit for filing such amendments is normally 3 months from the date of transmittal of the international search report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO
84, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
Facsimile No.: (+1-22) 740.14.85

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

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

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

☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.

☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Further action(s): The applicant is reminded of the following:

Shortly after 18 months from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in rules 80 bis 1 and 80 bis 3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

Within 19 months from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later).

Within 20 months from the priority date, the applicant must perform the prescribed acts for entry into the national phase before all designated Offices which have not been elected in the demand or in a later election within 19 months from the priority date or could not be elected because they are not bound by Chapter II.

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box POT
Washington, D.C. 20531

Facsimile No. (703) 305-3330

Authorized officer
ZAKIYA WALKER

Telephone No. (703) 305-0308

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 593,197	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/280) as well as, where applicable, item 8 below.	
International application No. PCT/US01/16773	International filing date (day/month/year) 23 MAY 2001	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 14 JUNE 2000
Applicant NALCO/EXXON ENERGY CHEMICALS, L.P.		

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

This international search report consists of a total of 2 sheets.

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

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 29.1(b)).

b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I).

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box II).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 36.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____

☐ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

☐ None of the figures.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : E31B 33/13

US CL : 102/295

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 100/270,272.4-272.9,275,294,295,403

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EAST: polymer\$ with particle\$1 with crosslink\$, and (expand\$ or swell\$), and (ppm and micron\$1)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,171,808 A (RYLES et al.) 15 December 1992 (15.12.1992), see entire document, especially cols. 2, 4, and 7.	1-12
X	US 5,701,955 A (FRAMPTON) 30 December 1997 (30.12.1997), see entire document, especially cols. 3, 5-8, and 10.	1-21,23-31



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but aimed to understand the principle or theory underlying the invention
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* "F" earlier document published on or after the international filing date	* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* "G" document member of the same patent family
* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

17 JULY 2001

Date of mailing of the international search report

11 JAN 2002

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20531

Facsimile No. (703) 805-8860

Authorized officer:

ZAKIYA WALKER

Telephone No. (703) 805-0808

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación

Diciembre 20 de 2001 (20.12.2001) ✓

PCT

(10) Número de Publicación Internacional

WO 01/96707 A1 ✓

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: E21B 33/13 ✓

(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/US01/16773 ✓

(22) Fecha de Registro Internacional: Mayo 23 de 2001 (23.05.2001) ✓

(25) Idioma de registro: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

(30) Información de Prioridad:

09/593,197 Junio 14 de 2000 (14.06.2000) US ✓

(71) Solicitante: NALCO/EXXON ENERGY CHEMICALS, L.P. (-
/US); 7701 Highway 90-A, Sugar Land, TX 77478 (US).

(72) Inventores: CHANG, Kin-Tai; 1126 Misty Lake Drive, Sugar Land,
TX 77478 (US). FRAMPTON, Harry; Rydal Mount, Bill Lane, Wooldale,
West Yorkshire HD7 1XY (GB). MORGAN, James, C.; Horseshoe Cottage,
80 Potley Hill Road, Yateley, Hampshire GU46 6AG (GB). ✓

(74) Agente: KEEFER, Timothy, J.; Wildman Harrold, Allen & Dixon,
225 West Wacker Drive, Chicago, IL 60606 (US).

(81) Estados Designados (nacionales): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Estados Designados (regionales): Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), patente Eurasiática (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM) Patente Europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- con reporte de búsqueda internacional

(88) Fecha de publicación del reporte de búsqueda internacional
revisado: Abril 4 de 2002

(15) Información acerca de la Corrección:
Ver la Gaceta PCT No. 14/2002, Sección II

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, refiérase a
"Las Notas Guías sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen
al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.

(54) Título:

"COMPOSICION Y METODO PARA RECUPERAR FLUIDOS DE HIDROCARBURO A PARTIR DE UN
DEPOSITO SUBTERRANEO"

(57) Resumen:

Esta invención está dirigida a una composición que comprende micropartículas poliméricas reticuladas, expandibles, que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 10 micrómetros y un contenido de agente de reticulación de aproximadamente 9,000 a aproximadamente 200,000 ppm de reticuladores lábiles, y de 0 a aproximadamente 300 ppm de reticuladores no lábiles, y al uso de la composición para modificar la permeabilidad de formaciones subterráneas e incrementar la movilización y/o la velocidad de recuperación de los fluidos hidrocarburo presentes en las formaciones.

REVISED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 December 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/96707 A1

(51) International Patent Classification⁷: E21B 33/13

(21) International Application Number: PCT/US01/16773

(22) International Filing Date: 23 May 2001 (23.05.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/593,197 14 June 2000 (14.06.2000) US

(71) Applicant: NALCO/EXXON ENERGY CHEMICALS,
L.P. [—/US]; 7701 Highway 90-A, Sugar Land, TX 77478
(US).

(72) Inventors: CHANG, Kin-Tai; 1126 Misty Lake Drive,
Sugar Land, TX 77478 (US). FRAMPTON, Harry, Ry-
dal Mount, Bill Lane, Wockdale, West Yorkshire HD7 1XY
(GB). MORGAN, James, C.; Horseshoe Cottage, 80 Pot-
ley Hill Road, Yateley, Hampshire GU46 6AG (GB).

(74) Agent: KEEFER, Timothy, J.; Wildman, Harrold, Allen
& Dixon, 225 West Wacker Drive, Chicago, IL 60606 (US).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LE,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

(88) Date of publication of the revised international search
report: 4 April 2002

(15) Information about Correction:
see PCT Gazette No. 14/2002 of 4 April 2002, Section II

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

RECEIVED
APR 17 2002
BY:

(54) Title: COMPOSITION AND METHOD FOR RECOVERING HYDROCARBON FLUIDS FROM A SUBTERRANEAN RESERVOIR

(57) Abstract: This invention is directed to a composition comprising expandable cross linked polymeric microparticles having an unexpanded volume average particle size diameter of from about 0.05 to about 10 microns and a cross linking agent content of from about 9,000 to about 200,000 ppm of labile cross linkers and from 0 to about 300 ppm of non-labile cross linkers and to the use of the composition for modifying the permeability of subterranean formations and increasing the mobilization and/or recovery rate of hydrocarbon fluids present in the formations.

WO 01/96707 A1

13
10

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Registro de referencia del solicitante o agente 593,197	PARA FUTURAS ACCIONES Ver Notificación o Transmisión del Reporte de Examen Preliminar Internacional (Formato PCT/IPEA/416)	
Solicitud Internacional No. PCT/US01/16773	Fecha de registro internacional (día/mes/año) Mayo 23, 2001 (23.05.2001)	Fecha de prioridad (día/mes/año) Junio 14, 2000 (14.06.2000)
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC 7 IPC(7): E21B 33/13 y US CL.: 166/270,275,295		
Solicitante NALCO/EXXON ENERGY CHEMICALS, L.P.		

1. Este reporte de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional y se transmite al solicitante de conformidad con el Artículo 36.

2. Este REPORTE consta de un total de 3 páginas, incluyendo la carátula.

☐ Este reporte también está acompañado de ANEXOS, es decir, páginas de descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido modificados y son la base de este informe y/o páginas que contienen rectificaciones hechas ante esta Autoridad (ver Regla 70.16 y la Sección 607 de las Instrucciones Administrativas de conformidad con el PCT).

Estos anexos constan de un total de 0 páginas.

3. Este informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems:

I ☒ Bases del Reporte

II ☐ Prioridad

III ☐ No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial.

IV ☐ Falta de unidad de invención

V ☒ Afirmación razonada de conformidad con el Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación.

VI ☐ Ciertos documentos citados

VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional

VIII ☐ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional

Fecha de presentación de la demanda Enero 11, 2002 (11.01.2002)	Fecha de terminación de este reporte Junio 19, 2002 (19.06.2002)
Nombre y dirección de la autoridad internacional de examen preliminar /US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230	Funcionario autorizado David Bagnell Teléfono No. (703)308-2168

REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

I. Bases del Reporte

1. Respecto a los elementos de la solicitud internacional:*

- ☒ la solicitud internacional según se presentó originalmente
- ☒ la descripción:
páginas 1-33 , según se presentaron originalmente
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de
- ☒ las reivindicaciones:
páginas 34-37 , según se presentaron originalmente
Páginas NINGUNA , según se enmendaron (junto con cualquier declaración) de conformidad con el artículo 19
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de
- ☐ los dibujos:
páginas NINGUNA , según se presentaron originalmente
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de
- ☐ la secuencia que enumera parte de la especificación:
páginas NINGUNA , según se presentaron originalmente
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de

2. Respecto al idioma, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma en el cual la solicitud internacional fue presentada, a menos que se indique lo contrario bajo este ítem.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma el cual es:

- ☐ el idioma de una traducción suministrada para una búsqueda internacional (según la Regla 23.1 (b)).
- ☐ el idioma de una publicación de la solicitud internacional (según la Regla 48.3 (b)).
- ☐ el idioma de la traducción suministrada para el examen preliminar internacional (según las Reglas 55.2 y/o 55.3).

3. Respecto al nucleótido y/o secuencia amino ácida revelado en la solicitud internacional, se llevó a cabo el examen preliminar internacional según el listado de secuencia:

- ☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.
- ☐ registrado junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.
- ☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.
- ☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.
- ☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual el listado de secuencia escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.
- ☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual la información presentada en forma legible por computador es idéntica al listado de secuencia escrita.

4. ☒ Las enmiendas han resultado en la cancelación de:

- ☒ la descripción, páginas -NINGUNA-
- ☒ las reivindicaciones, Nos. -NINGUNA-
- ☒ los dibujos, páginas/fig -NINGUNA-

5. ☐ Este reporte ha sido establecido como si (algunas) las enmiendas no se hubiesen hecho, ya que se ha considerado que van más allá de la revelación según se registró, como se indicó en Casilla Suplementaria (Regla 70.2 (c)).**

* Las páginas de remplazo que se han proporcionado a la Oficina que recibe en respuesta a una invitación según el Artículo

14 a las que se hace referencia en este reporte como "presentadas originalmente" y se anexan a este reporte ya que no contienen enmiendas (Regla 70.16 y 70.17).

