

(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
30 janvier 2020 (30.01.2020)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/020649 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 220/56 (2006.01) E21B 43/16 (2006.01)

C09K 8/588 (2006.01) C08K 5/55 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/068622

(22) Date de dépôt international :

10 juillet 2019 (10.07.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1856972 26 juillet 2018 (26.07.2018) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex
(FR).

(72) Inventeurs : DELFORT, Bruno ; IFP Energies nouvelles,
1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Ce-
dex (FR). HENAUT, Isabelle ; IFP Energies nouvelles, 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

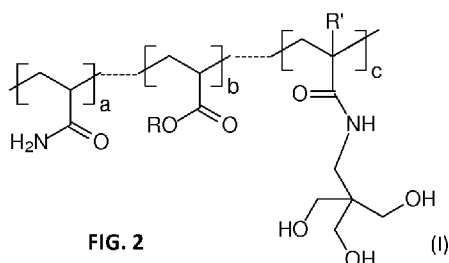
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: POLYMERS FOR THE ASSISTED RECOVERY OF HYDROCARBONS

(54) Titre : POLYMERES POUR LA RECUPERATION ASSISTEE D'HYDROCARBURES



(57) Abstract: The invention relates to a water-soluble polymer for the assisted recovery of hydrocarbons, of formula (I), where R is a hydrogen atom or an alkaline element, R' is a hydrogen atom or a methyl radical. The coefficients a, b and c are defined as follows: $a/(a+b+c)$ is greater than or equal to 0.50; $b/(a+b+c)$ is between 0 and 0.50, limits inclusive; $c/(a+b+c)$ is between 0.001 and 0.20, limits inclusive; with all the ratios $a/(a+b+c)$, $b/(a+b+c)$, $c/(a+b+c)$ having a sum that is equal to 1. The invention also relates to the method for preparing said polymer and its use for the assisted recovery of hydrocarbons.

(57) Abrégé : L'invention concerne un polymère hydrosoluble, pour la récupération assistée d'hydrocarbures, de formule (I) où R est un atome d'hydrogène ou un élément alcalin R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle Les coefficients a, b et c sont définis de la façon suivante : $a/(a+b+c)$ est supérieur ou égal à 0,50 $b/(a+b+c)$ est compris entre 0 et 0,50, bornes incluses $c/(a+b+c)$ est compris entre 0,001 et 0,20, bornes incluses l'ensemble des rapports $a/(a+b+c)$, $b/(a+b+c)$, $c/(a+b+c)$ ayant une somme égale à 1. L'invention concerne également le procédé de préparation dudit polymère, et son utilisation pour la récupération assistée d'hydrocarbures.

WO 2020/020649 A1

POLYMERES POUR LA RECUPERATION ASSISTEE D'HYDROCARBURES**DOMAINE TECHNIQUE**

5 La présente invention concerne le domaine de l'exploration et l'exploitation d'une formation souterraine. L'invention concerne plus particulièrement le traitement d'un fluide récupéré de la formation souterraine.

L'invention concerne notamment le domaine de la récupération assistée des hydrocarbures (EOR de l'anglais Enhanced Oil Recovery) et le domaine du traitement des eaux de production.

10

ART ANTERIEUR

Pour l'exploration et l'exploitation d'une formation souterraine, il est courant d'injecter un fluide dans la formation souterraine afin d'augmenter l'efficacité des procédés (Han D. K. & al, Recent
15 Development of Enhanced oil Recovery in China, J. Petrol. Sci. Eng. 22(1-3) : 181-188 ; 1999). Pour optimiser ces procédés, il est d'usage d'inclure au moins un additif dans le fluide injecté. Cet additif peut prendre la forme d'une formulation de molécules organiques, telles que des polymères, des copolymères et/ou des tensioactifs, etc. Cette formulation peut également renfermer des molécules inorganiques telles que des minéraux (argiles, barytine, etc.) des particules d'oxydes (oxydes de
20 titane, oxydes de fer, etc.) etc. L'ajout d'additif(s) pose certains problèmes liés notamment à la présence de l'additif ou de molécules le constituant dans l'eau produite.

Pour la récupération assistée de pétrole notamment, il est intéressant de savoir si l'additif utilisé, en général des polymères, des copolymères et des tensio-actifs, se retrouve dans l'eau produite, afin de
25 réaliser un traitement de l'eau adéquat.

Il existe plusieurs méthodes de récupération assistée de pétrole. Lorsque le fluide injecté, aussi appelé fluide de balayage, est additionné de composés, on parle de récupération assistée tertiaire. Ces composés chimiques sont des polymères, tensioactifs, des composés alcalins, ou des mélanges
30 de ces composés. Par rapport à une simple injection d'eau ou de saumure, l'intérêt de la présence d'un polymère est d'augmenter la viscosité du fluide de balayage et par conséquent d'améliorer le rapport de mobilité entre le fluide injecté et les hydrocarbures en place dans la formation souterraine.

Le rendement de récupération en hydrocarbures est augmenté à l'aide d'une meilleure efficacité du balayage de la formation (Han D. K. & al, Recent Development of Enhanced oil Recovery in China, J. Petrol. Sci. Eng. 22(1-3) : 181-188 ; 1999). Les polymères utilisés dans cette méthode sont généralement des polymères de fortes masses moléculaires choisis pour leurs propriétés

5 viscosifiantes à concentrations modérées.

Lors des opérations de production pétrolière, de l'eau est fréquemment coproduite avec le pétrole brut, un rapport de 3 barils d'effluent aqueux pour un baril de pétrole brut est couramment annoncé. Le pétrole brut et l'eau doivent ensuite être séparés. Le pétrole est alors transporté sur son lieu de raffinage et l'eau est traitée pour en éliminer les composés indésirables et être conforme aux normes

10 de rejet.

Différentes techniques sont appliquées pour traiter les eaux de production notamment pour éliminer les gouttes de brut dispersées : sédimentation par séparation gravitaire, centrifugation, flottation avec ou sans injection de gaz et filtration.

15 L'utilisation de polymères dans la récupération assistée tertiaire pose néanmoins des problèmes pratiques. Au niveau des puits producteurs, on récupère un mélange de fluide aqueux et d'hydrocarbures sous forme d'une émulsion dont le rapport eau/hydrocarbure évolue en fonction de la durée de production. La présence de polymère dans le fluide de production, du fait de l'effet viscosifiant ce celui-ci, rend plus difficile la séparation des différents fluides (huile/gaz/eau) et, en

20 particulier, les traitements secondaires de l'eau (Zhang Y.Q & al. Treatment of produced water from polymer flooding in oil production by the combined method of hydrolysis acidification dynamic membrane bioreactor-coagulation process, J. Petrol. Sci. Eng., 74 (1-2) : 14-19, 2010). Lorsque l'effluent de production arrive en surface, il est traité dans une unité de surface. Cette unité permet de séparer les différents fluides, gaz, huile et eau. A l'issue du traitement de surface, les

25 hydrocarbures sont prêts à être raffinés. L'eau est traitée et dépolluée afin de minimiser les rejets de produits toxiques dans l'environnement, dont les seuils sont soumis à des normes. La présence du polymère dans les fluides produits, comme il est rapporté dans le document SPE 65390 (2001) "Emulsification and stabilization of ASP Flooding Produced liquid", peut entraîner la stabilisation des émulsions dans les fluides produits et poser des problèmes au niveau des procédés de traitement de

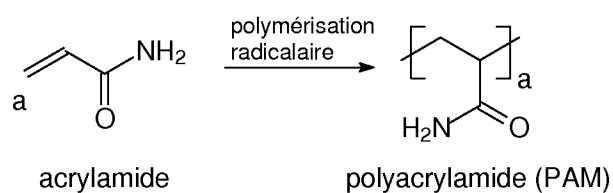
30 surface, au niveau de la séparation eau/huile/gaz et en particulier, au niveau des procédés de traitement secondaires de l'eau.

