(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 567 525**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 11140**

(51) Int Cl⁴ : C 08 F 2/32, 20/56, 126/10 // C 09 K 7/02, 17/00.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 13 juillet 1984.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 17 janvier 1986.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Jean-Pierre Durand, Françoise Candau et Denis Nicolas.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) Procédé de préparation de microlatex inverses et les microlatex inversés obtenus.

(57) On décrit un nouveau procédé de préparation de microlatex inverses de polymères hydrosolubles, obtenus par polymérisation au sein d'une microémulsion inverse résultant du mélange d'une phase aqueuse contenant le monomère hydrosoluble à polymériser et au moins un carboxylate de métal alcalin, d'une phase organique et d'un agent tensioactif non ionique ou d'un mélange d'agents tensioactifs non ioniques.

Les microlatex ainsi obtenus sont utilisables notamment pour améliorer la production des hydrocarbures (dans les techniques de récupération assistée ou de prévention des venues d'eau dans les puits de production).

FR 2 567 525 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

L'invention concerne un procédé de préparation de microlatex inverses par polymérisation dans une microémulsion inverse d'un monomère vinylique hydrosoluble et les microlatex inverses obtenus par ce procédé.

Il est connu de préparer des latex inverses de polymères hydrosolubles par polymérisation au sein d'une émulsion inverse résultant du mélange d'une phase aqueuse contenant le ou les monomères hydrosolubles à (co-)polymériser, une phase organique et un ou plusieurs tensioactifs.

Dans de telles formulations, l'agent tensioactif est le plus souvent choisi parmi les tensioactifs non ioniques présentant un faible H L B (Equilibre Hydrophile Lipophile) permettant l'obtention d'une émulsion eau-dans-huile. Il s'agit le plus souvent de monooléate ou de monostéarate de sorbitan. Par ailleurs, il a été également montré que certains tensioactifs de H L B plus élevé (≥ 7) sont également susceptibles de conduire à des émulsions eau-dans-huile.

L'inconvénient majeur des latex inverses est leur manque de stabilité, qui se traduit au cours du temps par une forte décantation.

D'autre part, a été également décrite antérieurement la préparation de microlatex inverses utilisant des tensioactifs anioniques ou cationiques (demande de brevet FR-A-2524895).

Maintenant, la demanderesse a trouvé un procédé de préparation de microlatex inverses utilisant des tensioactifs non ioniques qui permet, par rapport à la technique antérieure, d'augmenter la teneur en polymère hydrosolubles dans le microlatex inverse.

Le procédé de préparation des microlatex inverses de l'invention est défini d'une manière générale par les étapes suivantes :

(a) on prépare une microémulsion (stable et transparente) de type eau-dans-l'huile en mélangeant :

(i) une solution aqueuse du monomère vinylique à polymériser et d'un carboxylate de métal alcalin avec :

(ii) une phase huileuse, comprenant au moins un liquide hydrocarboné,

(iii) en présence d'au moins un tensioactif non ionique dont le H L B est de 8 à 11 (dans le cas d'un mélange de tenisoactifs, il s'agit du H L B résultant) ;

(b) on soumet la microémulsion inverse obtenue en (a) à des conditions de polymérisation jusqu'à polymérisation complète et obtention d'un microlatex inverse stable, transparent et de haut poids moléculaire.

Dans les formulations des microémulsions inverses conduisant aux microlatex de l'invention, la phase aqueuse contient d'une part un monomère vinylique hydrosoluble : il s'agit notamment d'acrylamide, de méthacrylamide, ou de N-vinyl pyrrolidone ; et d'autre part au moins un carboxylate d'un métal alcalin choisi parmi les sels alcalins des acides acétique, propionique et butyrique. Dans la pratique, on donnera la préférence à l'acétate de sodium.

L'obtention d'une microémulsion inverse nécessite en général la mise en oeuvre de conditions particulières dont les principaux

paramètres sont les suivants : concentration en tensioactifs, H L B du tensioactif ou du mélange de tensioactifs utilisé, température, nature de la phase organique et composition de la phase aqueuse.

La teneur en monomère dans la phase aqueuse est en général de 20 à 80% et le plus souvent de 30 à 70% en poids.

