

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 août 2006 (17.08.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/084981 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09K 8/528 (2006.01) C09K 8/536 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/000267

(22) Date de dépôt international : 6 février 2006 (06.02.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0501370 10 février 2005 (10.02.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUTE FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ARGILLIER, Jean-François [FR/FR]; 8, avenue F. Chaveton, F-92210 Saint-Cloud (FR). PASQUIER, David [FR/FR]; 14, rue de la France Mutualiste, F-92100 Boulogne Billancourt (FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: OIL RESERVOIR TREATMENT METHOD INVOLVING THE INJECTION OF NANOPARTICLES CONTAINING AN ANTI-MINERAL DEPOSIT ADDITIVE

(54) Titre : METHODE DE TRAITEMENT DES RESERVOIRS PETROLIERS PAR INJECTION DE NANOPARTICULES CONTENANT UN ADDITIF ANTI DEPOTS MINERAUX

(57) Abstract: The invention relates to a method of treating permeable rocks, comprising the following steps consisting in: producing nanometric particles comprising an active anti-mineral-deposit water-soluble polymer which is encapsulated in a matrix in order to form a nanocomplex or nanosphere or in a membrane in order to form a nanocapsule; maintaining a quantity of said particles in dispersion in a liquid phase; injecting the dispersion into the permeable rock; and releasing the active polymer upon contact with salt water.

(57) Abrégé : L'invention concerne une méthode de traitement de roches perméables dans laquelle on effectue les étapes suivantes: - on fabrique des particules de taille nanométrique comprenant un polymère hydrosoluble actif anti-dépôt minéraux encapsulé soit dans une matrice pour former un nanocomplexe ou une nanosphère, soit dans une membrane pour former une nanocapsule, - on maintient en dispersion une quantité desdites particules dans une phase liquide, - on injecte la dispersion dans la roche perméable, - on libère le polymère actif au contact d'eau salée.

WO 2006/084981 A1

5

**MÉTHODE DE TRAITEMENT DES RÉSERVOIRS PÉTROLIERS PAR
INJECTION DE NANOPARTICULES CONTENANT UN ADDITIF ANTI
10 DÉPÔTS MINÉRAUX**

La présente invention concerne une méthode de traitement préventif des
abords d'un puits d'exploitation d'hydrocarbures, et des zones réservoirs
15 avoisinantes. En particulier, elle concerne l'utilisation d'additifs chimiques
encapsulés sous forme de nanoparticules déformables et spécifiques à la
prévention des dépôts minéraux dénommés additifs "antiscalaire". Il s'agit d'un
traitement préventif "intelligent" de la roche réservoir aux abords des puits de
forage.

20

L'invention repose sur l'idée d'injecter dans le milieu poreux et
perméable des nanoparticules contenant un polymère anti-dépôt ("antiscalaire")
en phase aqueuse, qui se fixent dans le milieu poreux, sans diminuer de
manière sensible la perméabilité de la roche réservoir, et diffusent un fond
25 continu de polymère en présence d'eau plus ou moins salée.

Ainsi, la présente invention concerne une méthode de traitement des
roches réservoirs dans laquelle on effectue les étapes suivantes:

- on fabrique des particules de taille nanométrique comprenant sous
30 forme aqueuse un polymère hydrosoluble actif anti-dépôt minéraux encapsulé

soit dans une matrice pour former un nanocomplexe, soit dans une membrane pour former une nanocapsule,

- on maintient en dispersion une quantité desdites particules dans une phase liquide,

5 - on injecte la dispersion dans la roche perméable,

- on libère le polymère actif au contact d'eau salée.

La phase liquide peut être: aqueuse, organique, ou un mélange des deux.

Les particules peuvent avoir une granulométrie suffisamment faible de façon à ne pas colmater la roche perméable lors de l'injection des
10 nanoparticules.

La granulométrie des nanoparticules peut être inférieure à 1 μm , et de préférence centrée autour de 100 nm.