Si l'intérêt de la présence d'un polymère est d'augmenter la viscosité de l'eau de balayage pour améliorer l'extraction des hydrocarbures en place dans la formation souterraine, la viscosité de l'eau lorsqu'elle est produite devient en revanche un obstacle à la séparation entre l'eau et les hydrocarbures.

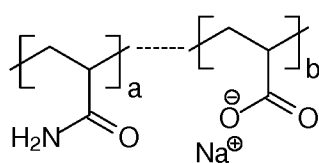
5 Ce problème a amené les opérateurs du domaine à envisager des moyens pour réduire la viscosité de l'eau produite afin d'améliorer la séparation entre l'eau et les hydrocarbures. Parmi ces moyens, la dégradation du ou des polymères viscosifiants dans l'eau produite est envisagée et est décrite dans l'art antérieur.

10 Les polymères conventionnels utilisés pour la récupération assistée de pétrole (EOR) sont des polymères de masses molaires élevées qui appartiennent généralement à la famille des polyacrylamides (PAM) ou des polyacrylamides partiellement hydrolysés (HPAM). Ils peuvent éventuellement renfermer des motifs monomères de type N-vinylpyrrolidone ou acrylamido-tertiobutylsulfonate (ATBS).

15 Les polyacrylamides sont obtenus par polymérisation radicalaire de l'acrylamide selon le schéma général suivant.



20 Les polyacrylamides partiellement hydrolysés sont des copolymères de l'acrylamide avec soit de l'acide acrylique soit un acrylate par exemple un acrylate d'un élément alcalin tel que par exemple le sodium. On peut les représenter par exemple par la formule générale suivante dans laquelle l'élément alcalin est le sodium. Le motif monomère acrylamide est généralement majoritaire.



Les polyacrylamides partiellement hydrolysés peuvent être obtenus par exemple par copolymérisation de l'acrylamide avec de l'acide acrylique dont la fonction acide carboxylique pourra être éventuellement neutralisée en fonction carboxylate d'un élément alcalin tel que par exemple le sodium. Les polyacrylamides partiellement hydrolysés peuvent être également obtenus par

5 copolymérisation de l'acrylamide avec un acrylate d'un élément alcalin tel que par exemple l'acrylate de sodium. Les polyacrylamides partiellement hydrolysés peuvent également être obtenus par une polymérisation de l'acrylamide en polyacrylamide suivie d'une hydrolyse partielle des fonctions amides en fonction acides carboxyliques ou en fonctions carboxylates de sels alcalins.

Les HPAM peuvent être des copolymères statistiques ou à blocs.

10 La figure 1 résume les voies de synthèses des polyacrylamides partiellement hydrolysés de l'art antérieur dans le cas où l'élément alcalin est le sodium.

La dégradation de ces polymères afin d'atténuer ou de supprimer leur effet viscosifiant est décrite notamment dans le document « SPE-163751 Chemical degradation of HPAM by oxidization in

15 produced water, (2013) » dans lequel les HPAM sont dégradés par l'action d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou le persulfate de sodium ou par photodégradation en présence de dioxyde de titane.

Le document SPE-169719-MS « Treating back produced polymer to enable use of conventional water treatment technologies , (2014) » décrit, afin de réduire la viscosité de l'eau produite, la dégradation

20 de polymères HPAM par l'action de différents oxydants tels que le persulfate de potassium, le percarbonate de potassium, le peroxyde d'hydrogène, l'hypochlorite de sodium, le réactif de Fenton ou le permanganate de potassium.

Le document « SPE-179776-MS Management of viscosity of the back produced viscosified water, (2016) » décrit, afin de réduire la viscosité de l'eau produite, la dégradation de polymères HPAM par

25 voie mécano-chimique, par voie thermique et par voie chimique notamment au moyen de dérivés chlorés.

Les moyens figurant dans l'art antérieur pour dégrader le polymère reposent essentiellement sur l'emploi de réactifs chimiques notamment des agents oxydants (Ahmadum & al ; Review of technologies for oil and gas produced water management ; J. Hazard Mater., 170(2-3) : 530-551.

30 2009). L'efficacité du traitement dépend essentiellement de la réactivité propre de ces agents oxydants, de leur concentration et des conditions dans lesquelles la dégradation sera effectuée notamment la température et le temps de réaction. Les opérations décrites consistent à partir d'un

polymère qui est un HPAM conventionnel, à optimiser le choix et la concentration de l'agent oxydant ainsi que les conditions de réaction.

Certains fluides utilisés notamment comme fluides dans des opérations de fracturation hydrauliques renferment d'autres polymères qui peuvent être réticulés sous l'action de dérivés du bore. Cette réticulation permet d'accroître la viscosité du fluide et/ou de conduire à la formation de gels. Cette augmentation de viscosité est recherchée afin d'améliorer l'efficacité du fluide. Les brevets US3,800,872, US6,060,436 et US6,642,185 décrivent l'utilisation de tels fluides.

Les polymères connus et utilisés pour ces applications appartiennent généralement aux familles des polyalcools vinyliques ou aux polysaccharides tels que les gommes de guar, les hydroxyéthylcelluloses, les carboxyethyl celluloses, les galactomananes. Ils présentent la particularité de renfermer des fonctions hydroxyles. Ce sont ces fonctions qui réagissent avec les dérivés du bore pour créer des liaisons entre les chaînes de polymères et accroître ainsi la viscosité des solutions les contenant.

Les dérivés du bore utilisés sont généralement choisis parmi l'acide borique, les sels de l'acide borique tel que le metaborate de sodium, le tetraborate de sodium, les borates organiques.

Selon cet art antérieur, la viscosité de solutions aqueuses renfermant certains polymères qui ne sont pas des PAM ou des HPAM peut être augmentée suite à une réaction chimique avec certains dérivés du bore.

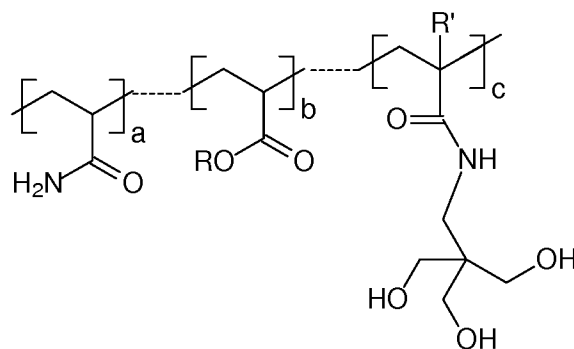
De manière surprenante, la viscosité de solutions aqueuses renfermant les polymères de l'invention est en revanche diminuée suite à une réaction chimique avec certains dérivés du bore.

La Demanderesse a ainsi découvert de manière surprenante que l'on pouvait injecter un fluide aqueux renfermant un polymère particulier répondant à la formule générale (I) de l'invention et permettant d'augmenter la viscosité du fluide aqueux afin de l'adapter à celle de l'huile à produire.

La Demanderesse a également découvert qu'il était alors possible, lorsque le fluide est reproduit en surface, et suite à un traitement chimique approprié, de réduire ou annuler l'effet viscosifiant du polymère de l'invention afin de recouvrer une viscosité proche ou égale de celle qu'aurait le fluide en l'absence de ce polymère viscosifiant.