** Cualquier página de remplazo que contenga dichas enmiendas debe hacerse referencia bajo el ítem I y anexarse a este reporte.

15
12

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL		Solicitud internacional No. PCT/US01/16773	
V. Afirmación razonada bajo la Regla 66.2(a)(II) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que sustentan dicha afirmación			
1. Afirmación			
Novedad (N)	Reivindicaciones	<u>1-31</u>	SI
	Reivindicaciones	<u>NINGUNA</u>	NO
Nivel inventivo (IS)	Reivindicaciones	<u>1-31</u>	SI
	Reivindicaciones	<u>NINGUNA</u>	NO
Aplicabilidad industrial (IA)	Reivindicaciones	<u>1-31</u>	SI
	Reivindicaciones	<u>NINGUNA</u>	NO
2. CITAS Y EXPLICACIONES			
Las reivindicaciones 1-31 cumplen los criterios expuestos en el Artículo 33 (2)-(4), debido a que el estado de la técnica anterior no enseña o sugiere totalmente una composición polimérica que tenga micropartículas expandibles y una cantidad sustancialmente alta de agentes de reticulación lábiles junto con una baja cantidad de agentes de reticulación no lábiles Ryles y col revelan una composición que tiene micropartículas poliméricas reticuladas expandibles. Sin embargo, los agentes de reticulación no son divididos de forma explícita en reticuladores lábiles y no lábiles. Aunque existen algunos agentes de reticulación lábiles (polietilenglicol) y no lábiles (MBA), la referencia sugiere la incorporación de una cantidad sustancialmente más alta de los no lábiles, lo cual se aleja de lo enseñado por la invención reivindicada. Frampton revela una composición que contiene una baja cantidad de agentes de reticulación (100-1,000 ppm), y no diferencia entre los lábiles y los no lábiles. Aunque existen algunos agentes de reticulación lábiles (compuestos de dialilo) y no lábiles (MBA), la referencia sugiere únicamente un máximo de 1,000 ppm de agente de reticulación, lo cual cae por debajo del rango de 9,000-200,000 ppm de la invención reivindicada. ----- NUEVAS CITAS -----			

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/US01/16773

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. STATEMENT

Novelty (N)

Claims 1-31

YES

Claims NONE

NO

Inventive Step (IS)

Claims 1-31

YES

Claims NONE

NO

Industrial Applicability (IA)

Claims 1-31

YES

Claims NONE

NO

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITYONDEO NALCO
ENERGY SERVICES

PCT

To:

TIMOTHY J. KEEFER
WILDMAN, HARROLD, ALLEN & DIXON
225 WEST WACKER DRIVE
CHICAGO IL 60606

RECEIVED

MAR 20 2002

NOTIFICATION OF RECEIPT
OF DEMAND BY COMPETENT INTERNATIONAL
PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY(PCT Rule 59.3(e) and 61.1(b), first sentence
and Administrative Instructions, Section 601(a))Date of mailing
(day/month/year) 11 MAR 2002

Applicant's or agent's file reference

593,197

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US01/16773

International filing date (day/month/year)

23 MAY 01

Priority date (day/month/year)

14 JUN 00

Applicant

NALCO/EXXON ENERGY CHEMICALS, L.P.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority considers the following date as the date of receipt of the demand for international preliminary examination of the international application:

11 JAN 2002

2. That date of receipt is:

- ☒ the actual date of receipt of the demand by this Authority (Rule 61.1(b)).
- ☐ the actual date of receipt of the demand on behalf of this Authority (Rule 59.3(e)).
- ☐ the date on which this Authority has, in response to the invitation to correct defects in the demand (Form PCT/IPEA/404), received the required corrections.

3. ☐ **ATTENTION:** That date of receipt is AFTER the expiration of 19 months from the priority date. Consequently, the election(s) made in the demand does (do) not have the effect of postponing the entry into the national phase until 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)). Therefore, the acts for entry into the national phase must be performed within 20 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 22). For details, see the PCT Applicant's Guide, Volume II.

- ☐ (If applicable) This notification confirms the information given by telephone, facsimile transmission or in person on:

4. Only where paragraph 3 applies, a copy of this notification has been sent to the International Bureau.

Name and mailing address of the IPEA/US
Assistant Commissioner for Patents
Box PCT
Washington, D.C. 20231
Facsimile No.

Attn: IPEA/US

Authorized officer

Jamie Holmes
Internat'l Appl Processing Clk
Telephone No. 5-3564

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

KEEFER, Timothy, J.
Wildman, Harrold, Allen & Dixon
225 West Wacker Drive
Chicago, IL 60606
ETATS-UNIS D'AMERIQUERECEIVED
AUG 06 2002

BY:

Date of mailing (day/month/year)

22 July 2002 (22.07.02)

Applicant's or agent's file reference

593,197

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US01/16773

International filing date (day/month/year)

23 May 2001 (23.05.01)

1. The following indications appeared on record concerning:



the applicant



the inventor



the agent



the common representative

Name and Address

NALCO/EXXON ENERGY CHEMICALS, L.P.
7701 Highway 90-A
Sugar Land, TX 77478
United States of America

State of Nationality

**

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:



the person



the name



the address



the nationality



the residence

Name and Address

ONDEO NALCO ENERGY SERVICES, L.P.
7701 Highway 90-A
Sugar Land, TX 77478
United States of America

State of Nationality

**

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:



the receiving Office



the International Searching Authority



the International Preliminary Examining Authority



the designated Offices concerned



the elected Offices concerned



other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

A. ZOLTANSKI (Fax : 338 89 75)

Telephone No.: (41-22) 338.83.35

ANEXO EXPLICATIVO DE MODIFICACIONES A LAS REIVINDICACIONES

En ejercicio del derecho conferido por el Artículo 28 numeral 1 del Tratado de Cooperación en materia de Patentes PCT, atentamente me permito informar a ese Despacho que el capítulo reivindicatorio tal como fue presentado originalmente en Fase Internacional ha sido modificado.

Las modificaciones realizadas se encuentran plenamente sustentadas en la descripción de la presente invención y en este sentido, no configuran una ampliación del invento o de la divulgación contenida en la solicitud presentada.

COMPOSICIÓN Y MÉTODO PARA RECUPERAR FLUIDOS DE HIDROCARBURO A
PARTIR DE UN DEPOSITO SUBTERRÁNEO

RESUMEN- OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Esta invención está dirigida a una composición que comprende micropartículas poliméricas reticuladas, expandibles, que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 10 micrómetros y un contenido de agente de reticulación de aproximadamente 9,000 a aproximadamente 200,000 ppm de reticuladores lábiles, y de 0 a aproximadamente 300 ppm de reticuladores no lábiles, y al uso de la composición para modificar la permeabilidad de formaciones subterráneas e incrementar la movilización y/o la velocidad de recuperación de los fluidos hidrocarburo presentes en las formaciones.

COMPOSICIÓN Y MÉTODO PARA RECUPERAR FLUIDOS DE HIDROCARBURO A PARTIR DE UN DEPOSITO SUBTERRÁNEO

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona composiciones y métodos para la recuperación de fluidos de hidrocarburo desde un depósito subterráneo. Más particularmente, esta invención se refiere a las composiciones de micropartículas poliméricas reticuladas, expandibles, que modifican la permeabilidad de formaciones subterráneas e incrementan la movilización y/o la velocidad de recuperación de los fluidos hidrocarburos presentes en las formaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En la primera etapa de recuperación de hidrocarburos, las fuentes de energía presentes en el depósito son permitidas para mover el petróleo, el gas, el condensado, etc., hacia el o los pozos de producción, en donde éstos pueden fluir o ser bombeados hacia las instalaciones de manejo en la superficie. Una proporción relativamente pequeña del hidrocarburo en el sitio puede ser recuperado usualmente por este medio. La solución más ampliamente utilizada al problema de mantener la energía en el depósito y asegurar que el hidrocarburo sea impulsado hacia el o los pozos de producción, es inyectar fluidos hacia los pozos adyacentes. Esto es comúnmente conocido como

recuperación secundaria.

Los fluidos normalmente utilizados son agua (tal como agua de los acuíferos, agua de río, agua de mar o agua producida), o gas (tal como gas producido, dióxido de carbono, gas de escape y otros diversos gases). Si el fluido promueve el movimiento del petróleo residual normalmente inmóvil u otro hidrocarburo, el proceso es comúnmente denominado recuperación terciaria.

Un problema muy prevalente con los proyectos recuperación secundaria y terciaria, se refiere a la heterogeneidad del estrato de roca del depósito. La movilidad del fluido inyectado es comúnmente diferente del hidrocarburo, y cuando éste es más móvil, han sido utilizados diversos procesos de control de la movilidad para hacer el barrido del depósito, y la recuperación consecuente del hidrocarburo, más eficiente. Tales procesos tienen valor limitado cuando existen zonas de alta permeabilidad, comúnmente llamadas zonas de muestreo o vetas, dentro de la roca del depósito. El fluido inyectado tiene una ruta de baja resistencia desde la inyección hacia el pozo de producción. En tales casos el fluido inyectado no barre de manera efectiva el hidrocarburo desde las zonas adyacentes de menor permeabilidad. Cuando el fluido producido es reutilizado, esto puede conducir al fluido que es reciclado a través de la zona de muestreo a expensas del poco beneficio y

del gran costo en términos de combustible y mantenimiento del sistema de bombeo.

Han sido utilizados numerosos métodos físicos y químicos para desviar los fluidos inyectados fuera de las zonas de muestreo en o cerca de los pozos de producción o inyección. Cuando el tratamiento es aplicado a un pozo de producción, éste es usualmente denominado un pozo de apagado de agua (o gas, etc.). Cuando éste es aplicado a un pozo de inyección, éste es denominado un tratamiento de control de perfil o de control de conformidad.