Le rapport pondéral des quantités de carboxylate de métal alcalin et de monomère est supérieur à 0,05/1 et le plus souvent compris entre 0,1/1 et 0,3/1.

Dans certains cas, la phase aqueuse peut également contenir de la soude ou de la potasse. On obtient ainsi en réglant judicieusement la quantité de ce produit, un polyacrylamide hydrolysé ce qui est particulièrement avantageux dans certaines applications, en particulier dans celles concernant la Récupération Assistée des Hydrocarbures. Une autre technique consiste à réaliser l'hydrolyse après avoir effectué la polymérisation.

Le choix de la phase organique a une importance considérable sur la concentration minimale en tensioactif nécessaire pour obtenir une microémulsion inverse. Cette phase organique peut consister en un hydrocarbure ou en un mélange d'hydrocarbures. Parmi ceux-là, les hydrocarbures ou les mélanges d'hydrocarbures paraffiniques et/ou isoparaffiniques sont les mieux adaptés pour obtenir des formulations économiques (plus faible teneur en tensioactifs) de microémulsions inverses.

Le rapport pondéral des quantités de phase aqueuse et de phase hydrocarbonée est choisi le plus élevé possible, de façon à obtenir après polymérisation un microlatex possédant une teneur élevée en polymère. Dans la pratique, ce rapport peut aller par exemple de 0,5 à 3/1.

Par ailleurs, le choix du (ou des) tensioactif(s) est guidé par l'obtention d'un H L B allant de 8 à 11. En effet, en dehors de ce domaine, l'obtention de microlatex inverses soit est impossible, soit nécessite des quantités considérables de tensioactifs, incompatibles avec un procédé économique. Par ailleurs, dans le domaine de H L B ainsi défini, la teneur en tensioactif doit être suffisante pour obtenir un microlatex inverse. De trop faibles concentrations en tensioactifs conduisent à l'obtention de latex inverses analogues à ceux décrits antérieurement et ne faisant pas partie de cette invention.

Dans l'intervalle de H L B considéré, la concentration minimale en tensioactifs par rapport à l'ensemble des constituants de la microémulsion varie en fonction de la valeur du H L B. Une limite inférieure d'environ 9% en poids convient plus particulièrement pour l'intervalle de H L B allant d'environ 8,5 à 9,5. Pour les domaines de H L B de 8 à 8,5 et de 9,5 à 11, la limite inférieure est en général plus élevée. Ainsi par exemple, pour une valeur de H L B d'environ 10, la teneur minimale en tensioactif est d'environ 20% en poids.

En ce qui concerne la limite supérieure de la concentration en tensioactif, pour des raisons économiques, il est souhaitable de se limiter à une concentration de 25% en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la microémulsion inverse.

Lors de la préparation de la microémulsion inverse, il est important que la température du mélange soit soigneusement contrôlée, en raison de la sensibilité à la température des microémulsions inverses en présence de tensioactifs non ioniques. Cette influence de la température est d'autant plus sensible que la concentration en tensioactif est plus proche de la teneur minimale requise pour obtenir une microémulsion inverse.

En vue de réduire la teneur en tensioactif nécessaire et afin de s'affranchir au maximum de l'influence de la température sur la stabilité des microémulsions inverses, ces dernières seront dans la mesure

du possible préparées à une température aussi voisine que possible de celle qui aura été choisie pour la polymérisation.

Le monomère vinylique hydrosoluble présent dans la micro-émulsion inverse décrite précédemment est polymérisé par voie photochimique ou thermique : la méthode consiste à amorcer la polymérisation photochimiquement, par exemple par irradiation ultraviolette, ou thermiquement à l'aide d'un générateur de radicaux libres soit hydrophobe tel que, par exemple, l'azobisisobutyronitrile, soit hydrophile tel que, par exemple, le persulfate de potassium.

La polymérisation s'effectue très rapidement, par exemple, en quelques minutes par voie photochimique, quantitativement, et conduit à la formation de microlatex stables et transparents dont le rayon des particules est de l'ordre de 20 à 50 nanomètres avec une distribution de taille étroite.