DESCRIPTION DE L'INVENTIONRésumé de l'invention

- 5 L'invention concerne un polymère hydrosoluble pour la récupération assistée d'hydrocarbures, de formule (I)



(I)

10 où

R est un atome d'hydrogène ou un élément alcalin

R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

Les coefficients a, b et c sont définis de la façon suivante :

a/(a+b+c) est supérieur ou égal à 0,50, de préférence supérieur ou égal à 0,60

15 b/(a+b+c) est compris entre 0 et 0,50, de préférence compris entre 0,10 et 0,40, bornes incluses,

c/(a+b+c) est compris entre 0,001 et 0,20, de préférence compris entre 0,01 et 0,10, bornes incluses,

l'ensemble des rapports a/(a+b+c), b/(a+b+c), c/(a+b+c) ayant une somme égale à 1.

L'invention concerne également un procédé de préparation dudit polymère dans lequel le polymère
20 hydrosoluble selon l'invention est préparé par polymérisation radicalaire entre :

de l'acrylamide,

éventuellement de l'acide acrylique et/ou un sel alcalin de l'acide acrylique

et du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide et/ou du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylméthacrylamide.

25

Dans un mode de réalisation, on peut utiliser de l'acide acrylique et on peut effectuer une deuxième étape de neutralisation de l'acide en sel au moyen d'une base alcaline par exemple la soude ou la potasse.

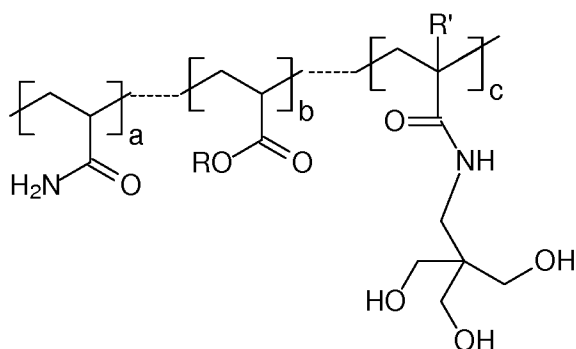
- 5 Dans un mode de réalisation, dans lequel $b=0$ le polymère hydrosoluble selon l'invention est préparé par polymérisation entre de l'acrylamide et du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide et/ou du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylméthacrylamide.

Avantageusement, la réaction de polymérisation est conduite en phase aqueuse et amorcée par un ou plusieurs amorceurs de polymérisation radicalaire tels que les peroxydes ou les hydroperoxydes organiques, les composés azoïques tel que le 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile), les persulfates d'ammonium ou de cations alcalins, à une température généralement comprise entre 20°C et 100°C, le plus généralement entre la température ambiante et 80°C, de préférence sous une atmosphère inerte, pendant une durée comprise entre 2 minutes et 12 heures.

15 Ledit polymère hydrosoluble est avantageusement isolé à l'issue de la réaction de polymérisation, par exemple par précipitation dans un antisolvant choisi de préférence parmi les solvants organiques connus de l'homme du métier, notamment l'acétone ou le méthanol, pour obtenir un polymère précipité.

20 L'invention concerne également un procédé de récupération assistée d'hydrocarbures dans une formation souterraine, notamment de pétrole brut, comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) on injecte au moins un fluide dans ladite formation souterraine, le dit fluide injecté comprenant au moins un polymère hydrosoluble en solution aqueuse, de formule (I)



(I)

où

R est un atome d'hydrogène ou un élément alcalin

R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

Les coefficients a, b et c sont définis de la façon suivante :

- 5 a/(a+b+c) est supérieur ou égal à 0,50, de préférence supérieur ou égal à 0,60
b/(a+b+c) est compris entre 0 et 0,50, de préférence compris entre 0,10 et 0,40, bornes incluses,
c/(a+b+c) est compris entre 0,001 et 0,20, de préférence compris entre 0,01 et 0,10, bornes incluses,
l'ensemble des rapports a/(a+b+c), b/(a+b+c), c/(a+b+c) ayant une somme égale à 1.
- 10 b) on récupère au moins un effluent de production de ladite formation souterraine comprenant
au moins une phase aqueuse et une phase organique.

Le procédé peut comprendre une étape c) dans laquelle on traite l'effluent comprenant le polymère
hydrosoluble avec au moins un réactif dérivé du bore afin de diminuer la viscosité de la phase
15 aqueuse dudit effluent de production pour permettre la séparation et/ou le traitement ultérieur de
ladite phase aqueuse traitée avec ledit réactif dérivé du bore.

Avantageusement, le réactif dérivé du bore est choisi parmi les polyborates alcalins ou
alcalino-terreux ou d'ammonium, l'acide borique ou les sels alcalins ou alcalino-terreux ou
d'ammonium de l'acide borique.

20

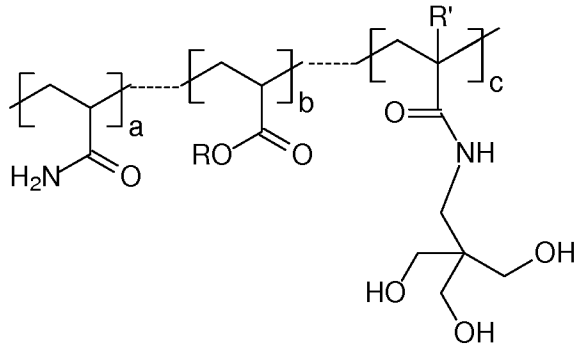
De manière préférée, le réactif dérivé du bore est choisi parmi le tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,
l'octaborate di sodique $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, le pentaborate d'ammonium $(\text{NH}_4)_5\text{B}_5\text{O}_{16}$, de manière très
préférée le tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Le procédé peut comprendre une étape d) de séparation de la phase aqueuse et de la phase
25 organique dudit effluent de production.

Les étapes c) et d) peuvent être interverties et/ou répétées.

Ladite phase aqueuse de l'effluent de production contenant ledit polymère traitée avec ledit réactif
dérivé du bore peut être mise en contact avec un acide pour retrouver sa viscosité initiale.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un polymère hydrosoluble comme additif au fluide injecté dans un procédé de récupération assistée d'hydrocarbures dans une formation souterraine, notamment de pétrole brut, ledit polymère hydrosoluble étant de formule (I) :



5 (I)

Où :

R est un atome d'hydrogène ou un élément alcalin

R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

10 Les coefficients a, b et c sont définis de la façon suivante :

a/(a+b+c) est supérieur ou égal à 0,50, de préférence supérieur ou égal à 0,60,

b/(a+b+c) est compris entre 0 et 0,50, de préférence compris entre 0,10 et 0,40, bornes incluses

c/(a+b+c) est compris entre 0,001 et 0,20, de préférence compris entre 0,01 et 0,10, bornes incluses

l'ensemble des rapports a/(a+b+c), b/(a+b+c), c/(a+b+c) ayant une somme égale à 1.

15

Liste des figures

La figure 1 présente le schéma des voies de synthèse de polyacrylamides partiellement hydrolysés de l'art antérieur.

20 La figure 2 présente la formule chimique (I) des polymères selon l'invention.

La figure 3 présente le schéma de synthèse pour les polymères selon l'invention. La figure 3A représente le schéma de synthèse du polymère selon l'invention lorsque b est différent de 0, la figure

3B représente le schéma de synthèse du polymère selon l'invention, sans acide acrylique ou sel de l'acide acrylique, lorsque b est égal à 0.

Les figures illustrent l'invention à titre non limitatif.

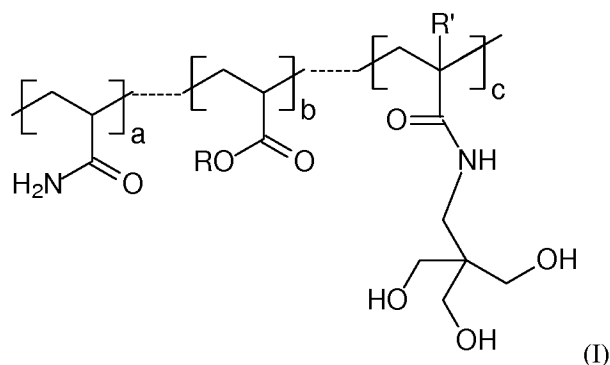
5

Description détaillée de l'invention

La présente invention concerne la synthèse et l'utilisation d'une famille de polymères particulièrement adaptée pour d'une part, avoir pour effet d'augmenter la viscosité du fluide de balayage lorsqu'ils sont incorporés à ce fluide, et d'autre part, de ne plus avoir cet effet sous l'action d'un réactif chimique approprié lorsque l'on désire recouvrer une viscosité plus faible.