En casos donde la o las zonas de muestreo son aisladas de las zonas adyacentes de más baja permeabilidad, y cuando la terminación en el pozo forma una buena selladura con la barrera (tal como una capa de esquisto o "filón delgado") provocando que el aislamiento, los sellos mecánicos o los "tapones" puedan ser ajustados en el pozo para bloquear la entrada del fluido inyectado. Si el fluido entra o abandona la formación desde el fondo del pozo, puede ser utilizado también cemento para rellenar el orificio del pozo por arriba de la zona de ingreso.

Cuando se consuma el pozo se permite que el fluido inyectado entre a las zonas de muestreo y las zonas adyacentes, tal como cuando una tubería de revestimiento es rellenado con cemento contra las zonas de producción, y la labor con cemento es pobremente lograda, un estrechamiento o

restricción de cemento es frecuentemente un medio adecuado de aislamiento de la zona ya tratada por inyección de agua.

Ciertos casos no son adecuados para tales métodos, en virtud del hecho de que existe comunicación entre las capas de la roca de depósito fuera del alcance del cemento. Los ejemplos típicos de esto son cuando existen fracturas o zonas de graba o cavernas ya tratadas por inyección de agua, detrás de la tubería de revestimiento. En tales casos han sido aplicados geles químicos, capaces de moverse a través de los poros en la roca de depósito, para sellar las zonas barridas.

Cuando tales métodos fallan, las únicas alternativas restantes son producir el pozo con una velocidad de recuperación pobre, desviar la perforación del pozo lejos de la zona prematuramente barrida, o el abandono del pozo. Ocasionalmente, el pozo de producción es convertido a un inyector de fluido para incrementar la velocidad de inyección en el campo, por arriba de la velocidad neta de extracción de hidrocarburo, e incrementar la presión en el depósito. Esto puede conducir a una recuperación total mejorada, pero es notorio que el fluido inyectado entrará principalmente a la zona de muestreo en el nuevo inyector y es probable que provoque problemas similares en pozos cercanos. Todas éstas son opciones caras.

Los métodos de control de conformidad de

perforación de pozo cercano, fallan siempre cuando la zona de toma de muestra está en contacto muy difundido con las zonas adyacentes, que contienen hidrocarburos, de más baja permeabilidad. La razón para esto es que los fluidos inyectados pueden desviar el tratamiento y vuelven entrar a la zona de toma de muestra que tiene únicamente contactada una proporción muy pequeña, o incluso nada del hidrocarburo remanente. Es comúnmente conocido entre aquellos expertos en la técnica, que tales tratamientos de los pozos cercanos no tienen éxito en mejorar significativamente la recuperación en los depósitos que tienen flujo cruzado de los fluidos inyectados entre las zonas.

Han sido desarrollados unos pocos procesos con el objetivo de reducir la permeabilidad en una proporción sustancial de la zona de toma de muestra y, o a una distancia significativa desde los pozos de inyección y producción. Un ejemplo de esto es el proceso de Gel de Desviación Profunda patentado por Morgan et al. (1). Esto ha sido utilizado en el campo y sufrió de la sensibilidad a variaciones inevitables en la calidad de los reactivos que dieron como resultado pobre propagación. La mezcla gelificante es una formulación de dos componentes y se cree que ésta contribuyó a la pobre propagación del tratamiento en la formación.

El uso de micropartículas poliméricas superabsorbentes, reticuladas, hinchables, para modificar la

permeabilidad de formaciones subterráneas, es descrito en la Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,465,792 y 5,735,349. No obstante, el hinchamiento de las micropartículas superabsorbentes descritas en la presente, es inducido por los cambios del fluido portador del hidrocarburo hacia el material acuoso, o desde el agua de alta salinidad hacia el agua de baja salinidad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se han descubierto novedosas micropartículas poliméricas en las cuales la conformación de las micropartículas es constreñida por reticulaciones internas reversibles (lábilas). Las propiedades de las micropartículas, tales como la distribución y la densidad del tamaño de partícula, de la micropartícula constreñida, son diseñadas para permitir la propagación eficiente, a través de la estructura del poro de la roca de matriz del depósito de hidrocarburo, tal como piedra arenisca. En el calentamiento a la temperatura del depósito y/o a un pH predeterminado, las reticulaciones internas reversibles (lábilas) comienzan a romperse, permitiendo que la partícula se expanda mediante la absorción del fluido de inyección (normalmente agua).

La habilidad de la partícula para expandir su tamaño original (en el punto de inyección) depende únicamente de la presencia de condiciones que inducen el rompimiento del reticulador lábil. Esto no depende de la naturaleza del

fluido portador o de la salinidad del agua del depósito. Las partículas de esta invención pueden propagarse a través de la estructura porosa del depósito sin utilizar un fluido designado o fluido con salinidad más alta que el fluido del depósito.

La partícula expandida es manipulada mediante ingeniería para tener una distribución de tamaño de partícula y características físicas, por ejemplo, reología de partículas, que permite impedir el flujo del fluido inyectado en la estructura porosa. Al hacer esto, se es capaz de desviar el fluido de canal vertical hacia zonas menos completamente barridas del depósito.

La reología y el tamaño de partícula expandida de la partícula puede ser diseñada para adecuarse al depósito objetivo, por ejemplo por selección adecuada de los monómeros de cadena principal o de la proporción de comonómero del polímero, o el grado de reticulación reversible (lábil) e irreversible introducida durante la fabricación.

En consecuencia, en su modalidad principal, esta invención está dirigida a una composición que comprende micropartículas poliméricas expandibles altamente reticuladas, que tienen un diámetro del tamaño de partícula promedio, en volumen, no expandido, de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 10 micrómetros, y un contenido de agente de reticulación de aproximadamente 9,000 a aproximadamente

200,000 ppm de reticuladores lábiles y de 0 a aproximadamente 300 ppm de reticuladores no lábiles.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Definiciones de los Términos

"Micropartícula polimérica anfotérica" significa una micropartícula polimérica reticulada que contiene sustituyentes catiónicos y sustituyentes aniónicos, aunque no necesariamente en las mismas proporciones estequiométricas. Las micropartículas poliméricas anfotéricas representativas, incluyen terpolímeros de monómeros no iónicos, monómeros aniónicos y monómeros catiónicos como se definen en la presente. Las micropartículas poliméricas anfotéricas, preferidas tienen una proporción molar de monómero aniónico/monómero catiónico mayor de 1:1.

"Monómero de par iónico anfotérico" significa la sal ácido-base de monómeros básicos que contienen nitrógeno tales como acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM), 2-metacrililoiloxietildietilamina, y similares y monómeros ácidos tales como ácido acrílico y ácidos sulfónicos tales como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-metacrililoiloxietansulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirensulfónico, y similares.

"Monómero aniónico" significa un monómero como se define en la presente que posee un grupo funcional ácido y

las sales por adición de base del mismo. Los monómeros aniónicos representativos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido 2-propenoico, ácido 2-metil-2-propenoico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido sulfopropilacrílico y otras formas solubles en agua de estos y otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables, acrilamida sulfometilada, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, sales cuaternarias de ácido acrílico y ácido metacrílico, tales como acrilato de amonio y metacrilato de amonio y similares. Los monómeros aniónicos preferidos incluyen la sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, sal de sodio del ácido vinilsulfónico, y la sal de sodio del ácido estirensulfónico. La sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico es más preferida.

"Micropartícula polimérica aniónica" significa una micropartícula polimérica reticulada que contiene una carga negativa neta. Las micropartículas poliméricas aniónicas representativas incluyen copolímeros de acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, copolímeros de acrilamida y acrilato de sodio, terpolímeros de acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y acrilato de sodio, y homopolímeros del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico. Las micropartículas poliméricas aniónicas preferidas son preparadas a partir de aproximadamente 95 a aproximadamente

10 por ciento mol de monómeros no iónicos y de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 por ciento mol de monómeros aniónicos. Las micropartículas poliméricas aniónicas preferidas son preparadas de aproximadamente 95 a aproximadamente 10 por ciento mol de acrilamida y de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 por ciento mol de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

"Micropartícula polimérica que contiene betaína" significa una micropartícula polimérica reticulada, preparada mediante la polimerización de un monómero de betaína y uno o más monómeros no iónicos.

"Monómero de betaína" significa un monómero que contiene funcionalidad catiónica y aniónicamente cargada en proporciones iguales, tal que el monómero es totalmente neutro. Los monómeros de betaína representativos incluyen betaína de N,N-dimetil-N-acriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-metacriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-acriloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-
amonio,

betaína de N-3-sulfopropilvinilpiridinamonio,

betaína de 2-(metiltio)etil-metacriloil-S-(sulfopropil)-
sulfonio,

betaína de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio,

betaína de N-(4-sulfobutil)-N-metildialilaminoamonio (MDABS)

betaína de N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amonio, y
similares. Un monómero de betaína preferido es betaína de
N,N-dimetil-N-metacriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio.

"Monómero catiónico" significa una unidad
monomérica como se define en la presente, que posee una carga
positiva neta. Los monómeros catiónicos representativos
incluyen las sales cuaternarias o de ácido de los acrilatos y
metacrilatos de dialquilaminoalquilo tales como la sal
cuaternaria de cloruro de metilo del acrilato de
dimetilaminoetilo (DMAEA.MCQ), la sal cuaternaria del cloruro
de metil del metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM.MCQ), la
sal del ácido clorhídrico del acrilato de dimetilaminoetilo,
la sal del ácido sulfúrico del acrilato de dimetilaminoetilo,
la sal cuaternaria del cloruro de bencilo del acrilato de
dimetilaminoetilo (DMAEA.BCQ) y la sal cuaternaria del
sulfato de metilo del acrilato de dimetilaminoetilo; las
sales cuaternarias o ácidas de las
dialquilaminoalquilacrilamidas y metacrilamidas tales como

sal del ácido clorhídrico de la dimetilaminopropilacrilamida, sal del ácido sulfúrico de la dimetilaminopropilacrilamida, la sal del ácido clorhídrico de la dimetilaminopropilmetacrilamida, la sal del ácido sulfúrico de la dimetilaminopropilmetacrilamida, el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio y el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio; y haluros de N,N-dialildialquilamonio tales como cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). Los monómeros catiónicos preferidos incluyen la sal cuaternaria del cloruro de metilo del acrilato de dimetilaminoetilo, la sal cuaternaria del cloruro de metilo del dimetilaminoetilo y el cloruro de dialildimetilamonio. Es más preferido el cloruro de dialildimetilamonio.