La taille des particules dispersées dans les microlatex inverses de l'invention peut être déterminée à l'aide de la diffusion quasi-élastique de la lumière. La source de lumière sur l'appareil de diffusion de la lumière est constituée par un laser Spectra Physics à ion-argon opérant à 488 nm. La fonction de corrélation temporelle de l'intensité diffusée est obtenue en utilisant un corrélateur digital à 72 canaux. Les données de corrélation de l'intensité ont été traitées en utilisant la méthode des cumulants, qui fournit le temps de décroissance moyen $\langle \Gamma^{-1} \rangle$ de la fonction de corrélation et la variance V. Cette dernière est une mesure de l'amplitude de la distribution des temps de décroissance et est donnée par :

$$V = (\langle \Gamma \rangle^2 - \langle \Gamma^2 \rangle) / \langle \Gamma \rangle^2$$

où $\langle \Gamma^2 \rangle$ est le deuxième moment de la distribution.

Pour des solutions de polymères de faible polydispersité, la variance est reliée en première approximation à l'indice de polydispersité Mw/Mn (masse moléculaire en poids/masse moléculaire en nombre) par

la relation :

$$Mw/Mn = 1 + 4\ V$$

La masse moléculaire des polymères obtenus dépend du mode d'activation choisi pour la polymérisation, une activation photochimique favorisant l'obtention de masses moléculaires très élevées, dans la mesure où la température de polymérisation est maintenue en dessous de 30°C. Ce mode d'activation sera préféré dans tous les cas où des masses moléculaires très élevées sont recherchées, comme dans le cas des microlatex inverses destinés à une utilisation en Récupération Assistée des Hydrocarbures.

Le procédé de l'invention permet l'obtention de microlatex inverses stables et transparents contenant une teneur élevée en polymères hydrosolubles (par exemple d'environ 15 à 35% en poids).

Les microlatex inverses obtenus selon le procédé de l'invention sont utilisables dans de nombreuses applications notamment dans les techniques de production du pétrole : Récupération Assistée des Hydrocarbures, consolidation des sols, fabrication des boues de forage, prévention des venues d'eau lors de la mise en production des puits pétroliers et comme fluides de complétion ou de fracturation.

Outre ces applications, les polymères hydrosolubles préparés en microémulsion peuvent servir :

- de coagulants pour séparer des solides en suspension dans les liquides
- d'adjuvants de flottation et de drainage dans la fabrication de pâte à papier ; ou encore,
- de floculants dans le traitement des eaux.

Les microlatex inverses obtenus selon le procédé de l'invention

peuvent être également utilisés dans l'assemblage des fibres de verre, dans l'industrie du cuir et dans le domaine des peintures.

Les exemples suivants illustrent l'invention mais ne doivent en aucune manière être considérés comme limitatifs. Les exemples 1, 4, 10, 11, 15 et 16 donnés à titre comparatif, ne font pas partie de l'invention.

EXEMPLE 1. (comparatif)

A 250 g d'une solution aqueuse contenant 106 g d'acrylamide on ajoute 300 g d'une coupe isoparaffinique ayant un point initial de distillation de 207°C et un point final de 254°C et 157 g d'un mélange de tensioactifs non ioniques constitués de sesquioléate de sorbitan (22 g) et d'hexaoléate de sorbitol polyoxyéthyléné (135 g). Le mélange de tensioactifs a un H L B résultant de 9,3.

Le mélange monophasique ainsi obtenu est additionné de 0,32 g d'azobisisobutyronitrile, dégazé pendant 30 minutes et polymérisé sous irradiation U.V. à 19°C pendant 15 minutes, ce qui conduit à l'obtention d'un latex trouble et instable.

EXEMPLE 2.

Si dans l'exemple 1, toutes choses étant égales par ailleurs, on ajoute à la phase aqueuse 15,9 g d'acétate de sodium, on obtient après polymérisation un microlatex inverse stable et transparent dont le rayon des particules, déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière, est de 37 nm, la variance étant de 3%.