Les polymères viscosifiants particuliers répondant à la formule générale (I) appartiennent à la famille générale des polyacrylamides ou des polyacrylamides partiellement hydrolysés, mais s'en différencient par la présence au sein de la chaîne polymère de motifs particuliers qui leur apportent les propriétés particulières décrites.

Les polymères de l'invention répondent à la formule générale (I) suivante



dans laquelle

20 R est un atome d'hydrogène ou un élément alcalin

R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Les coefficients a, b et c sont définis de la façon suivante :

a/(a+b+c) est supérieur ou égal à 0,50, de préférence supérieur ou égal à 0,60

b/(a+b+c) est compris entre zéro et 0,50, de préférence compris entre 0,10 et 0,40, bornes incluses

25 c/(a+b+c) est compris entre 0,001 et 0,20, de préférence compris entre 0,001 et 0,10, bornes incluses.

l'ensemble des rapports $a/(a+b+c)$, $b/(a+b+c)$ et $c/(a+b+c)$ ayant une somme égale à 1.

Il apparaît notamment que des solutions aqueuses renfermant les polymères de l'invention présentent des viscosités modifiées lorsqu'elles sont traitées avec certains réactifs dérivés du bore, et notamment des viscosités plus faibles lorsqu'elles sont traitées avec certains réactifs dérivés du bore.

Par ailleurs, les solutions aqueuses renfermant les polymères de l'invention et qui ont été traitées avec certains réactifs dérivés du bore peuvent recouvrir leur viscosité initiale lorsqu'elles sont traitées ultérieurement par mise en contact avec un acide, par exemple sans être limitatif un acide choisi parmi l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique.

Il est ainsi possible d'utiliser les polymères de l'inventions dans des fluides EOR comme additif permettant :

- d'une part d'accroître la viscosité du fluide afin d'optimiser la récupération assistée des hydrocarbures
- et d'autre part de réduire la viscosité du fluide une fois celui-ci reproduit en surface afin de favoriser la séparation entre les hydrocarbures et l'eau.

Une fois ces fluides reproduits, il devient en effet possible d'en diminuer la viscosité en les traitant avec certains réactifs dérivés du bore afin de favoriser la séparation entre l'huile et la phase aqueuse.

Les dérivés du bore sont choisis par exemple parmi les borates notamment les polyborates d'alcalins ou d'alcalino-terreux ou d'ammonium, tels que le tetraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, l'octaborate di sodique $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, le pentaborate d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_8$ ou l'acide borique ou un de ses sels alcalins ou alcalino-terreux ou d'ammonium.

Préparation des polymères selon l'invention

La formule générale (I) de la Figure 2 illustre la structure des polymères selon l'invention, le monomère apportant les fonctions hydroxyles étant le tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide et/ou le tris(hydroxyméthyl)-N-méthylméthacrylamide.

Les polymères de l'invention peuvent être statistiques ou séquencés.

La synthèse des polymères de l'invention peut ainsi s'effectuer selon une polymérisation radicalaire entre :

- de l'acrylamide,
- de manière optionnelle, de l'acide acrylique et/ou un sel alcalin de l'acide acrylique,
- 5 - et du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide et/ou du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylméthacrylamide.

Lorsque de l'acide acrylique est utilisé au lieu d'un sel alcalin de l'acide acrylique, on pourra procéder en une deuxième étape à la neutralisation de l'acide en sel au moyen d'une base alcaline par exemple le soude ou la potasse.

10

Dans un premier mode de réalisation décrit sur la **Figure 3A**, la synthèse du polymère selon l'invention est effectuée par polymérisation radicalaire entre de l'acrylamide, de l'acide acrylique et/ou un sel de sodium ou de potassium de l'acide acrylique et du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide et/ou du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylméthacrylamide (sur la figure 3A, on utilise
15 du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide).

15

Dans un deuxième mode de réalisation décrit sur la **Figure 3B**, lorsque dans la formule générale $b/(a+b+c)=\text{zéro}$ et donc que $b=\text{zéro}$, la réaction de synthèse est une polymérisation entre de l'acrylamide et du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide et/ou du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylméthacrylamide (sur la figure 3B, on utilise du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide). .
20

20

Conditions opératoires

Polymérisation

25

Les réactions de polymérisation sont conduites généralement dans l'eau. Les réactions sont amorcées par un ou plusieurs amorceurs de polymérisation radicalaire appartenant aux familles chimiques bien connues telles que par exemple les peroxydes ou les hydroperoxydes organiques, les composés azoïques tel que le 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile), les persulfates d'ammonium ou de
30 cations alcalins.

30

Les réactions de polymérisation sont conduites à une température généralement comprise entre 20°C et 100°C, le plus généralement entre la température ambiante et 80°C.

Les réactions de polymérisation sont préférentiellement conduites sous une atmosphère inerte.

5

La durée de polymérisation se situe généralement entre quelques minutes et quelques heures, de préférence entre 2 minutes et 12 heures, de préférence entre 1 et 6 heures, de manière très préférée entre 1 et 5 heures, bornes incluses.

- 10 Les monomères sont de préférence mis en solution aqueuse, dans les proportions permettant d'obtenir les ratios entre les indices a, b, c recherchés. La solution peut être préalablement dégazée par un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon pour obtenir une atmosphère inerte. On introduit ensuite l'amorceur de polymérisation choisi dans des proportions connues de l'homme du métier pour amorcer la polymérisation. Le mélange est éventuellement chauffé pour obtenir une température
- 15 supérieure à l'ambiante, et éventuellement soumis à agitation. Le mélange est avantageusement refroidi à température ambiante. Le polymère obtenu est ensuite isolé, avantageusement par précipitation dans un anti-solvant. Le polymère est avantageusement lavé, de préférence avec le même anti-solvant, puis avantageusement séché à une température comprise entre 20 et 100°C pendant une durée comprise entre 1 à 24h. Le polymère peut éventuellement être utilisé à l'issue de
- 20 l'étape de polymérisation sans avoir recours à une étape de précipitation. Dans ce cas, la solution réactionnelle contenant le polymère peut être éventuellement concentrée par élimination partielle du solvant.

Procédé de récupération assistée d'hydrocarbures selon l'invention

- 25 L'invention concerne également l'utilisation du polymère hydrosoluble de formule (I) comme additif au fluide injecté dans un procédé de récupération assistée d'hydrocarbures dans une formation souterraine, notamment de pétrole brut.

- Plus précisément, l'invention concerne un procédé de récupération assistée d'hydrocarbures dans une formation souterraine, notamment de pétrole brut, comprenant au moins l'injection d'au moins
- 30 un fluide dans ladite formation souterraine, le dit fluide injecté comprenant au moins ledit polymère hydrosoluble en solution aqueuse, de formule (I) et la récupération d'au moins un effluent de

production de ladite formation souterraine. L'effluent comprend avantageusement au moins une phase aqueuse et une phase organique.

Suite à l'injection d'au moins un fluide dans la formation souterraine conformément au procédé selon l'invention, lorsque l'on récupère l'effluent de production en surface, la séparation de l'eau de production et du polymère peut être facilitée par un traitement chimique permettant de diminuer la viscosité du polymère hydrosoluble précédemment décrit.