"Monómero de reticulación" significa un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos dos sitios de instauración etilénica que se agrega para constreñir la conformación de micropartícula de las micropartículas de esta invención. El nivel de reticulación utilizado en estas micropartículas poliméricas es alto, comparado a los polímeros superabsorbentes convencionales, para mantener una configuración de micropartícula no expandible, rígida. Los monómeros de reticulación de acuerdo a esta invención incluyen monómeros de reticulación lábiles, y monómeros de reticulación no lábiles.

"Emulsión", "microemulsión" y "emulsión inversa" significan una emulsión polimérica agua en aceite que comprende una micropartícula polimérica de acuerdo a esta invención en la fase acuosa, un aceite de hidrocarburo para la fase aceitosa y uno o más agentes emulsificantes agua en aceite. Los polímeros en emulsión son hidrocarburo continuo con polímeros solubles en agua dispersos dentro de la matriz de hidrocarburo. Los polímeros en emulsión son opcionalmente "invertidos" o convertidos en forma continua acuosa utilizando corte, dilución, y, en general un surfactante de inversión. Ver la Patente de los Estados Unidos No. 3,734,873, incorporada en la presente por referencia.

"Movilidad del fluido" significa una proporción que define qué tan rápidamente se mueve un fluido a través del medio poroso. Esta proporción es conocida como la movilidad, y es expresada como la proporción de la permeabilidad del medio poroso a la viscosidad de un fluido dado.

1. $\lambda = \frac{K_r}{\eta_x}$ para un fluido x simple que fluye en un medio η_x poroso.

Cuando más de un fluido está fluyendo, las permeabilidades relativas de punto final deben ser sustituidas por la permeabilidad absoluta utilizada en la ecuación 1.

2. $\lambda_x = \frac{K_{rx}}{\eta_x}$ para un fluido x simple que fluye en un medio

η_x poroso, en presencia de uno o más de otros fluidos.

Cuando dos o más fluidos están fluyendo, las movilidades del fluido pueden ser utilizadas para definir una proporción de Movilidad.

$$\lambda_x = \eta_y k_{rx}$$

3. $M = \frac{\lambda_y}{\eta_x k_{ry}}$

La proporción de movilidad es de uso en el estudio del desplazamiento de fluidos, por ejemplo en la inundación con agua de un depósito de petróleo, donde x es agua e y es petróleo, debido a que la eficiencia del proceso de desplazamiento puede ser relacionada a ésta. Como un principio general a una proporción de movilidad de 1, el frente del fluido se mueve casi de una manera "de flujo de tapón" y el barrido de depósito es bueno. Cuando la movilidad del agua es diez veces mayor que el petróleo, se desarrollan inestabilidades viscosas, conocidas como digitación, y el barrido del depósito es pobre. Cuando la movilidad del petróleo es diez veces mayor que el agua, el barrido del depósito es casi total.

"Micropartícula polimérica de par iónico" significa una micropartícula polimérica reticulada preparada mediante la polimerización de un monómero de par iónico y anfótero y

uno o más monómeros aniónicos o no iónicos.

"Monómero de reticulación lábil" significa un monómero de reticulación que puede ser degradado por ciertas condiciones de calor y/o pH, después de que éste ha sido incorporado en la estructura polimérica, para reducir el grado de reticulación en la micropartícula polimérica de esta invención. Las condiciones anteriormente mencionadas son tales que éstas pueden romper las uniones en el "monómero de reticulación" sin degradar sustancialmente el resto de la cadena principal polimérica. Los monómeros de reticulación lábil, representativos, incluyen diacrilamidas y metacrilamidas de diaminas tales como la diacrilamida de piperazina, ésteres de acrilato o metacrilato de compuestos di-, tri-, tetra-hidroxílicos que incluyen diacrilato de etilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, trimetacrilato de trimetilpropano, triacrilato de trimetilol etoxilado, tetracrilato de pentaeritritol etoxilado, y similares; compuestos de divinilo o de dialilo separados por un grupo azo, tal como la dialilamida del 2,2'-azobis(ácido isobutírico) y los ésteres de vinilo o alilo de los ácidos di- o tri-funcionales. Los monómeros de reticulación lábiles preferidos, incluyen diacrilatos solubles en agua tales como el diacrilato de PEG 200 y el diacrilato de PEG 400 y derivados de vinilo polifuncionales de un polialcohol tales como triacrilato de trimetilol etoxilado (9-20).

El reticulador lábil está presente en una cantidad de 9000 a aproximadamente 200,000 ppm, preferentemente de aproximadamente 9000 a aproximadamente 100,000 ppm y más preferentemente de aproximadamente 20,000 a aproximadamente 60,000 ppm con base en los moles totales del monómero.

"Monómero" significa un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. El monómero puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfotérico. Los monómeros vinílicos son los preferidos, los monómeros acrílicos son más preferidos.

"Monómero no iónico" significa un monómero como se define en la presente, que es eléctricamente neutro. Los monómeros no iónicos representativos incluyen, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, acrilolmorfolino, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM), anhídrido maleico, N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo y N-vinilformamida. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen acrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y metracrilamida. La acrilamida es más preferida.

"Monómero de reticulación no lábil" significa un

monómero de reticulación que no es degradado bajo las condiciones de temperatura y/o pH que pudieran provocar que el monómero de reticulación lábil, incorporado, se desintegre. El monómero de reticulación no lábil es agregado, además al monómero de reticulación lábil, para controlar la conformación expandida de la micropartícula polimérica. Los monómeros de reticulación no lábiles, representativos, incluyen metilenbisacrilamida, dialilamina, trialilamina, divinilsulfona, éter dialílico de etilenglicol, y similares. Un monómero de reticulación no lábil, preferido es la metilbisacrilamida.

El reticulador no lábil está presente en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 300 ppm, preferentemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 200 ppm y más preferentemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 ppm con base en las moles totales del monómero. En ausencia de un reticulador no lábil, la partícula polimérica, después de la escisión completa del reticulador lábil, es convertida a una mezcla de hebras poliméricas lineales. La dispersión de partículas es con esto cambiada a una solución polimérica. Esta solución polimérica, debido a su viscosidad, cambia la movilidad del fluido en un medio poroso. En presencia de una pequeña cantidad de reticulador no lábil, la conversión de las partículas a moléculas lineales es incompleta. Las

partículas se vuelven una red enlazada de manera suelta pero conservan cierta "estructura". Tales partículas "estructuradas" pueden bloquear las gargantas de los poros del medio poroso y crear un bloqueo del flujo.

Modalidades Preferidas

En un aspecto preferido, las micropartículas poliméricas de esta invención son preparadas utilizando un proceso de emulsión inversa o de microemulsión para asegurar cierto intervalo de tamaño de partícula. El diámetro de tamaño de partícula en promedio, en volumen, no expandido de la micropartícula polimérica, es preferentemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3 micrómetros, más preferentemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1 micrómetro.

Las preparaciones representativas de micropartículas poliméricas reticuladas utilizando el proceso de microemulsión, se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,956,400, 4,968,435, 5,171,808, 5,465,792 y 5,735,439.

En un proceso de emulsión inversa o de microemulsión, una solución acuosa de monómeros y de reticuladores, es agregada a un líquido hidrocarburo que contiene un surfactante apropiado o una mezcla de surfactantes, para formar una microemulsión de monómero inverso que consiste de pequeñas gotitas acuosas dispersadas

en la fase líquida de hidrocarburo, continua, y sometiendo la microemulsión monomérica a polimerización con radicales libres.

Además de los monómeros y de los reticuladores, la solución puede también contener otros aditivos convencionales, incluyendo agentes quelantes para eliminar inhibidores de la polimerización, ajustadores del pH, iniciadores y otros aditivos convencionales.

La fase líquida de hidrocarburo comprende un hidrocarburo líquido o una mezcla de hidrocarburos líquidos. Los hidrocarburos saturados o las mezclas de los mismos son las preferidas. Típicamente, la fase líquida de hidrocarburo comprende benceno, tolueno, aceite combustible, queroseno, alcoholes minerales inodoros y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Los surfactantes útiles en el proceso de polimerización en microemulsión descrito en la presente, incluyen ésteres de sorbitán de ácidos grasos, ésteres de sorbitán etoxilados de los ácidos grasos, y similares o mezclas de los mismos. Los agentes emulsificantes preferidos incluyen oleato de sorbitol etoxilado y sesquiolato de sorbitán. Los detalles adicionales sobre estos agentes pueden ser encontrados por McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1980.

La polimerización de la emulsión puede ser llevada

a cabo de cualquier manera conocida por aquellos expertos en la técnica. La iniciación puede ser efectuada con una variedad de iniciadores de radicales libres térmicos y redox incluyendo compuestos azo, tales como azobisisobutironitrilo; peróxidos, tal como peróxido de t-butilo; compuestos orgánicos, tales como persulfato de potasio y pares redox, tales como bisulfito de sodio/bromato de sodio. La preparación de un producto acuoso a partir de la emulsión puede ser efectuada mediante la inversión por adición de ésta al agua, que puede contener un surfactante de inversión.