Les particules peuvent être adaptées à s'adsorber sur la roche à traiter. Les particules peuvent être suffisamment déformables pour améliorer
15 l'injectivité en milieu poreux.

Les nanoparticules peuvent être des complexes polycation/polyanion, le polyanion étant le polymère actif, le polymère cationique, plus ou moins réticulé, ou non réticulé, formant la matrice.

Les nanocapsules peuvent être le résultat d'une polymérisation
20 interfaciale au sein d'une nano émulsion contenant le polymère actif.

Le polymère actif peut être choisi parmi l'un au moins des polymères suivants : les polyphosphates et en particulier l'acide orthophosphorique, les composés organophosphorés comme les esters d'acide phosphorique, les phosphonates et les acides phosphinocarboxyliques, les polymères et
25 copolymères de synthèse à base d'au moins un des monomères suivants : acide acrylique, vinylsulfonique maléique, vinyl acétate, vinyl alcool, acrylamide, et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions phosphonate, les polyaspartates, les polysaccharides (tels que la carboxyméthylinuline, la carboxyméthylcellulose).

30 Le polymère actif, de type hydrosoluble, peut avoir une masse moléculaire comprise entre 400 et 20000 Dalton.

Le polycation peut être hydrosoluble, et choisi parmi les familles suivantes : polyallylamine hydrochloride, chitosane, gélatine.

La réticulation du polycation peut être optimisée pour régler les conditions de largage du polymère actif.

5

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture de la description d'exemples suivants, nullement limitatifs.

10

Le polymère actif est un polymère anti-dépôt ("antiscalaire") classique, comme un polyacrylate, polyphosphate, phosphonate, polysulfonate, de type hydrosoluble, de masse moléculaire généralement assez faible, comprise entre 400 et 20000 dalton. Parmi les principaux inhibiteurs, on peut citer:

- Les polyphosphates et en particulier l'acide orthophosphorique;
- 15 - Les composés organophosphorés comme les esters d'acide phosphorique, les phosphonates et les acides phosphinocarboxyliques;
- Les polymères et copolymères de synthèse à base d'acide acrylique, vinylsulfoniques, maléiques, vinyl acétate, vinyl alcool, acrylamide, comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions phosphonate;
- 20 - Les produits verts tels que les polyaspartates, les polysaccharides (tels que la carboxyméthylcellulose).

Selon l'invention, la granulométrie des particules est suffisamment faible par rapport à la perméabilité du milieu poreux de telle manière que
25 l'on ne risque pas de colmater le milieu poreux lors de l'injection des nanoparticules. La perméabilité du réservoir ne doit pas être réduite de manière significative. A titre d'exemple, la granulométrie des nanoparticules pourrait être inférieure à 1 µm et de préférence centrée sur 100 nm.

30

Les nanoparticules peuvent être avantageusement déformables pour faciliter leur injection dans les milieux poreux.

Selon la méthode, les nanoparticules sont retenues, au moins provisoirement, dans le milieu poreux par rétention mécanique ou, de préférence, par adsorption à la paroi. Avantageusement, les nanoparticules peuvent être chargées (par exemple cationiques) ou fonctionnalisées pour s'adsorber au mieux dans le milieu poreux.

En présence de phase aqueuse, généralement salée, en particulier lors d'opérations de production d'hydrocarbures, le polymère actif anti-dépôt peut diffuser à travers la nanoparticule pour agir en tant qu'additif spécifique. Au niveau du profil de libération du polymère, on peut adapter les nanoparticules pour obtenir une diffusion à faible concentration (de l'ordre de 10 à 50 ppm) dans l'eau salée, par exemple une eau de gisement.

Les nanoparticules peuvent être soit des nanosphères, dans lesquelles le polymère actif "antiscalaire" est emprisonné dans un hydrogel de polymère plus ou moins réticulé, soit sous forme de nanocapsules, le polymère actif "antiscalaire" étant au moins un des constituants du cœur de la capsule entouré d'une membrane.