Dans un contexte de récupération assistée de pétrole (EOR), lorsque l'eau de production renfermant le polymère de l'invention est reproduite, la réaction permettant de réduire l'effet viscosifiant du polymère de l'invention peut avantageusement être provoquée par action d'un dérivé du bore, notamment :

-un polyborate alcalin ou alcalino-terreux ou d'ammonium , notamment le tetraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,

- ou l'acide borique ou un de ses sels alcalins ou alcalino-terreux ou d'ammonium.

Cette réaction a généralement lieu à température ambiante et son effet est considéré comme immédiat après mélange.

A l'issue de cette réaction, il peut être avantageux du fait de la baisse de viscosité, de séparer les phases huile et eau.

Ladite phase aqueuse de l'effluent de production contenant ledit polymère traitée avec ledit réactif dérivé du bore peut éventuellement être mise en contact ensuite avec un acide pour retrouver sa viscosité initiale.

EXEMPLES

Exemple 1 : synthèse de polymère selon l'invention

Le polymère est préparé selon le schéma de synthèse de la Figure 3B.

A une solution de 7,1g (0,1m) d'acrylamide et de 44.3mg ($2,5 \cdot 10^{-4}$ m) de tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide dans 150g d'eau, préalablement dégazée par de l'argon, on introduit 30mg de persulfate d'ammonium puis on porte le milieu à 60°C sous agitation pendant 5 heures. Après retour à la température ambiante, on isole le polymère formé par précipitation dans 1 litre d'acétone. Après

lavage avec 250 ml d'acétone, le polymère est séché à 50°C pendant 5 heures. On obtient 6.85g d'un solide blanc cassant.

Le polymère obtenu est de formule (I) avec $a=0,998$, $b=0$, $c=0,002$, $R'=H$.

- 5 Le polymère est mis en solution dans de l'eau afin d'obtenir 50g de solution de ce polymère à chacune des concentrations 0,8, 1,6 et 2,3 % en masse.

Pour chaque concentration en polymère, on prélève d'une part 25g de solution à titre de référence et 25g de solution dans laquelle on dissout 20mg de tetraborate de sodium. Les échantillons sont stockés sous atmosphère d'argon avant usage.

- 10 On effectue une mesure de viscosité sur chaque échantillon à l'aide d'un rhéomètre rotatif (DHR3 de TA Instruments). Une géométrie de type double cylindre est utilisée. Un balayage logarithmique en écoulement est effectué entre 1 et 200s⁻¹. Les valeurs sont mesurées à 10s⁻¹.

Le tableau 1 suivant permet de comparer les viscosités obtenues à partir d'une même solution du polymère de l'invention avant (V1) et après addition de tetraborate de sodium (V2) et ce pour
15 plusieurs concentrations de polymère dans l'eau. Il apparaît clairement que le pouvoir viscosifiant du polymère de l'invention à chacune des concentrations étudiées est affecté par le traitement avec du tetraborate de sodium. Le rapport V2/V1 illustre la sensibilité de la réduction de viscosité.

Concentration du polymère dans l'eau (%-masse)	Viscosité (Cp)		V2/V1
	Référence V1	Après traitement tetraborate V2	
0,8	6,5	4,6	0,71
1,6	16,0	12,0	0,75
2,3	63,0	23,0	0,37

- 20 **Tableau 1** : Variation de viscosité d'un polymère selon l'invention par traitement au tétraborate de sodium en fonction de la concentration du polymère dans l'eau en % massique.

Exemple 2 : synthèse d'un polymère selon l'invention

Le polymère est préparé selon le schéma de synthèse de la Figure 3B.

5

A une solution de 7,1g (0,1m) d'acrylamide et de 88,5mg ($5,0 \cdot 10^{-4}$ m) de tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide dans 150g d'eau, préalablement dégazée par de l'argon, on introduit 60mg de persulfate d'ammonium puis on porte le milieu à 60°C sous agitation pendant 5 heures. Après retour à la température ambiante, on isole le polymère formé par précipitation dans 1 litre d'acétone. Après lavage avec 250 ml d'acétone, le polymère est séché à 50°C pendant 5 heures. On obtient 6,60g d'un solide blanc cassant.

10

Le polymère obtenu est de formule (I) avec $a=0,995$, $b=0$, $c=0,005$, $R'=H$.

15

Le polymère est mis en solution dans de l'eau afin d'obtenir 50g de solution de ce polymère à chacune des concentrations 0,8%, 1,6% et 2,3%, 3,0% et 4,5 % en masse.

Pour chaque concentration en polymère, on prélève d'une part 25g de solution à titre de référence et 25g de solution dans laquelle on dissout 20mg de tetraborate de sodium. Les échantillons sont stockés sous atmosphère d'argon avant usage.

20

On effectue une mesure de viscosité sur chaque échantillon à l'aide d'un rhéomètre rotatif (DHR3 de TA Instruments). Une géométrie de type double cylindre est utilisée. Un balayage logarithmique en écoulement est effectué entre 1 et $200s^{-1}$. Les valeurs sont mesurées à $10s^{-1}$.

Le tableau 2 suivant permet de comparer les viscosités obtenues à partir d'une même solution du polymère de l'invention avant (V1) et après addition de tetraborate de sodium (V2) et ce pour plusieurs concentrations de polymère dans l'eau. Il apparaît clairement que le pouvoir viscosifiant du polymère de l'invention à chacune des concentrations étudiées est affecté par le traitement avec du tetraborate de sodium. Le rapport V2/V1 illustre la sensibilité de la réduction de viscosité.

25

30

Concentration du polymère dans l'eau (%-masse)	Viscosité (Cp)		V2/V1
	Référence V1	Après traitement tetraborate V2	
0,8	3,9	2,9	0,74
1,6	30,0	7,3	0,24
2,3	35,8	10,0	0,28
3,0	313,0	19,3	0,06
4,5	1935,0	61,0	0,03

Tableau 2 : Variation de viscosité d'un polymère selon l'invention par traitement au tétraborate de sodium en fonction de la concentration du polymère dans l'eau en % massique.

5 Exemple 3 : synthèse d'un polymère selon l'invention

Le polymère est préparé selon le schéma de synthèse de la Figure 3B.

A une solution de 7,1g (0,1m) d'acrylamide et de 310.1mg ($1,8 \cdot 10^{-3}$ m) de tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide dans 150g d'eau, préalablement dégazée par de l'argon, on introduit 120mg de persulfate d'ammonium puis on porte le milieu à 60°C sous agitation pendant 5 heures. Après retour à la température ambiante, on isole le polymère formé par précipitation dans 1 litre d'acétone. Après lavage avec 250 ml d'acétone, le polymère est séché à 50°C pendant 5 heures. On obtient 6,3g d'un solide blanc cassant.

15

Le polymère obtenu est de formule (I) avec $a=0,982$, $b=0$, $c=0,018$, $R'=H$.

Le polymère est mis en solution dans de l'eau afin d'obtenir 50g de solution de ce polymère à chacune des concentrations 0,8 et 1,6 % en masse.

20

Pour chaque concentration en polymère, on prélève d'une part 25g de solution à titre de référence et 25g de solution dans laquelle on dissout 20mg de tetraborate de sodium. Les échantillons sont stockés sous atmosphère d'argon avant usage.

On effectue une mesure de viscosité sur chaque échantillon à l'aide d'un rhéomètre rotatif (DHR3 de TA Instruments). Une géométrie de type double cylindre est utilisée. Un balayage logarithmique en écoulement est effectué entre 1 et 200s⁻¹. Les valeurs sont mesurées à 10s⁻¹.