Alternativamente, las micropartículas poliméricas reticuladas con reticulaciones lábiles, son preparadas mediante la reticulación interna de las partículas poliméricas que contienen polímeros con grupos ácido carboxílico e hidroxilo, sobresalientes. La reticulación es lograda a través de la formación del éster entre el ácido carboxílico y los grupos hidroxilo. La esterificación puede ser lograda mediante destilación azeotrópica (Patente de los Estados Unidos No. 4,599,379), o la técnica de evaporación en película delgada (Patente de los Estados Unidos No. 5,589,525) para la eliminación del agua. Por ejemplo, una micropartícula polimérica preparada a partir del proceso de polimerización en emulsión inversa, utilizando ácido acrílico, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilamida y 2-acrilamido-2-metilpropansulfonato de sodio como monómero, es

convertida a partículas poliméricas reticuladas por los procesos de deshidratación descritos anteriormente.

Las micropartículas poliméricas son opcionalmente preparadas en forma seca mediante la adición de la emulsión a un solvente que precipita el polímero, tal como isopropanol, isopropanol/acetona o metanol/acetona u otros solventes o mezclas de solventes que son miscibles con el hidrocarburo y el agua y filtrando y secando el sólido resultante.

Una suspensión acuosa de las micropartículas poliméricas es preparada mediante la redispersión del polímero seco en agua.

En otra modalidad, esta invención está dirigida a un método para modificar la permeabilidad al agua de una formación subterránea que comprende la inyección dentro de la formación subterránea, de una composición que comprende micropartículas poliméricas reticuladas que tienen un contenido del agente de reticulación de aproximadamente 0.9 a aproximadamente 20 por ciento mol de reticuladores lábiles, y de 0 a aproximadamente 300 ppm de reticuladores lábiles, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que los poros de la formación subterránea, y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de temperatura y pH en la formación subterránea, para formar micropartículas expandidas.

La composición fluye luego a través de una zona o

41

zonas de permeabilidad relativamente alta en la formación subterránea bajo condiciones de temperatura cada vez mayor, hasta que la composición alcanza un sitio donde la temperatura o pH son suficientemente altos para promover la expansión de las micropartículas.

De manera contraria a los agentes de bloqueo convencionales, tales como soluciones poliméricas y los geles poliméricos que no pueden penetrar más lejos y más profundo en la formación, la composición de esta invención, debido al tamaño de las partículas y a la baja viscosidad, puede propagarse más lejos desde el punto de inyección hasta que ésta encuentra la zona de alta temperatura.

También, las micropartículas poliméricas de esta invención, debido a su naturaleza altamente reticulada, no se expanden en soluciones de diferente salinidad. En consecuencia, la viscosidad de la dispersión no es afectada por la salinidad del fluido encontrado en la formación subterránea. En consecuencia, no es necesario ningún fluido portador especial para el tratamiento. Únicamente después de que las partículas encuentran las condiciones suficientes para reducir la densidad de reticulación, es la reología del fluido cambiada para lograr el efecto deseado.

Entre otros factores, la reducción en la densidad de reticulación es dependiente de la velocidad de rompimiento del reticulador lábil. En particular, diferentes

reticuladores lábiles tienen diferentes velocidades de escisión del enlace a diferentes temperaturas. La temperatura y el mecanismo dependen de la naturaleza de los enlaces químicos de reticulación. Por ejemplo, cuando el reticulador lábil es diacrilato de PEG, la hidrólisis del enlace éster es el mecanismo de des-reticulación. Diferentes alcoholes tienen velocidades de hidrólisis ligeramente diferentes. En general, los ésteres de metacrilato se hidrolizarán a una velocidad más lenta que los ésteres de acrilato bajo condiciones similares. Con los compuestos de divinilo o de dialilo separados por un grupo azo tal como la dialilamida del 2,2'-azobis(ácido isobutírico), el mecanismo de desreticulación es la eliminación de una molécula de nitrógeno. Como es demostrado por los diversos iniciadores azo para la polimerización por radicales libres, los diferentes compuestos azo más bien tienen diferentes temperaturas de vida media para la descomposición.

Además de la velocidad de desreticulación, se cree que la velocidad de expansión del diámetro de partícula también depende de la cantidad total de la reticulación remanente. Se ha observado que la partícula se expande gradualmente, inicialmente conforme disminuye la cantidad de reticulación. Después de que la cantidad total de reticulación pasa por debajo de una cierta densidad crítica, la viscosidad se incrementa explosivamente. De este modo,

mediante la selección adecuada del reticulador lábil, las propiedades de expansión dependientes de la temperatura y el tiempo, pueden ser incorporadas en las partículas poliméricas.

El tamaño de partícula de las partículas poliméricas antes de la expansión, se seleccionan con base en el tamaño de poro calculado de la zona de toma de muestra de más alta permeabilidad. El tipo y concentración de reticulador, y por lo tanto el lapso de tiempo antes de que las partículas inyectadas comiencen a expandirse, está basado en la temperatura cerca del pozo de inyección y más profundo en la formación, la velocidad esperada del movimiento de las partículas inyectadas a través de la zona de muestra y la facilidad con la cual el agua puede fluir cruzadamente de la zona de muestra hacia las zonas que contienen hidrocarburo, de más baja permeabilidad, adyacentes. Una composición de micropartículas poliméricas diseñada para incorporar las consideraciones anteriores, da como resultado un mejor bloqueo de agua después de la expansión de las partículas, y una posición más óptima en la formación.

En un aspecto preferido de esta modalidad, la composición es agregada al agua de inyección como parte de un proceso secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo desde la información subterránea.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, el

agua de inyección es agregada a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

La composición es agregada en una cantidad de aproximadamente 100 a 10,000 ppm, preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 1500 ppm y más preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 ppm con base en los activos poliméricos.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, el diámetro de las micropartículas poliméricas expandidas, es mayor que un décimo del radio de la garganta del poro de control, de los poros de la roca en la formación subterránea.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, el diámetro de las micropartículas poliméricas expandidas es mayor que un cuarto del radio de la garganta de poro de control de los poros de la roca en la formación subterránea.

En otro aspecto de esta modalidad, la formación subterránea es un depósito de hidrocarburo de piedra arenisca o carbonato.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, la composición es utilizada en un proyecto de recuperación terciaria de dióxido de carbono y agua.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, la composición es utilizada en un proceso de recuperación terciaria de petróleo, un componente de la cual constituye la

inyección del agua.

En otra modalidad más, esta invención está dirigida a un método para incrementar la movilización o la velocidad de recuperación de los fluidos de hidrocarburo en una formación subterránea que comprende la inyección dentro de la formación subterránea de una composición que comprende micropartículas poliméricas de acuerdo a la reivindicación 1, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que los poros de la formación subterránea y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de temperatura y pH en la formación subterránea, para disminuir la movilidad de la composición.

En otro aspecto de esta modalidad, la composición es agregada al agua para inyección como parte de un proceso secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo desde la formación subterránea.

En otro aspecto más de esta modalidad, el agua de inyección es agregada a un pozo productor. El uso de la composición de esta invención en un pozo de producción incrementa la proporción de petróleo a agua del fluido producido. Mediante la inyección de una composición que comprende las micropartículas poliméricas de esta invención, y que permite que las partículas se expandan, las zonas de producción de agua pueden ser selectivamente bloqueadas.

En otro aspecto más de esta modalidad, el agua de

inyección es agregada a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

En otro aspecto más de esta modalidad, la formación subterránea es un depósito de hidrocarburos de piedra arenisca o de carbonato.

Lo anterior puede ser comprendido mejor con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales son presentados para fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de esta invención.

Ejemplos 1-8

Preparación de la Micropartícula Polimérica

La micropartícula polimérica de esta invención es fácilmente preparada utilizando las técnicas de polimerización en emulsión inversa como se describe más adelante.

Una composición polimérica en emulsión representativa es preparada mediante la polimerización de una emulsión monomérica que consiste de una mezcla acuosa de 164.9 g de acrilamida al 50%, 375.1 g de acrilamido-metilpropansulfonato de sodio al 58% (AMPS), 16.38 g de agua, 0.5 g de dietilentriaminopentaacetato pentasódico al 40%, 3.2 g de una solución al 1% de metilenbisacrilamida (mba), y 36.24 g de diacrilato de polietilenglicol (PEG) como la fase dispersa, y una mezcla de 336 g de destilado de petróleo, 60

g de oleato de sorbitol etoxilado y 4 g de sesquioleato de sorbitán como la fase continua.

La emulsión monomérica es preparada mediante la mezcla de la fase acuosa y de la fase aceitosa, seguida por la homogeneización utilizando un Homogeneizador Silverson. Después de la desoxigenación con nitrógeno por 30 minutos, la polimerización es iniciada mediante el uso del par redox de bisulfito de sodio/bromato de sodio a temperatura ambiente. La temperatura de la polimerización no es regulada. En general, el calor de la polimerización tomará la temperatura de aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 80°C en menos de 5 minutos. Después de los picos de temperatura, la mezcla de reacción es calentada a aproximadamente 75°C por 2 horas adicionales.

Si se desea, la micropartícula polimérica puede ser aislada del látex mediante precipitación, filtración y lavado con una mezcla de acetona e isopropanol. Después del secado, el petróleo y las partículas libres de surfactante pueden ser redispersados en medios acuosos. El tamaño de partícula promedio de esta partícula de látex, medido en agua desionizada, utilizando un Mastersizer E de Malvern Instruments', es de 0.28 micrómetros.

La Tabla 1 lista los polímeros en emulsión representativos preparados de acuerdo al método del Ejemplo 1.

TABLA 1

Preparación de las micropartículas poliméricas en forma de emulsión

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Acrilamida al 50%	164.9	164.9	82.45	131.84	82.5	82.5	82.5	82.5
AMPS de Na al 58%	375.1	375.1	187.55	300	187.5	187.5	187.5	187.5
Agua DI	19.58	19.58	12.5	36.8	18	22.9	25.3	26.5
Metilénbisacrilamida	0.032	0.032	0	7.36	0	0	0	0
Diacrilato de PEG 200	36.24	18.12	30.46 ^{*1}	0	9.75	4.87	2.44	1.22
Proporción molar del reticulador/monómero (ppm)	56890	28500	28390	28390	18390	9080	4540	2270
Destilado de petróleo	336	336	168	268.8	168	168	168	168
Oleato de sorbitol estoxilado	60	60	30	48	30	30	30	30
Sesquioleato de sorbitol	4	4	2	3.2	2	2	2	2

*1 diacrilato de PEG-400

Ejemplo 9

Partículas Expandibles versus No Expandibles

La viscosidad (cP) de una dispersión al 1% de los polímeros de los Ejemplos 5-8 en agua desionizada y en una solución de cloruro de sodio a 720 ppm, se listan en la Tabla

2. La dispersión al 1% es preparada mediante la inversión de la emulsión polimérica en el medio acuoso con ayuda de surfactante de inversión. La viscosidad es medida a temperatura ambiente con un viscosímetro de Brookfield LV a 60 rpm.