Dans le cas des nanosphères, un mode de réalisation consiste en la formation de nanocomplexes (hydrogel) polycation/polyanion, le polyanion étant le polymère actif "antiscalaire", le polymère cationique plus ou moins réticulé, ou non réticulé, formant la matrice (gel). On forme un complexe globalement légèrement cationique afin de faciliter son adsorption sur le milieu poreux. Des exemples, écrits ci-après, consistent en la formation de nano complexes par précipitation contrôlée de polyélectrolytes cationiques et anioniques. La taille des nanocomplexes est contrôlée par différents paramètres comme la masse moléculaire des polymères, le rapport des concentrations des deux polyélectrolytes utilisés, la force ionique, éventuellement le pH et éventuellement le taux de réticulation du polycation.

Les nanocapsules, comprenant le polymère hydrosoluble antiscale peuvent être obtenues par différentes voies, en particulier à partir de techniques consistant à former la membrane à partir d'une nano émulsion (appelée aussi mini émulsion). Différentes possibilités de formation d'émulsions nanométriques sont possibles. Une fois la nano émulsion formée, la membrane peut être, par exemple, obtenue par polymérisation interfaciale, comme la polycondensation ou la polyaddition.

Les nano émulsions peuvent être obtenues de la manière suivante :

- formation de nano émulsion par diffusion sans émulsification mécanique. La diffusion de la phase interne vers la phase continue permet d'entraîner un des monomères à l'interface des deux liquides où se produit la réaction de polycondensation avec les monomères présents dans la phase externe;

- formation de nano émulsion par agitation mécanique et des choix spécifiques du système de tensioactifs ;

- formation de nano émulsions à l'aide de procédés membranaires ou par inversion de phase (passage au dessus de température d'inversion de phase).

Parmi les principales familles de polymères cationiques, utilisables pour complexer les polymères inhibiteurs, nous pouvons citer : le polyméthacrylate de tétraéthylammonium propyle, le polyallylamine hydrochloride, le chitosane, la gélatine, ou tout autre polymère cationique hydrosoluble.

Pendant le stockage et au cours de l'injection, les nanoparticules (nanocapsules ou nanosphères) peuvent être maintenues dispersées, soit en phase aqueuse, soit en phase organique.

Pour contrôler le largage intempestif de l'additif actif avant sa mise en place, on optimise les fonctions principales suivantes: faible niveau de la force ionique, pH adéquat, inhibiteur de largage.

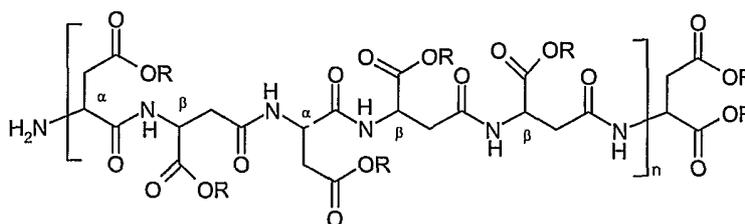
On pourra avantageusement optimiser la fonction de réticulation du polymère cationique afin de contrôler, et ajuster, le mode de largage du polymère actif "antiscale".

5 La mise en dispersion en phase organique peut permettre, d'une part d'avoir une plus longue stabilité au stockage, et d'autre part de minimiser les risques d'endommagement du réservoir (vis-à-vis des phénomènes d'hystérésis de saturation) lors de la mise en place des nanoparticules dans la formation.

10 Les exemples ci-après décrivent la fabrication de nanocomplexes constitués d'un polymère cationique et d'un polymère anionique anti-dépôt "antiscale". Les exemples suivants ne sont nullement limitatifs.

15 **Exemple 1 : Polyaspartate/Polymadquat.**

Le polymère anti-dépôt est un polyaspartate de sodium (BAYPURE DS 100), polymère de masse moléculaire environ égale à 2000 g.mol⁻¹, fourni par la société Bayer.