Par précipitation dans l'acétone et lavages successifs à l'acétone et au méthanol, on obtient avec une conversion totale un polyacrylamide dont la viscosité intrinsèque déterminée à 25°C dans une eau contenant 5,85 g/l de NaCl a été trouvée égale à 920 cm^3/g.

EXEMPLE 3.

Si dans l'exemple 2, toutes choses étant égales par ailleurs, la phase aqueuse contient 25,3 g d'acétate de sodium, on obtient un microlatex stable et transparent ayant des caractéristiques très voisines de celles mentionnées dans l'exemple 2 :

R_H = 38 nm , variance = 3%

La viscosité intrinsèque du polyacrylamide déterminée dans les conditions indiquées dans l'exemple 2, est égale à 847 cm^3/g.

EXEMPLE 4. (comparatif)

Si dans l'exemple 2, toutes choses étant égales par ailleurs, la quantité d'acétate de sodium est égale à 4,5 g on obtient après polymérisation un latex instable.

EXEMPLE 5.

A 378 g d'une solution aqueuse contenant 142 g d'acrylamide et 34,5 g d'acétate de sodium, on ajoute 470 g de la coupe isoparaffinique de l'exemple 1 et 150 g du mélange de tensioactifs de l'exemple 1. Le mélange monophasique ainsi obtenu est polymérisé à 20°C sous irradiation U.V. pendant 15 minutes. Le rayon des particules du microlatex inverse ainsi obtenu est de 42,3 nm avec une variance de 5%. La viscosité intrinsèque du polymère obtenu est égale à 772 cm^3/g à 25°C.

EXEMPLE 6.

A 550 g d'une solution aqueuse contenant 218 g d'acrylamide et 60,5 g d'acétate de sodium, on ajoute 300 g de la coupe isoparaffinique de l'exemple 1 et 150 g du mélange de tensioactifs de l'exemple 1. Le mélange monophasique ainsi obtenu est polymérisé à 20°C sous irradiation U.V. pendant 15 minutes permettant l'obtention d'un microlatex stable et transparent. Le polyacrylamide, isolé comme décrit dans

l'exemple 2, possède une viscosité intrinsèque de 878 cm^3/g à 25°C.

EXEMPLE 7.

A 365 g d'une solution aqueuse contenant 143 g d'acrylamide et 21,4 g d'acétate de sodium, on ajoute 419 g de dodécane et 216 g du mélange de tensioactifs de l'exemple 1. Le mélange monophasique ainsi obtenu est chauffé à 45°C pendant 3 heures permettant l'obtention d'un microlatex inverse stable et transparent contenant un polyacrylamide dont la viscosité intrinsèque à 25°C est égale à 635 cm^3/g.

EXEMPLE 8.

Si dans l'exemple 7, toutes choses étant égales par ailleurs, on remplace le dodécane par du décane, on obtient après polymérisation un microlatex inverse contenant un polyacrylamide dont la viscosité intrinsèque est égale à 533 cm^3/g.

EXEMPLE 9.

Si dans l'exemple 7, toutes choses étant égales par ailleurs, on remplace le dodécane par de l'heptane, on obtient après polymérisation un microlatex inverse stable et transparent contenant un polyacrylamide dont la viscosité intrinsèque à 25°C est égale à 453 cm^3/g.

EXEMPLE 10. (comparatif)

Si dans l'exemple 7, toutes choses étant égales par ailleurs, on remplace le dodécane par du toluène, on obtient avant polymérisation une émulsion instable.

EXEMPLE 11. (comparatif)

Si dans l'exemple 2, toutes choses étant égales par ailleurs, on remplace l'acétate de sodium par le même poids de chlorure de sodium,

on obtient après polymérisation un latex trouble et instable.

EXEMPLES 12 à 14.

Dans les conditions de l'exemple 5, on fait varier les proportions de chacun des tensioactifs et on détermine pour différentes valeurs de H L B la teneur minimale en tensioactifs nécessaire pour obtenir un microlatex inverse stable et transparent après polymérisation. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

EX	H L B	Teneur minimale en tensioactifs pour obtenir un microlatex stable et transparent *
12	9	9
13	9,3	9
14	10	20

* en % poids par rapport à l'ensemble des constituants de départ de la microémulsion.