TABLA 2

Viscosidad (cP) de una dispersión polimérica al 1% a temperatura ambiente

	Viscosidad (cps)			
	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Agua desionizada	5.5	54	1360	8300
NaCl 720 ppm	3.8	6.2	26	138
Proporción de DI versus NaCl 720 ppm	1.45	8.7	52.3	60
Proporción molar del reticulador/monómero (ppm)	18000	9080	4540	2270

Los datos muestran que con el nivel cada vez mayor del reticulador, disminuye la habilidad de la partícula reticulada para hincharse. Cuando la densidad de reticulación excede un cierto nivel, la partícula muestra una tendencia muy baja a hincharse, incluso en agua desionizada. La proporción de la viscosidad en agua desionizada versus agua salina proporciona una buena indicación de la habilidad

de la partícula para expandirse. Los datos muestran también que incluso un nivel muy bajo de electrolito pueda reducir la habilidad de la partícula para expandirse. Las partículas del Ejemplo 5 muestra propiedades de las partículas no expandibles.

Ejemplo 10

Para ilustrar la naturaleza de no hinchamiento de las micropartículas poliméricas de esta invención, la viscosidad de las dispersiones acuosas de las partículas de látex en los Ejemplos 1 y 2 en agua de diferente salinidad, se muestran en la Tabla 3. La viscosidad es medida utilizando un viscosímetro Brookfield LV con un adaptador UL a 60 rpm. a 24°C (75°F).

TABLA 3

Viscosidad de Dispersiones Poliméricas en Solución Salina
Acuosa

Concentración	Muestra	Viscosidad en diferentes medios (cps)			Proporción de DI versus KCl al 2%
		DI	Salmuera de campo sintética 0.45% TDS	KCl al 2%	
Dispersión al 1.5%	Ejemplo 1	1.45	1.45	1.6	0.9
Dispersión al 1.5%	Ejemplo 2	3.55	1.75	2.1	1.7
Dispersión al 1%	Ejemplo 1	1.3	1.3	1.4	0.9
Dispersión al 1%	Ejemplo 2	2	1.35	1.35	1.5

Dispersión al 0.5%	Ejemplo 1	1.1	1.05	0.95	1.2
Dispersión al 0.5%	Ejemplo 2	1.45	1.1	1.1	1.3
	Blanco	1	0.95	1.05	0.95

La pequeña proporción de la viscosidad del agua desionizada versus KCl al 2% muestra que las partículas de los Ejemplos 1 y 2 son no expandibles incluso cuando el contraste de salinidad es expandido a 20,000 ppm.

Ejemplo 11

Activación de la Micropartícula Polimérica Utilizando Calor

La activación de las micropartículas poliméricas de esta invención por calor, es ilustrada en este Ejemplo.

La Tabla 4 muestra la viscosidad (cP) de dispersiones acuosas al 0.5% de las partículas de látex después de que la dispersión ha sido madurada a 60°C (140°F) 79°C (175°F) y 99°C (210°F) en la salmuera sintética (TDS a 4570 ppm) descrita en la Tabla 6. La viscosidad es medida a 24°C (75°F) utilizando la aguja No. 1 del viscosímetro Brookfield LV a 60 rpm (velocidad de corte 13.2 segundo⁻¹).

TABLA 4

Días de Maduración	Viscosidad (cP)									
	60°C (140°F)			79°C (175°F)			99°C (210°F)			
	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4
0	3.3	3.1	3.3	3.3	3.1	3.3	3.3	3.1	3.3	2.3
2	--	--	--	--	--	--	5	9	12	--
5	--	--	--	4.1	6	12	5	13	36	--
10	3.5	4.2	5	4.2	8.9	21.4	7	33	64	2.3
15	--	--	--	--	--	--	14	46	44	--
20	3.2	5.6	--	4.8	20.4	41	27	49	--	2.8
25	--	--	6.5	--	--	50	--	--	50	--
30	3.6	5.4	--	5.7	40.4	--	36	55	--	3.2
40	4.1	6.8	--	7.2	37.8	--	--	48	--	3.1
45							57	--	--	--

Los datos muestran, para la partícula del Ejemplo 1, que no se observa ningún hinchamiento después de 30 días a 60°C (140°F) y 79°C (175°F). La partícula es activada (comienza el hinchamiento) después de que ésta ha sido calentada a 99°C (210°F) por más de 10 días. Para la partícula del Ejemplo 2, no se observa ningún hinchamiento después de 30 días a 60°C (140°F) y el hinchamiento comienza

después de que ésta es expuesta a 79°C (175°F) por al menos 10 días o a 99°C (210°F) por al menos 2 días. Para la partícula del Ejemplo 3, la activación tuvo lugar después de 5 días a 79°C (175°F) o 2 días a 99°C (210°F). No se observó activación de la partícula del Ejemplo 4 después de 40 días a 99°C (210°F). Los datos muestran que únicamente las partículas reticuladas con el reticulador reversible, son capaces de expandirse después del disparo utilizando calor. Las partículas reticuladas con el reticulador no reversible (Ejemplo 4) no pueden expandirse.

Ejemplo 12

Este ejemplo demuestra que la micropartícula polimérica puede ser propagada con una conformación constreñida por las reticulaciones reversibles integrales y se expandirá en tamaño cuando éstas se rompan, para dar una partícula de tamaño adecuado para producir un efecto sustancial.

Un paquete de arena de 12.2 metros (40 pies) de 6.35 mm (0.25 pulgadas) de diámetro interno, elaborado de tubería de acero inoxidable 316 desengrasada y limpia, se construye en ocho secciones. La arena utilizada para rellenar los tubos es una fracción de arena comercial (material de referencia Cementoso - arena F) obtenido de David Ball PLC, Huntingdon Road, Bar Hill, Cambridge CB3 8HN, Reino Unido. La distribución del tamaño de partícula de la

arena es medida utilizando tamices de prueba y se muestra en la Tabla 5 siguiente. Antes del uso, la arena es lavada en ácido clorhídrico para eliminar las impurezas de hierro y otras impurezas, luego es enjuagada hasta que los lavados son de pH constante. Finalmente, ésta es secada en el aire en un horno a 60°C (140°F).

TABLA 5

Análisis del Tamaño de Partícula de Tamiz de Prueba de Arena

F

Tamaño del Fondo en la fracción (µm)	Peso del sobretamaño (g)	% del sobretamaño	% Acumulado del sobretamaño
150	12.14	6.12	6.12
125	75.91	38.23	44.35
90	85.67	43.14	87.49
63	17.04	8.58	96.07
45	2.28	1.15	97.22
0	0.71	0.36	97.58

Cada una de las secciones de 1.52 metros (5 pies) es unida a la siguiente con un conector Swagelok^{MR} relleno con arena. Cada dos secciones existen accesorios en T para asegurar que sean acoplados los transductores de presión.

Cada uno contiene un círculo de tamiz Norteamericano de malla 325 (abertura de 45 micrómetros) sobre el brazo transductor, para retener la arena empaquetada dentro de los tubos. En la entrada y en la salida, los tubos son filtrados con acoplamientos reductores de 9.52 mm (3/8 de pulgada) a 6.35 mm (1/4 de pulgada), una vez más conteniendo mallas de retención.

La longitud completa del tubo es cuidadosamente enrollada en un círculo de aproximadamente 43 cm (17 pulgadas) de diámetro y cargado en un horno para Laboratorio Gallenkamp^{MR} Modelo "Plus II". Los fluidos provenientes de un depósito de vidrio de borosilicato de 1 litro (34 onzas fluidas) se bombean hacia la entrada del tubo mediante una bomba de pistón de desplazamiento positivo Wilson 307. Los transductores de presión Druck^{MR} PDCR son acoplados a las piezas T del tubo, conectados a través de los indicadores de Presión Digitales Druck^{MR} DPI 260, un Procesador de Medición Datascan^{MR} 7010 y una Barra Colectiva RS 232 hacia un paquete de instrumento virtual Labview^{MR} que registra los datos del experimento.

Una válvula de contrapresión Tescom^{MR} 250 es acoplada al lado de salida del tubo y conectada hacia afuera a un recolector de fracciones Pharmacia^{MR} LKB-Frac-200.

Cuando el sistema está completamente ensamblado, el paquete de arena es inundado con gas dióxido de carbono a una

presión de entrada de aproximadamente 1.828 kg/cm² (26 psi) por un mínimo de dos horas, después de lo cual el sistema es inundado por agua de inyección sintética de campo petrolero que tiene la composición mostrada en la Tabla 6.