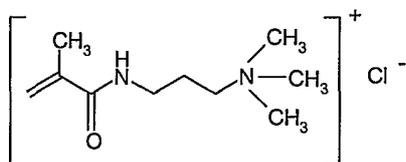


R = Na⁺, NH₄⁺
 n fonction de la méthode de synthèse
 α, β couplage 30:70
 polydisperse

Formule chimique du Polyaspartate

20

Le polycation utilisé a été préparé par polymérisation du chlorure de triméthylammonium propyl méthacrylamide.



Formule chimique du chlorure de triméthylammonium propyl metacrylate

Ce type de polycations peut être préparé à différentes masses moléculaires moyennes, notamment environ 10000, 50000 ou 100000 g.mol⁻¹.

- 5 Quelque soit le pH du milieu dans lequel ces polycations se trouvent, ils sont constamment chargés positivement.

Formation des nano complexes:

a) Rapport de charge n⁺/n⁻:

Etant donné que les deux polyélectrolytes présentent une masse molaire
10 et une densité de charge différentes, le rapport de charge n⁺/n⁻ doit être utilisé. L'existence d'un rapport de charge critique a été mis en évidence, celui-ci n'est pas forcément égal à 1 :1. Ceci peut s'expliquer en terme de différence de longueur de chaîne, masse moléculaire, basicité des groupements ioniques, densité de charge et position des groupements fonctionnels (facteur stérique)
15 des polyélectrolytes utilisés.

Le rapport molaire critique pour le système a été évalué par turbidimétrie pour les trois masses du polycation, il est voisin de 1,6 et non égal à 1.

La teneur globale en masse des deux polymères est de 1,5% en solution
20 aqueuse. Le rapport de charge a été varié et la synthèse effectuée à pH 10. Au dessus du rapport critique, la solution est toujours limpide quel que soit l'excès du polycation. Pour des rapports de charge proches du rapport critique la solution se trouble, un gel de polymère se forme. Un excès de polycation dans le système conduit à la formation d'un complexe chargé positivement, dispersé
25 dans la solution et stabilisé par des répulsions électrostatiques.

b) Masse du polycation:

Les systèmes décrits dans la littérature concernent le plus souvent des polymères de grande masse. Généralement, les interactions entre polyanions lourds et polycations entraînent une séparation de phase macroscopique même à basse température. Le polyanion utilisé, relativement léger, ne conduit pas systématiquement à une séparation de phase en présence du polycation. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature: plus la masse du polycation est importante, plus le complexe formé aura une masse moléculaire importante. Ces résultats ont été établis d'après les analyses en flux force. Les distributions en masse des nano complexes indiquent qu'ils possèdent une taille inférieure à 100 nm.

c) Influence du milieu de largage:

Le premier paramètre à prendre en compte est la force ionique du milieu. Sachant que la cohésion du complexe met en jeu des interactions électrostatiques, une modification de la concentration en sel peut perturber le système, écranter les charges des polyélectrolytes et conduire à la dissociation du complexe.

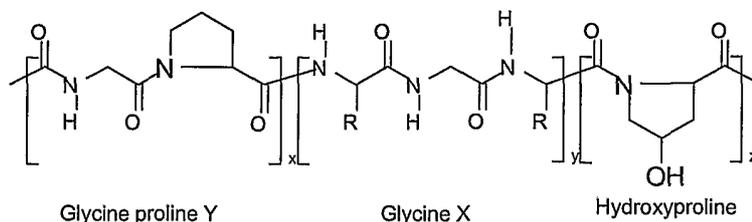
L'influence de la force ionique a été étudié à l'échelle macroscopique pour les rapports de charge 1,0 et 1,6 à pH 10. Les résultats sont extrapolés pour les rapports au dessus du rapport critique de charge. Des sels mono et divalents ont été étudiés (NaCl, KCl, CaCl₂).

Lorsqu'on augmente la concentration en sel, on observe dans un premier temps un gonflement des nano complexes. A partir d'une concentration critique, le complexe initialement insoluble, est solubilisé. Pour les sels monovalents cette concentration critique est comprise entre 15 et 20 g.l⁻¹. La valeur est bien inférieure pour le CaCl₂.