EXEMPLE 15. (comparatif)

Si dans les conditions de l'exemple 5, toutes choses étant égales par ailleurs, on modifie les proportions des deux tensioactifs de façon à avoir un H L B résultant de 7,5 il n'est pas possible d'obtenir, dans ces conditions, de microémulsion inverse, même en ajoutant des quantités importantes de tensioactifs (supérieures à 45% en poids).

EXEMPLE 16. (comparatif)

Si dans les conditions de l'exemple 5, toutes choses étant égales par ailleurs, on modifie les proportions de deux tensioactifs de façon à avoir un H L B résultant de 11,5, il n'est pas possible d'obtenir, dans ces conditions, de microémulsion inverse, même en

ajoutant des quantités importantes de tensioactifs (supérieures à 25% en poids).

EXEMPLE 17.

A 369 g d'une solution aqueuse contenant 145 g d'acrylamide et 18,6 g d'acétate de sodium, on ajoute 530 g de la coupe isoparaffinique de l'exemple 1 et 101 g d'un mélange de tensioactifs constitués de 20,3 g de sesquioléate de sorbitan et de 80,7 g d'hexaoléate de sorbitol polyoxyéthyléné. Le mélange de tensioactifs a un H L B résultant de 8,9.

Le mélange monophasique ainsi obtenu est additionné de 0,48 g d'azobisisobutyronitrile, dégazé pendant 30 minutes et polymérisé sous irradiation U.V. à 19°C pendant 30 minutes, ce qui conduit à l'obtention d'un microlatex inverse, transparent et de faible viscosité.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un microlatex inverse caractérisé en ce qu'il comprend :

une étape (a) dans laquelle on prépare une microémulsion inverse (du type eau-dans-huile) en mélangeant les constituants suivants :

- une solution aqueuse contenant le monomère vinylique hydrosoluble à polymériser et au moins un carboxylate de métal alcalin, dans un rapport pondéral du carboxylate de métal alcalin au monomère vinylique d'au moins 0,05/1 ;
- une phase huileuse comprenant au moins un liquide hydrocarboné;
- et un tensioactif non ionique ou un mélange de tensioactifs non ioniques, ayant un H L B de 8 à 11, en une proportion suffisante pour obtenir une microémulsion inverse ;

et une étape (b) dans laquelle on soumet la microémulsion inverse obtenue à l'étape (a) à des conditions de polymérisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans l'étape (a), on met en jeu comme monomère l'acrylamide, le méthacrylamide ou la N vinyl pyrrolidone.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le carboxylate de métal alcalin est l'acétate de sodium.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans l'étape (a), le rapport pondéral carboxylate de métal alcalin/monomère est de 0,1/1 à 0,3/1.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans l'étape (a), la phase huileuse comprend au moins un hydrocarbure isoparaffinique ou paraffinique.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans l'étape (a), le rapport pondéral entre la solution aqueuse

du monomère et la phase huileuse est de 0,5 à 3/1.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans l'étape (a), la proportion de tensioactif ou de mélange de tensioactifs est supérieure à environ 9% en poids par rapport à l'ensemble des constituants de ladite microémulsion inverse.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, dans l'étape (a), le tensioactif ou le mélange de tensioactifs présente un H L B de 8,5 à 9,5.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans l'étape (a), la proportion de tensioactif ou de mélange de tensioactifs est au plus de 25% en poids par rapport à l'ensemble des constituants de ladite microémulsion inverse.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans l'étape (b), la polymérisation est effectuée par chauffage en présence d'un initiateur de réactions radicalaires.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans l'étape (b), la polymérisation est amorcée par irradiation

12. Microlatex inverse obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Microlatex inverse selon la revendication 12, caractérisé en ce que sa teneur en polymère est d'environ 15 à 35% en poids.

14. Utilisation d'un microlatex selon l'une des revendications 12 et 13 pour améliorer la production d'hydrocarbures.

15. Utilisation selon la revendication 14, appliquée à la récupération assistée des hydrocarbures.

16. Utilisation selon la revendication 14, appliquée à la prévention des venues d'eau dans un puits producteur de pétrole ou de gaz.