Le tableau suivant permet de comparer les viscosités obtenues à partir d'une même solution du polymère de l'invention avant (V1) et après addition de tetraborate de sodium (V2) et ce pour plusieurs concentrations de polymère dans l'eau. Il apparaît clairement que le pouvoir viscosifiant du polymère de l'invention à chacune des concentrations étudiées est affecté par le traitement avec du tetraborate de sodium. Le rapport V2/V1 illustre la sensibilité de la réduction de viscosité.

Concentration du polymère dans l'eau (%-masse)	Viscosité (Cp)		V2/V1
	Référence V1	Après traitement tetraborate V2	
0,8	4,0	2,8	0,70
1,6	7,8	4,9	0,63
2,8	77,5	26,3	0,34

Tableau 3 : Variation de viscosité d'un polymère selon l'invention par traitement au tétraborate de sodium en fonction de la concentration du polymère dans l'eau en % massique.

Exemple 4 (comparatif) : synthèse d'un polyacrylamide

A une solution de 10,0g (0,14m) d'acrylamide dans 250g d'eau, préalablement dégazée par de l'argon, on introduit 60mg de persulfate d'ammonium puis on porte le milieu à 60°C sous agitation pendant 5 heures. Après retour à la température ambiante, on isole le polymère formé par précipitation dans 1,8 litres d'acétone. Après lavage avec 500 ml d'acétone, le polymère est séché à 50°C pendant 5 heures. On obtient 9,1g d'un solide blanc cassant.

Le polymère est mis en solution dans de l'eau afin d'obtenir 50g de solution de ce polymère à chacune des concentrations 0,8 et 1,6 et 2,3 % en masse.

Pour chaque concentration en polymère, on prélève d'une part 25g de solution à titre de référence et 25g de solution dans laquelle on dissout 20mg de tetraborate de sodium. Les échantillons sont stockés sous atmosphère d'argon avant usage.

On effectue une mesure de viscosité sur chaque échantillon à l'aide d'un rhéomètre rotatif (DHR3 de TA Instruments). Une géométrie de type double cylindre est utilisée. Un balayage logarithmique en écoulement est effectué entre 1 et 200s⁻¹. Les valeurs sont mesurées à 10s⁻¹.

Le tableau suivant permet de comparer les viscosités obtenues à partir d'une même solution de ce polymère avant (V1) et après addition de tetraborate de sodium (V2) et ce pour plusieurs concentrations de polymère dans l'eau. Il apparaît clairement que le pouvoir viscosifiant du polyacrylamide à chacune des concentrations est augmenté par le traitement avec du tetraborate de sodium. Le rapport V2/V1 illustre la sensibilité de cette augmentation de la viscosité.

Concentration du polymère dans l'eau (%-masse)	Viscosité (Cp)		V2/V1
	Référence V1	Après traitement tetraborate V2	
0,8	3,3	4,5	1,36
1,6	12,0	16,0	1,33
2,3	27,0	41,0	1,52

Tableau 4 : Variation de viscosité d'un polyacrylamide par traitement au tétraborate de sodium en fonction de la concentration du polyacrylamide dans l'eau en % massique.

Exemple 5 (comparatif) : synthèse d'un poly(acrylamide-co-acrylate de sodium)

A une solution de 4,2g (0,059m) d'acrylamide et de 0,80g (0,0085m) d'acrylate de sodium dans 260g d'eau, préalablement dégazée par de l'argon, on introduit 27mg de persulfate d'ammonium puis on porte le milieu à 60°C sous agitation pendant 5 heures. Après retour à la température ambiante, on isole le polymère formé par précipitation dans 1,4 litres d'acétone. Après lavage avec 500 ml d'acétone, le polymère est séché à 50°C pendant 5 heures. On obtient 3,1g d'un solide blanc cassant. Le polymère est mis en solution dans de l'eau afin d'obtenir 50g de solution de ce polymère à la concentration de 1,4 % en masse.

On prélève d'une part 25 g de solution à titre de référence et 25g de solution dans laquelle on dissout 20mg de tetraborate de sodium. Les échantillons sont stockés sous atmosphère d'argon avant usage.

On effectue une mesure de viscosité sur chaque échantillon à l'aide d'un rhéomètre rotatif (DHR3 de TA Instruments). Une géométrie de type double cylindre est utilisée. Un balayage logarithmique en écoulement est effectué entre 1 et 200s⁻¹. Les valeurs sont mesurées à 10s⁻¹.

Le tableau suivant permet de comparer les viscosités obtenues à partir d'une même solution du polymère de l'invention avant (V1) et après addition de tetraborate de sodium (V2) et ce pour plusieurs concentrations de polymère dans l'eau. Il apparaît clairement que le pouvoir viscosifiant du polymère de l'invention à chacune des concentrations étudiées est affecté par le traitement avec du tetraborate de sodium. Le rapport V2/V1 illustre la sensibilité de la réduction de viscosité.

Concentration du polymère dans l'eau (%-masse)	Viscosité (Cp)		V2/V1
	Référence V1	Après traitement tetraborate V2	
1,4	27,0	24,8	0,91

Tableau 5 : Variation de viscosité d'un poly(acrylamide-co-acrylate de sodium) par traitement au tétraborate de sodium en fonction de la concentration du poly(acrylamide-co-acrylate de sodium) dans l'eau en % massique

Il apparaît que les solutions aqueuses contenant les polymères selon l'invention (exemples 1 à 3) affichent des viscosités réduites lorsqu'elles sont traitées avec du tetraborate de sodium, et ce, dans tout le domaine de concentrations étudiées.

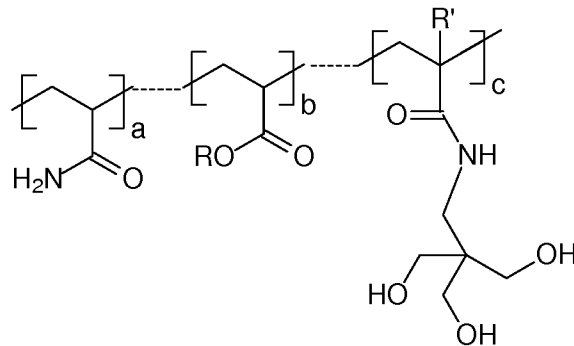
A titre de comparaison, les solutions aqueuses contenant un polyacrylamide (exemple 4, comparatif) affichent des viscosités augmentées lorsqu'elles sont traitées avec du tetraborate de sodium, et ce, dans tout le domaine de concentrations étudiées.

A titre de comparaison, lorsqu'elle est traitée avec du tetraborate de sodium, la solution aqueuse comparative contenant un poly(acrylamide-co-acrylate de sodium) (exemple 5, comparatif) affiche une viscosité réduite, mais significativement moins réduite que les solutions aqueuses contenant les polymères de l'invention. L'examen des rapports V2/V1 des tableaux 1 à 3 (impact du traitement sur

la viscosité des polymères selon l'invention) et des tableaux 4 et 5 (impact du traitement sur la viscosité des polymères de l'art antérieur) illustre ces comportements.

REVENDICATIONS

1. Polymère hydrosoluble pour la récupération assistée d'hydrocarbures, de formule (I)



(I)

5

où

R est un atome d'hydrogène ou un élément alcalin

R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

Les coefficients a, b et c sont définis de la façon suivante :

10

$a/(a+b+c)$ est supérieur ou égal à 0,50, de préférence supérieur ou égal à 0,60

$b/(a+b+c)$ est compris entre 0 et 0,50, de préférence compris entre 0,10 et 0,40, bornes incluses,

$c/(a+b+c)$ est compris entre 0,001 et 0,20, de préférence compris entre 0,01 et 0,10, bornes incluses,

l'ensemble des rapports $a/(a+b+c)$, $b/(a+b+c)$, $c/(a+b+c)$ ayant une somme égale à 1.