TABLA 6

Composición de la Salmuera de Prueba

Ion	Composición de la Salmuera de Prueba mg/litro
Na	1497.2
K	40
Mg	6.1
Ca	11.6
Cl	1350.9
SO ₄	46
HCO ₃	1645.9
TDS	4571

La velocidad de inyección es mantenida a 1 ml/minuto por 367 minutos, y luego disminuida a 0.1 m/minuto por 100 minutos adicionales. El volumen del poro (PV) del paquete es determinado como de 142.2 ml a partir del peso y la densidad promedio del grano de la arena utilizada, y la permeabilidad general es medida como de 2.57 Darcys a 0.1

mls/minuto. Las permeabilidades de las secciones son:

0 a 6.1 metros (0 a 20 pies)	2.46 D
6.1 a 9.1 metros (20 a 30 pies)	2.46 D
9.1 a 12.2 metros (30 a 40 pies)	2.95 D

Una dispersión activa a 1500 ppm de la micropartícula polimérica del Ejemplo 3, se prepara en la salmuera de prueba detallada anteriormente. A 489.9 g de la salmuera de prueba a 63°C (145°F), se agregan 7.5 gramos de un surfactante de sulfato etoxilado por diferencia, luego se agita por 30 segundos utilizando un mezclador de Turbina Ultra-Turrax ajustado a baja velocidad. La velocidad del mezclador es incrementada a alta, y luego se pesan 2.56 gramos de la emulsión polimérica por diferencia, y se inyectan dentro del torbellino de la salmuera. La mezcla es cortada a alta velocidad por 10 segundos y luego la velocidad es reducida a baja por 30 minutos adicionales. No se realiza ningún intento para mantener la temperatura de la solución al nivel original. La "solución" es subsecuentemente sonicada utilizando un baño Ultrasónico FS400 de Decon Ultrasonics Limited, por 5 minutos, y luego se almacena en una botella de borosilicado de tapón roscado, para el uso. Se utilizan dos preparaciones en solución en la prueba actual y éstas se mezclan entre sí antes del inicio.

La solución es purgada para eliminar el oxígeno disuelto, por al menos 30 minutos, antes del bombeo, al

hacerle pasar una mezcla de 99% de nitrógeno con 1% de dióxido de carbono (BOC PLC, Reino Unido) dentro de ésta a través de un burbujeador de vidrio sinterizado, a una baja velocidad de aproximadamente lenta de 2 ml/minutos. La mezcla gaseosa es utilizada con el fin de evitar cambios de pH asociados con la eliminación del dióxido de carbono disuelto, después del burbujeo con nitrógeno solo. La purga de la solución es continuada a todo lo largo del experimento para asegurar que la solución este libre de oxígeno y evitar la posibilidad de degradación por radicales libres del polímero.

Comenzando a los 0.288 días del tiempo transcurrido, la "solución" polimérica es inyectada dentro del paquete a 0.1 ml/minuto por 1432 minutos (1.0 PV) para rellenar el volumen de los poros, luego la velocidad de flujo es reducida a 0.01 ml/minuto. La recolección de fracciones es comenzada a los 1.27 días transcurridos. El polímero es inyectado por 263.5 horas a 0.01 ml/minuto (equivalente a 1.1 volúmenes de poro de la arena) y las caídas de presión a través de las secciones de tubo son monitorizadas para los signos del cambio de la conformación de la partícula polimérica como reticulaciones reversibles hidrolizadas. El "reventamiento" de las partículas poliméricas es observado como una elevación gradual en la caída de presión a través de los últimos 3 metros (10 pies) del tubo, comenzando a los

7.15 días acumulativos transcurridos, equivalente a 6.87 días del tiempo de residencia a 100°C (212°F), y haciéndose máxima a una RF de aproximadamente 300. El tiempo más largo en que un elemento de polímero pudo haber permanecido en el paquete antes de la salida, es de 9.875 días (el tiempo de residencia del paquete a 0.01 ml/minuto).

A los 12.26 días de tiempo transcurrido, después de que se observa el cambio conformacional y ha pasado suficientemente tiempo para que sea establecida una tendencia, la velocidad de flujo en el paquete es incrementada a 0.035 ml/minuto por 47.3 horas (0.7 PV), para determinar el efecto de la velocidad incrementada/caída de presión sobre el bloque formado en el tubo final. El factor de resistencia a 0.035 ml/minuto es de aproximadamente un tercio de aquel a 0.01 ml/minuto, como se muestra en la Tabla 7 siguiente. La solución de alimentación es cambiada nuevamente a salmuera a 0.035 ml/minuto para determinar el factor de resistencia residual (RRF) del polímero y 1.77 PV (251.4 ml) de salmuera se inyecta dando un RRF de 60 a 90. Después de esto, la velocidad de flujo es incrementada a 0.05 ml/minuto por 64.8 horas adicionales (1.37 PV) cuando el RRF es observado es de 75 a 100.

63
60

TABLA 7

Resumen del Experimento del Paquete de Arena

Tiempo transcurrido (Días)	Flujo	Volúmenes de poro Inyectados	Viscosidad de la solución de salida 7.34/s (cP)	Velocidad de flujo (mls/min)	RF/RRF		
					0-20 pies	20-30 pies	30-40 pies
1	Polímero	3.096		Varios	Inundación con salmuera y relleno con polímero inicial		
2	Polímero	3.454		0.01	6.1	4.4	3.1
3	Polímero	3.555		0.01	6.3	4.3	4.2
4	Polímero	3.6565	45.62	0.01	6.3	4.6	4.7
5	Polímero	3.7577	38.85	0.01	6.2	4.7	5.4
6	Polímero	3.8589	42.63	0.01	6.7	5.4	5.8
7	Polímero	3.9602	38.74	0.01	6.1	5.6	4.8
7.5	Polímero	4.0109	55.1	0.01	6.5	5.4	20.9
8	Polímero	4.0816	44.8	0.01	6.7	5.6	39.9
9	Polímero	4.1627	41.12	0.01	5.3	5.4	84.6
10	Polímero	4.2639	42.79	0.01	5.9	5.4	159.4
11	Polímero	4.3653	31.24	0.01	6.3	5.2	230.1
12	Polímero	4.4766	58.5	0.01	6.6	5.2	297.4
12.2	Polímero	4.4868		0.01	7.0	5.3	297.9
12.3	Polímero	4.509		0.035	2.8	2.7	104.4
12.4	Polímero	4.5435		0.035	2.1	2.7	102.8
12.6	Polímero	4.6145		0.035	2.6	2.4	91.5
12.8	Polímero	4.686		0.035	2.4	2.3	79.1
13	Polímero	4.756	74.51	0.035	2.6	2.2	69.4
13.2	Polímero	4.826		0.035	2.3	2.2	59.3
13.4	Polímero	4.8982		0.035	2.1	2.2	53.4

13.6	Polímero	4.97		0.035	2.6	2.1	49.8
13.5	Polímero	5.039		0.035	2.3	2.1	49.8
14	Polímero	5.1115	64.87	0.035	2.4	2.1	49.4
14.4	Salmuera	5.2526		0.035	2.2	2.0	49.0
15	Salmuera	5.465		0.035	2.2	2.1	51.3
16	Salmuera	5.8195		0.035	2.0	2.0	58.8
17	Salmuera	6.174	58.90	0.035	2.0	1.8	60.2
18	Salmuera	6.528	71.7	0.035	2.0	1.8	71.2
19	Salmuera	6.882	80.61	0.035	1.9	1.9	89.7
19.1	Salmuera	6.919		0.035	1.9	1.9	91.1
19.3	Salmuera	7.003		0.05	1.6	1.6	88.8
20	Salmuera	7.356	42.0	0.05	1.6	1.6	99.1
21	Salmuera	7.862	22.66	0.05	1.7	1.7	91.3
21.9	Salmuera	8.268		0.05	1.7	1.6	75.8

Los datos muestran que las partículas son capaces de viajar a través de las primeras dos secciones del paquete de arena sin cambiar el RRF de las secciones. No obstante, las partículas en la última sección, después de acumular una cantidad suficiente de tiempo de residencia, se han expandido y dan un valor más alto de RRF. El valor de RRF más alto es mantenido después de que el fluido de inyección es cambiado de la dispersión polimérica a salmuera.

Este experimento demuestra claramente dos aspectos críticos de la invención que son:

1. La micropartícula polimérica con una conformación

constreñida por las reticulaciones reversibles integrales, puede ser propagada a través de un medio poroso.

2. Esta se expandirá en tamaño cuando las reticulaciones se rompan, para dar una partícula de tamaño adecuado para producir un efecto sustancial, incluso en un medio poroso de alta permeabilidad.

Ejemplo 13

Efecto del pH

Muestras de látex en los Ejemplos 13 y 14 son preparadas de acuerdo al método del Ejemplo 1, utilizando la receta listada en la Tabla 8.

TABLA 8

	Ej. 13	Ej. 14
acrilamida al 50%	164.9	164.9
AMPS de Na al 58%	375.1	375.1
agua DI	43.90	37.40
diacrilato de PEG-200	11.96	18.12
Proporción molar de reticulador/monómero (ppm)	18740	28390
destilado de petróleo	336	336
oleato de sorbitol etoxilado	60	60
sesquioleato de sorbitán	4	4

Los perfiles de expansión de las micropartículas poliméricas de los Ejemplos 13 y 14, expresados en el cambio de viscosidad de una dispersión al 0.5%, madurada en medio acuoso de pH diferente, se muestran en la Tabla 9. La composición de las salmueras se muestra en la Tabla 10. La viscosidad es medida con un viscosímetro de Brookfield LV con agua No. 1 a 60 rpm a 23°C (74°F).

Los datos de viscosidad muestran que a un intervalo de pH neutro (6.2-7.5), las partículas muestran únicamente un pequeño grado de expansión (como es mostrado por la pequeña cantidad de incremento en la viscosidad). Bajo condiciones similares, en el medio ligeramente alcalino (pH 8.5-9.0), el incremento de la viscosidad es mucho más rápido. Esto demuestra que la partícula puede expandirse en respuesta al pH alcalino (pH > 8). Ya que los reticuladores reversibles utilizados en estas partículas son de naturaleza diéster, estas partículas pueden también expandirse en respuesta a las condiciones ligeramente ácidas (pH < 6).