Au vu de l'ensemble des résultats concernant le milieu de largage, le nano complexe peut ne pas être suffisamment résistant à la force ionique. Au contact avec le milieu de largage, le complexe risque donc de se dissocier trop rapidement. Pour améliorer cette fonction, on préconise de réaliser une réticulation du polymère cationique.

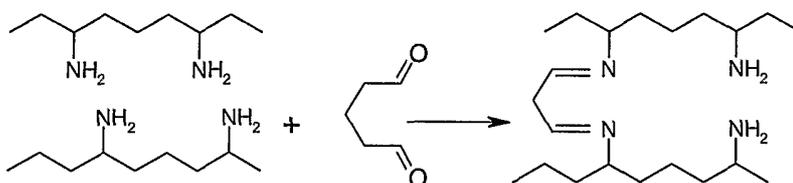
Exemple 2 : Polyaspartate/gélatine

La gélatine de type A peut être utilisée comme autre type de polycation. Elle est obtenue par hydrolyse ménagée du collagène issu de la peau de porc. Elle est formée de protéines et sa masse moléculaire est mal définie. Elle possède une charge globale pH-dépendante avec un point isoélectrique voisin de 8. En dessous de ce seuil, sa charge est globalement positive, ce qui la rend intéressante en vue d'une complexation avec le polyaspartate de sodium.



Formule chimique de la gélatine type A

Ce polymère d'origine naturelle est très peu soluble dans l'eau froide mais s'hydrate facilement au dessus de 40°C. Sa dissolution se fait donc à chaud. Par abaissement de la température, la gélatine possède des propriétés de gélification à basse température et elle peut être réticulée chimiquement (groupements glycines).



15

Réticulation de la gélatine avec le glutaraldéhyde

Formation des nano complexes:

La gélatine présente un point isoélectrique entre 7 et 9. Pour une valeur de pH inférieure au point isoélectrique, elle sera chargée positivement. Pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 5, les deux électrolytes sont suffisamment chargés pour complexer.

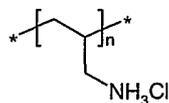
La gélatine offre la possibilité d'une réticulation chimique ce qui donne une certaine rigidité aux nano complexes. L'agent réticulant est le glutaraldéhyde. Il réagit facilement à température ambiante en changeant de couleur. Les fonctions aldéhyde réagissent avec les fonctions amines des résidus de lysine de la chaîne de gélatine pour aboutir à une base de Schiff. Afin d'obtenir des nano complexes plus « rigides », la synthèse est effectuée à 40°C de telle manière que la gélatine soit soluble dans l'eau, le système est ensuite porté à 8°C afin de rigidifier localement les chaînes de gélatine. L'agent réticulant est ajouté à la solution, après une heure de réaction à température ambiante, la réticulation est stoppée par ajout de bisulfite de sodium. La réaction doit être réalisée à une valeur de pH permettant d'avoir un nombre important de fonctions $-NH_2$ disponibles à la réaction de réticulation.

La mise en contact des nano complexes, réticulés ou non, avec une solution saline montre que seuls les nano complexes réticulés ne se solubilisent pas, même à force ionique élevée.

Des essais de réticulation ont été menés sur différents échantillons contenant des rapports massiques (gélatine/polyaspartate) variables. Dans certaines conditions, les solutions des complexes réticulés obtenues sont limpides. Une analyse granulométrique a mis en évidence deux populations des particules autour de 30 et 60 nm.

Exemple 3 : Polyaspartate/polyallylamine hydrochloride

L'hydrochlorure de polyallylamine est un polycation synthétique réticulable chimiquement. Ce polymère est commercialement disponible (Aldrich) et possède une masse de 15000 g.mol^{-1} . Il est pH dépendant, les charges positives sont portées par l'ion ammonium. A pH basique on a libération d'un proton pour donner une amine $-NH_2$. La présence des fonctions amine permet, comme dans le cas de la gélatine, la réticulation chimique.