15

2. Procédé de préparation d'un polymère selon la revendication 1 dans lequel ledit polymère hydrosoluble est préparé par polymérisation radicalaire entre :

- de l'acrylamide,
- éventuellement de l'acide acrylique et/ou un sel alcalin de l'acide acrylique
- et du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide et/ou du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylméthacrylamide.

20

3. Procédé de préparation selon la revendication 2 dans lequel on utilise de l'acide acrylique et on effectue une deuxième étape de neutralisation de l'acide en sel au moyen d'une base alcaline par exemple la soude ou la potasse.

25

4. Procédé de préparation d'un polymère hydrosoluble selon la revendication 2 dans lequel $b=0$ et ledit polymère hydrosoluble est préparé par polymérisation entre de l'acrylamide et du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylacrylamide et/ou du tris(hydroxyméthyl)-N-méthylméthacrylamide.

5

5. Procédé de préparation selon l'une des revendications 2 à 4 dans lequel la réaction de polymérisation est conduite en phase aqueuse et amorcée par un ou plusieurs amorceurs de polymérisation radicalaire tels que les peroxydes ou les hydroperoxydes organiques, les composés azoïques tel que le 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile), les persulfates d'ammonium ou de cations alcalins, à une température généralement comprise entre 20°C et 100°C, le plus généralement entre la température ambiante et 80°C, de préférence sous une atmosphère inerte, pendant une durée comprise entre 2 minutes et 12 heures.

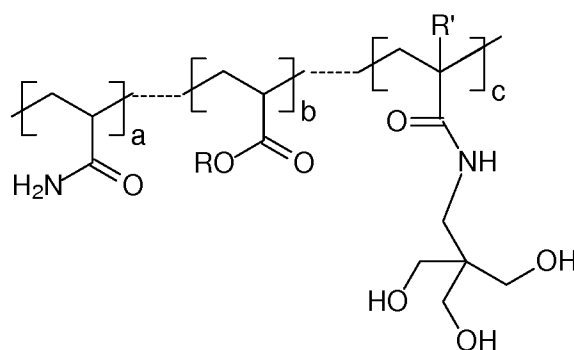
10

6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 2 à 5 dans lequel le polymère hydrosoluble est isolé à l'issue de la réaction de polymérisation, par exemple par précipitation dans un antisolvant choisi de préférence parmi les solvants organiques connus de l'homme du métier, notamment l'acétone ou le méthanol, pour obtenir un polymère précipité.

15

7. Procédé de récupération assistée d'hydrocarbures dans une formation souterraine, notamment de pétrole brut, comprenant au moins les étapes suivantes :
- a) on injecte au moins un fluide dans ladite formation souterraine, le dit fluide injecté comprenant au moins un polymère hydrosoluble en solution aqueuse, de formule (I)

20



(I)

25

où

R est un atome d'hydrogène ou un élément alcalin

R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

Les coefficients a, b et c sont définis de la façon suivante :

- 5 $a/(a+b+c)$ est supérieur ou égal à 0,50, de préférence supérieur ou égal à 0,60
 $b/(a+b+c)$ est compris entre 0 et 0,50, de préférence compris entre 0,10 et 0,40,
 bornes incluses,
 $c/(a+b+c)$ est compris entre 0,001 et 0,20, de préférence compris entre 0,01 et 0,10,
 bornes incluses,
10 l'ensemble des rapports $a/(a+b+c)$, $b/(a+b+c)$, $c/(a+b+c)$ ayant une somme égale à 1.

- b) on récupère au moins un effluent de production de ladite formation souterraine comprenant au moins une phase aqueuse et une phase organique.

- 15 8. Procédé de récupération assistée d'hydrocarbures selon la revendication 7 comprenant une étape c) dans laquelle on traite l'effluent comprenant le polymère hydrosoluble avec au moins un réactif dérivé du bore afin de diminuer la viscosité de la phase aqueuse dudit effluent de production pour permettre la séparation et/ou le traitement ultérieur de ladite phase aqueuse traitée avec ledit réactif dérivé du bore.

20

9. Procédé de récupération assistée d'hydrocarbures selon la revendication 8 dans lequel le réactif dérivé du bore est choisi parmi les polyborates alcalins ou alcalino-terreux ou d'ammonium, l'acide borique ou les sels alcalins ou alcalino-terreux ou d'ammonium de l'acide borique.

25

10. Procédé de récupération assistée d'hydrocarbures selon la revendication 9 dans lequel le réactif dérivé du bore est choisi parmi le tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, l'octaborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $4\text{H}_2\text{O}$, le pentaborate d'ammonium $(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_8$, de préférence le tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

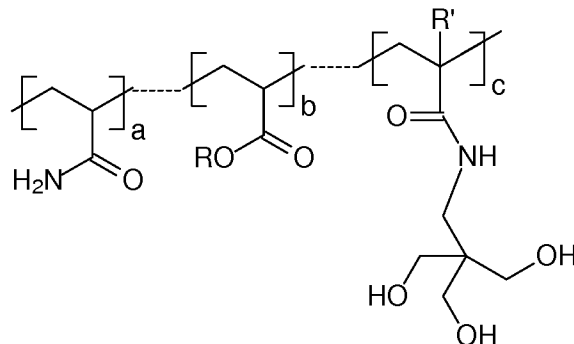
30

11. Procédé de récupération assistée d'hydrocarbures selon l'une des revendications 7 à 10 comprenant une étape d) de séparation de la phase aqueuse et de la phase organique dudit effluent de production.

12. Procédé de récupération assistée d'hydrocarbures selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel les étapes c) et d) sont interverties et/ou répétées.

13. Procédé de récupération assistée d'hydrocarbures selon l'une des revendications 8 à 12 dans lequel ladite phase aqueuse de l'effluent de production contenant ledit polymère traitée avec ledit réactif dérivé du bore est mise en contact avec un acide pour retrouver sa viscosité initiale.

14. Utilisation d'un polymère hydrosoluble comme additif au fluide injecté dans un procédé de récupération assistée d'hydrocarbures dans une formation souterraine, notamment de pétrole brut, ledit polymère hydrosoluble étant de formule (I) :



(I)

Où :

R est un atome d'hydrogène ou un élément alcalin

R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

Les coefficients a, b et c sont définis de la façon suivante :

$a/(a+b+c)$ est supérieur ou égal à 0,50, de préférence supérieur ou égal à 0,60

$b/(a+b+c)$ est compris entre 0 et 0,50, de préférence compris entre 0,10 et 0,40, bornes incluses

$c/(a+b+c)$ est compris entre 0,001 et 0,20, de préférence compris entre 0,01 et 0,10, bornes incluses

l'ensemble des rapports $a/(a+b+c)$, $b/(a+b+c)$, $c/(a+b+c)$ ayant une somme égale à 1.