67
64

TABLA 9
Cambio de la viscosidad (cP) de una dispersión de partículas
poliméricas al 0.5% después de la maduración

Horas de maduración	Ej. 13 a 79°C (175°F) pH 6.2-7.5	Ej. 13 a 79°C (175°F) pH 8.5-9.0	Ej. 14 a 79°C (175°F) pH 6.2-7.5	Ej. 14 a 79°C (175°F) pH 8.5-9.0	Ej. 14 a 99°C (210°F) pH 6.2-7.5	Ej. 14 a 99°C (210°F) pH 8.5-9.0
0	3.1	3.1	3.1	3.3	3.2	3.3
24		8.8		5.9		8.5
48		13.9		6.9		12.1
120	6.6	19.3	6.1	12.0	5.0	36.5
240		24.0		21.4		64.1
360		37.9		51.3	7.2	43.8
480	7.5	33.5	5.4	41.0		32.7
600	7.2	34.8	5.7	49.8	8.3	49.8

TABLA 10

Composición de la Salmuera de Prueba para el Ejemplo 13

Ion	Salmuera 1 pH 6.2-7.5 mg/litro	Salmuera 2 pH 8.5-9.0 mg/litro
Na	1497.2	1497.2
K	40	40
Mg	6.1	6.1
Ca	11.6	11.6
Cl	2308.7	1350.9
SO ₄	46	46
HCO ₃	-	1645.9
TDS	3901	4571

Ejemplo 14

**Efecto de la Concentración del Reticulador Lábil sobre el
Volumen de Micropartícula Polimérica**

Utilizando la medición de viscosidad como una aproximación del volumen de partícula, se mide la viscosidad de las suspensiones acuosas de una serie de partículas reticuladas que incorporan diversas cantidades de reticulador. Las partículas poliméricas son elaboradas mediante el procedimiento de los Ejemplos 1-8 utilizando diacrilato de PEG 400 como el único reticulador. Como se

muestra en la Tabla 11, el tamaño de partícula se incrementa inicialmente de manera lenta, luego explosivamente conforme disminuye la concentración del reticulador lábil.

TABLA 11

Viscosidad de una dispersión al 1% de la partícula polimérica
en solución salina a 718 ppm

Reticulador (ppm)	28390	18170	9088	4544	2272
Viscosidad (cP)	3.4	3.8	6.2	26	137

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

67 70

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

1. Una composición caracterizada porque comprende micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 10 micrómetros, y un contenido de agente de reticulación de aproximadamente 6,000 a aproximadamente 200,000 ppm de reticuladores lábiles, y de 0 a aproximadamente 300 ppm de reticuladores no lábiles.

2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido es de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3 micrómetros.

3. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido es de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1 micrómetro.

4. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el reticulador lábil se selecciona de los diacrilatos y derivados de vinilo polifuncionales de un polialcohol.

5. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque las micropartículas poliméricas se seleccionan del grupo que consiste de las micropartículas poliméricas catiónicas, aniónicas, anfotéricas, de par iónico o que contiene betaína.

6. La composición de conformidad con la reivindicación 5, caracterizada porque la composición está en la forma de una emulsión o suspensión acuosa.

7. La composición de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada porque la micropartícula polimérica reticulada es aniónica.

8. La composición de conformidad con la reivindicación 7, caracterizada porque la micropartícula polimérica aniónica comprende de aproximadamente 95 a aproximadamente 10 por ciento en mol de monómeros no iónicos y de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 por ciento en mol de monómeros aniónicos.

9. La composición de conformidad con la reivindicación 8, caracterizada porque el monómero no iónico es acrilamida.

10. La composición de conformidad con la reivindicación 9, caracterizada porque el monómero aniónico es el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico.

11. La composición de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada porque el reticulador lábil

es diacrilato de polietilenglicol.

12. La composición de conformidad con la reivindicación 11, caracterizada porque el reticulador no lábil es metilen-bisacrilamida.

5 13. Un método para preparar micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas, caracterizado el método porque tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 10 micrómetros, que
10 comprende la polimerización de uno o más monómeros alifílicos, vinílicos o acrílicos bajo condiciones de formación de radicales libres, en presencia de aproximadamente 6,000 a aproximadamente 200,000 ppm de reticuladores lábiles, y de aproximadamente de 0 a aproximadamente 300 ppm de
15 reticuladores no lábiles.

14. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la micropartícula polimérica tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de aproximadamente 0.1 a
20 aproximadamente 3 micrómetros.

15. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la micropartícula polimérica tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de aproximadamente 0.1 a
25 aproximadamente 1 micrómetro.

16. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque los monómeros son monómeros acrílicos.

5 17. El método de conformidad con la reivindicación 16, caracterizado porque los monómeros acrílicos se seleccionan del grupo de pares iónicos no iónicos, catiónicos, aniónicos, de betaina y anfóliticos.

10 18. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque los monómeros no iónicos se seleccionan de acrilolmorfolinacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y metacrilamida.

15 19. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque los monómeros catiónicos se seleccionan de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria del cloruro de metilo del acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria del cloruro de metilo del metacrilato de dimetilaminoetilo, y el cloruro de dialildimetilamonio.

20 20. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque los monómeros aniónicos se seleccionan de la sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, la sal de sodio del ácido vinilsulfónico y la sal de sodio del ácido estirensulfónico.

25 21. El método de conformidad con la

71

reivindicación 17, caracterizado porque los monómeros de par
iónico anfotéricos se seleccionan de las sales ácido-base de
un monómero que contiene nitrógeno, básico, seleccionado de
acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de
5 dimetilaminoetilo (DMAEM) y 2-metacrilóiloxietildietilamina
y un monómero ácido seleccionado de ácido acrílico, ácido 2-
acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-
metacrilóiloxietansulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido
estirensulfónico.

10 22. El método de conformidad con la
reivindicación 17, caracterizado porque el monómero de
betaína es la betaína de N,N-dimetil-N-metacrilóiloxietil-N-
(3-sulfopropil)-amonio.

 23. El método de conformidad con la
15 reivindicación 13, caracterizado porque el reticulador lábil
se selecciona de los diacrilatos y derivados de vinilo
polifuncionales de un polialcohol.

 24. El método de conformidad con la
reivindicación 23, caracterizado porque el reticulador lábil
20 es diacrilato de polietilenglicol.

 25. El método de conformidad con la
reivindicación 13, caracterizado porque el reticulador no
lábil se selecciona de metilenbisacrilamida, dialilamina,
trialilamina, divinilsulfona, éter dialílico de
25 dietilenglicol.

26. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la micropartícula polimérica expandible, reticulada, es una micropartícula anfotérica que comprende uno o más monómeros aniónicos y uno
5 o más monómeros catiónicos.

27. El método de conformidad con la reivindicación 26, caracterizado porque la micropartícula polimérica anfotérica tiene una proporción molar de monómero aniónico/monómero catiónico mayor de 1:1.

10 28. El método de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque la micropartícula polimérica anfotérica comprende uno o más monómeros no iónicos, uno o más monómeros aniónicos y uno o más monómeros catiónicos.

15 29. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la micropartícula polimérica expandible, reticulada, es una micropartícula polimérica que contiene betaína.

20 30. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la micropartícula polimérica expandible, reticulada, es una micropartícula polimérica que contiene par iónico.

31. Un método para modificar la permeabilidad al agua de una formación subterránea, caracterizado el método
25 porque comprende la inyección dentro de una formación

subterránea, de una composición que comprende micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas, que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de aproximadamente 0.05 a 5 aproximadamente 10 micrómetros y un contenido de agente de reticulación de aproximadamente 2,300 a menos de aproximadamente 9,000 ppm de reticuladores lábiles y de 0 a aproximadamente 300 ppm de reticuladores no lábiles, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que 10 los poros de la formación subterránea, y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de temperatura y pH en la formación subterránea, para formar micropartículas expandidas.

32. El método de conformidad con la 15 reivindicación 31, caracterizado porque el diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, es de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 3 micrómetros.

33. El método de conformidad con la reivindicación 31, caracterizado porque el reticulador lábil 20 se selecciona de los diacrilatos y los derivados de vinilo funcionales de un polialcohol.

34. El método de conformidad con la reivindicación 31, caracterizado porque la micropartícula polimérica se selecciona de un grupo que consiste de 25 micropartículas poliméricas catiónicas, aniónicas,

anfotéricas de par iónico o que contienen betaína.

35. El método de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque la composición está en la forma de una emulsión o suspensión acuosa.

5 36. El método de conformidad con la reivindicación 35, caracterizado porque la micropartícula polimérica aniónica es aniónica y comprende de aproximadamente 95 a aproximadamente 10 por ciento mol de monómeros no iónicos, y de aproximadamente 5 a 10 aproximadamente 90 por ciento mol de monómeros aniónicos, y el monómero no iónico se selecciona de acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico.

37. El método de conformidad con la reivindicación 36, caracterizado porque el reticulador lábil 15 se selecciona de diacrilato de polietilenglicol y metilenbisacrilamida.

38. El método de conformidad con la reivindicación 31, caracterizado porque la composición comprende aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 10,000 20 ppm, con base en los activos poliméricos, de la micropartícula.

39. El método de conformidad con la reivindicación 31, caracterizado porque la composición es agregada al agua para inyección como parte de un proceso 25 secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo

a partir de la formación subterránea, y se agrega agua a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

40. El método de conformidad con la reivindicación 31, caracterizado porque la formación subterránea es un depósito de hidrocarburo de piedra arenisca o de carbonato.

41. El método de conformidad con la reivindicación 39, caracterizado porque la composición es utilizada en un proyecto de recuperación terciaria de dióxido de carbono y agua, y un proceso de recuperación terciaria de petróleo, un componente de la cual constituye inyección de agua.

42. El método de conformidad con la reivindicación 39, caracterizado porque el agua de inyección es agregada a un pozo en producción.

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ☒

PCT

MODELO DE UTILIDAD ☐

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒ 1
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒ 1.
- Descripción de la invención ☒ 22
- Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas ☒ 2

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial. ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. ☐
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño. ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. ☐

COMPLETA ☐

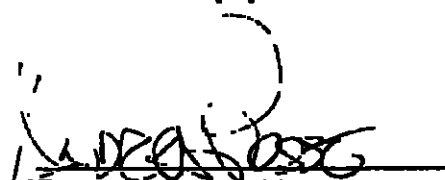
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado. ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. ☐
- Representación gráfica del esquema de trazado ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha: _____