Formule chimique de la polyallylamine hydrochloride:

La synthèse est effectuée à un pH = 9. La teneur en masse des polymères est égale à 1,5%. Le rapport de charge (n^+/n^-) étudié varie entre 0,3 et 2,5. La stabilité des nano complexes est observée pour un rapport >1,7.

5

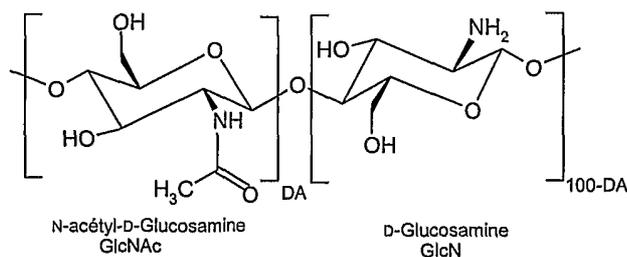
Exemple 4 : Polyaspartate /chitosane (CT)

Le polyanion est celui le polyaspartate cité dans les exemples 1, 2 et 3. Le polycation est le chitosane.

Le chitosane est le principal dérivé de la chitine. La chitine, polymère naturel, est le polysaccharide le plus abondant sur terre avec la cellulose. Sa structure chimique, résulte de l'enchaînement d'unités de répétition N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine liées β -(1→4). La chitine est un élément structural important de l'exosquelette des arthropodes (crabes, crevettes, insectes,...) et de l'endosquelette des céphalopodes (seiches,...).

Le chitosane est issu de la désacétylation de la chitine en milieu alcalin, mais il existe aussi de façon parcellaire à l'état naturel.

La chitine et le chitosane se différencient par la proportion des unités acétylées présentes dans le copolymère, appelée aussi degré d'acétylation (noté DA). Bien que le terme « chitosane » soit usuellement limité à toute chitine suffisamment N-désacétylée pour être soluble en milieu acide dilué, il n'existe pas de nomenclature officielle proposant de limite précise entre les deux termes.

Formule chimique de la chitine et du chitosane

Le chitosane est une polyamine qui forme des sels dans des solutions d'acides dilués (excepté H_2SO_4 à température ambiante) pour produire un polyélectrolyte de type polycation.

Le chitosane est disponible de manière commerciale (Aldrich, Fluka, France Quitine, Marinard), cependant le DA et la masse molaire ne sont pas connus dans tous les cas.

Formation des nano complexes:

La formation a lieu à $pH = 5$; la solution du polyanion est ajoutée goutte à goutte, sous agitation magnétique, à la solution du polycation.

En fonction du rapport des concentrations des polyélectrolytes l'obtention de nano complexe est possible. Les concentrations 0,1% masse de polyaspartate et 0,2% et 0,5% masse de chitosane permettent la formation de nanocomplexes présentant une taille autour de 100 nm et une charge globale positive.

Réticulation des nano complexes:

Une diminution de la valeur de la charge est observée après la réticulation des nano complexes. Elle passe de +35 mV pour les nano complexes à +3 mV après réticulation.

La variation de la taille en présence d'une solution saline est restreinte dans le cas des nano complexes ayant suivi une réticulation.

Ce couple paraît un bon candidat pour le largage contrôlé du polymère antiscale (polyaspartate) en présence d'eau salée.

Exemple 5 : Carboxyméthylinuline /chitosane (CT)

Le polycation est le chitosane de l'exemple 4. Le polyanion est la carboxyméthylinuline (par exemple, le produit référencé Dequest PB11625 fabriqué par SOLUTIA). En fonction du rapport des concentrations des polyélectrolytes l'obtention de nano complexe est possible. Les concentrations par exemple de 0,05% masse de carboxyméthylinuline et 0,25% et 0,5% masse de chitosane permettent la formation de nanocomplexes présentant une taille légèrement inférieure à 100 nm et une charge globale positive.