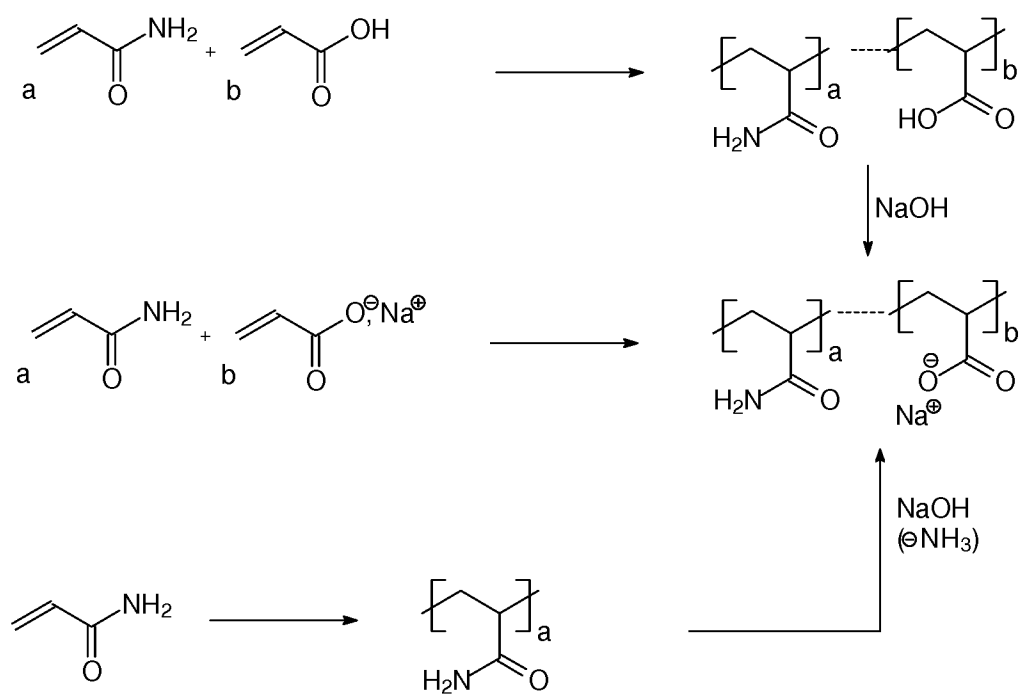


FIG. 1

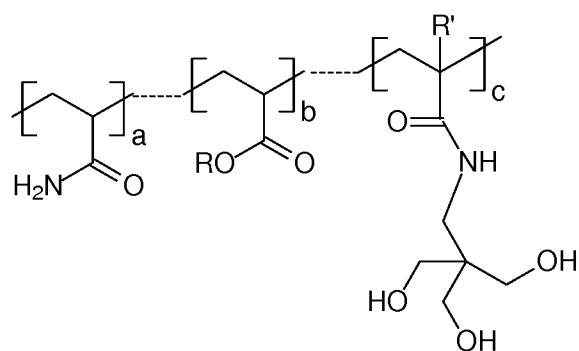


FIG. 2

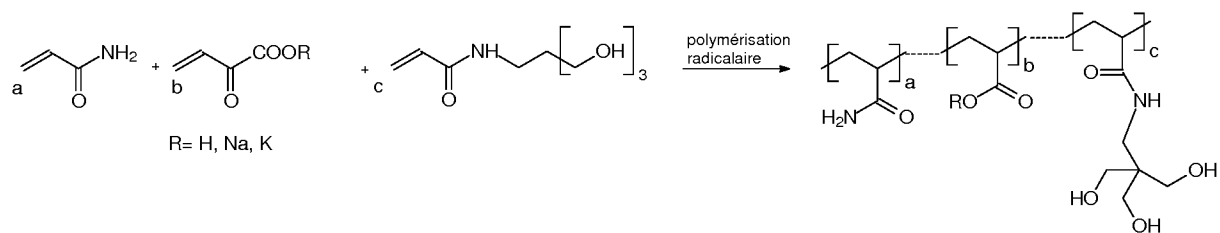


FIG. 3A

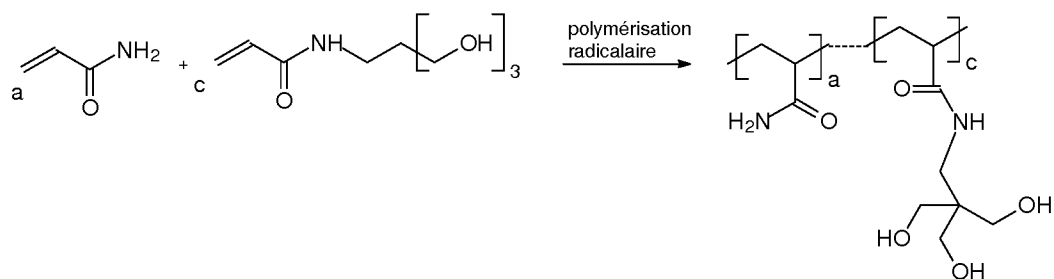


FIG. 3B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/068622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08F 220/56*(2006.01)i; *C09K 8/588*(2006.01)i; *E21B 43/16*(2006.01)i; *C08K 5/55*(2006.01)n

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; E21B; C08F; C08K

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)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 4610305 A (MARTIN FRED D [US] ET AL) 09 September 1986 (1986-09-09) claim 1; example 1; table 1 column 5, line 56 - column 6, line 4 column 6, lines 60-61	1-5,14 6,7,11 8-10,12,13
Y	EP 3083876 A1 (IFP ÉNERGIES NOUVELLES [FR]) 26 October 2016 (2016-10-26) paragraphs [0014], [0015]; claim 1	7,11
A	US 2006089265 A1 (HANES ROBERT E JR [US] ET AL) 27 April 2006 (2006-04-27) paragraphs [0001], [0003], [0007], [0008]	1-14
Y	US 2014326458 A1 (FAVERO CÉDRICK [FR] ET AL) 06 November 2014 (2014-11-06) paragraphs [0001], [0051], [0110] claim 1 polymers D to I; table 1	6,7,11

☐ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent 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

11 September 2019

Date of mailing of the international search report

24 September 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Dessemond, C

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/068622

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4610305	A	09 September 1986	NONE			
EP	3083876	A1	26 October 2016	CA	2932992	A1	25 June 2015
				EP	3083876	A1	26 October 2016
				FR	3014938	A1	19 June 2015
				WO	2015090898	A1	25 June 2015
US	2006089265	A1	27 April 2006	NONE			
US	2014326458	A1	06 November 2014	BR	112014015118	A2	13 June 2017
				CA	2858750	A1	25 July 2013
				CN	103998567	A	20 August 2014
				EP	2804922	A1	26 November 2014
				FR	2986034	A1	26 July 2013
				US	2014326458	A1	06 November 2014
				WO	2013108174	A1	25 July 2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/068622

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F220/56 C09K8/588 E21B43/16 ADD. C08K5/55		
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 E21B C08F C08K		
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, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 610 305 A (MARTIN FRED D [US] ET AL) 9 septembre 1986 (1986-09-09)	1-5,14
Y	revendication 1; exemple 1; tableau 1	6,7,11
A	colonne 5, ligne 56 - colonne 6, ligne 4 colonne 6, lignes 60-61	8-10,12, 13
Y	----- EP 3 083 876 A1 (IFP ÉNERGIES NOUVELLES [FR]) 26 octobre 2016 (2016-10-26) alinéas [0014], [0015]; revendication 1	7,11
A	----- US 2006/089265 A1 (HANES ROBERT E JR [US] ET AL) 27 avril 2006 (2006-04-27) alinéas [0001], [0003], [0007], [0008] ----- -/-	1-14
☒ 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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
11 septembre 2019	24/09/2019	
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, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Dessemond, C	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2014/326458 A1 (FAVERO CÉDRICK [FR] ET AL) 6 novembre 2014 (2014-11-06) alinéas [0001], [0051], [0110] revendication 1 Polymères D à I; tableau 1 -----	6,7,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/068622

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4610305	A	09-09-1986	AUCUN	

EP 3083876	A1	26-10-2016	CA 2932992 A1	25-06-2015
			EP 3083876 A1	26-10-2016
			FR 3014938 A1	19-06-2015
			WO 2015090898 A1	25-06-2015

US 2006089265	A1	27-04-2006	AUCUN	

US 2014326458	A1	06-11-2014	BR 112014015118 A2	13-06-2017
			CA 2858750 A1	25-07-2013
			CN 103998567 A	20-08-2014
			EP 2804922 A1	26-11-2014
			FR 2986034 A1	26-07-2013
			US 2014326458 A1	06-11-2014
			WO 2013108174 A1	25-07-2013