Exemple 6 : Aquarite ® / chitosane (CT)

L'aquarite est un composé commercial de la société Rhodia, il s'agit d'un copolymère vinylsulfonique-acide acrylique terminé phosphonate. Le polycation est le chitosane de l'exemple 4. En fonction du rapport des concentrations des polyélectrolytes l'obtention de nanocomplexe est possible. Les concentrations par exemple de 0,03% ou 0,05% masse d'Aquarite et 0,5% masse de chitosane permettent la formation de nanocomplexes présentant une taille légèrement inférieure à 100 nm et une charge globale positive.

REVENDICATIONS

1) Méthode de traitement de roches perméables, caractérisée en ce que l'on effectue les étapes suivantes:

- 5 - on fabrique des particules de taille nanométrique comprenant, sous forme aqueuse, un polymère hydrosoluble actif anti-dépôt minéraux encapsulé soit dans une matrice pour former un nanocomplexe, soit dans une membrane pour former une nanocapsule,
- 10 - on maintient en dispersion une quantité desdites particules dans une phase liquide,
- on injecte la dispersion dans la roche perméable,
- on libère le polymère actif au contact d'eau salée.

2) Méthode selon la revendication 1, dans laquelle ladite phase liquide
15 est: aqueuse, organique, ou un mélange des deux.

3) Méthode selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle lesdites
particules ont une granulométrie suffisamment faible de façon à ne pas
colmater la roche perméable lors de l'injection des nanoparticules.

20

4) Méthode selon la revendication 3, dans laquelle la granulométrie des
nanoparticules est inférieure à 1 μm , et de préférence centrée autour de
100 nm.

25 5) Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle
lesdites particules sont adaptées à s'adsorber sur la roche à traiter.

6) Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les
nanoparticules sont des complexes polycation/polyanion, le polyanion étant le
30 polymère actif sous forme aqueuse, le polymère cationique, plus ou moins
réticulé ou non réticulé, formant la matrice.

7) Méthode selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle les nanocapsules sont le résultat d'une polymérisation interfaciale au sein d'une nano émulsion contenant le polymère actif en phase aqueuse.

5 8) Méthode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère actif est choisi parmi l'un au moins des polymères suivants : les polyphosphates et en particulier l'acide orthophosphorique, les composés organophosphorés comme les esters d'acide phosphorique, les phosphonates et les acides phosphinocarboxyliques, les polymères et copolymères de synthèse à
10 base d'au moins un des monomères suivants : acide acrylique, vinylsulfonique maléique, vinyl acétate, vinyl alcool, acrylamide, et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions phosphonate, les polyaspartates, les polysaccharides (tels que la carboxyméthylinuline, la carboxyméthylcellulose).

15 9) Méthode selon la revendication 8, dans laquelle le polymère actif, de type hydrosoluble, a une masse moléculaire comprise entre 400 et 20000 Dalton.

20 10) Méthode selon la revendication 6, dans laquelle le polycation est hydrosoluble, et choisi parmi les familles suivantes : polyallylamine hydrochloride, chitosane, gélatine.

25 11) Méthode selon l'une des revendications 6 ou 10, dans laquelle la réticulation du polycation est optimisée pour régler les conditions de largage du polymère actif.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/000267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K8/528 C09K8/536

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/12674 A (T R OIL SERVICES LIMITED; BOURNE, HUGH, MALCOLM; HEATH, STEPHEN, MARK) 14 February 2002 (2002-02-14) page 2, line 26 - page 3, line 29 page 4, line 21 - page 5, line 24 page 15, line 22 - page 16, line 4 page 25, line 17 - page 26, line 2	1-7, 10
X	US 6 380 136 B1 (BATES CHRISTOPHER IAN ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) column 1, line 51 - column 2, line 44 column 9, line 21 - line 40 column 10, line 24 - line 39 ----- -/--	1-6, 8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2006

Date of mailing of the international search report

20/06/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/000267

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/074646 A1 (KOTLAR HANS KRISTIAN ET AL) 22 April 2004 (2004-04-22) paragraph [0001] paragraph [0006] - paragraph [0009] paragraph [0013] - paragraph [0017] paragraph [0022] paragraph [0028] - paragraph [0035]	1-8,10
X	WO 2004/016906 A (BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED; COLLINS, IAN, RALPH; JONES,) 26 February 2004 (2004-02-26) page 4, line 30 - page 5, line 16 page 6, line 11 - page 7, line 27	1-8,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2006/000267

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0212674	A	14-02-2002 AU 7858701 A	18-02-2002
US 6380136	B1	30-04-2002 AU 722167 B2	27-07-2000
		AU 2970297 A	05-01-1998
		BR 9709380 A	02-05-2000
		CA 2255940 A1	04-12-1997
		DE 69714991 D1	02-10-2002
		DE 69714991 T2	24-04-2003
		EA 1879 B1	22-10-2001
		EP 0902859 A1	24-03-1999
		ES 2185018 T3	16-04-2003
		WO 9745625 A1	04-12-1997
		GB 2330602 A	28-04-1999
		NO 985557 A	01-02-1999
		PT 902859 T	31-12-2002
US 2004074646	A1	22-04-2004 AU 1512502 A	27-05-2002
		EA 5108 B1	28-10-2004
		EP 1339945 A1	03-09-2003
		WO 0240828 A1	23-05-2002
		NO 20032243 A	11-07-2003
		US 2005159559 A1	21-07-2005
WO 2004016906	A	26-02-2004 AU 2003252985 A1	03-03-2004
		EG 23506 A	07-02-2006
		EP 1534927 A1	01-06-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000267

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C09K8/528 C09K8/536

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/12674 A (T R OIL SERVICES LIMITED; BOURNE, HUGH, MALCOLM; HEATH, STEPHEN, MARK) 14 février 2002 (2002-02-14) page 2, ligne 26 - page 3, ligne 29 page 4, ligne 21 - page 5, ligne 24 page 15, ligne 22 - page 16, ligne 4 page 25, ligne 17 - page 26, ligne 2	1-7, 10
X	US 6 380 136 B1 (BATES CHRISTOPHER IAN ET AL) 30 avril 2002 (2002-04-30) colonne 1, ligne 51 - colonne 2, ligne 44 colonne 9, ligne 21 - ligne 40 colonne 10, ligne 24 - ligne 39 ----- -/--	1-6, 8

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

'Z' document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juin 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/06/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boulon, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000267

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 2004/074646 A1 (KOTLAR HANS KRISTIAN ET AL) 22 avril 2004 (2004-04-22)</p> <p>alinéa [0001]</p> <p>alinéa [0006] - alinéa [0009]</p> <p>alinéa [0013] - alinéa [0017]</p> <p>alinéa [0022]</p> <p>alinéa [0028] - alinéa [0035]</p>	1-8,10
X	<p>WO 2004/016906 A (BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED; COLLINS, IAN, RALPH; JONES,) 26 février 2004 (2004-02-26)</p> <p>page 4, ligne 30 - page 5, ligne 16</p> <p>page 6, ligne 11 - page 7, ligne 27</p>	1-8,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000267

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0212674	A	14-02-2002	AU 7858701 A	18-02-2002
US 6380136	B1	30-04-2002	AU 722167 B2	27-07-2000
			AU 2970297 A	05-01-1998
			BR 9709380 A	02-05-2000
			CA 2255940 A1	04-12-1997
			DE 69714991 D1	02-10-2002
			DE 69714991 T2	24-04-2003
			EA 1879 B1	22-10-2001
			EP 0902859 A1	24-03-1999
			ES 2185018 T3	16-04-2003
			WO 9745625 A1	04-12-1997
			GB 2330602 A	28-04-1999
			NO 985557 A	01-02-1999
			PT 902859 T	31-12-2002
US 2004074646	A1	22-04-2004	AU 1512502 A	27-05-2002
			EA 5108 B1	28-10-2004
			EP 1339945 A1	03-09-2003
			WO 0240828 A1	23-05-2002
			NO 20032243 A	11-07-2003
			US 2005159559 A1	21-07-2005
WO 2004016906	A	26-02-2004	AU 2003252985 A1	03-03-2004
			EG 23506 A	07-02-2006
			EP 1534927 A1	01-06-2005