(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 118 041***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **20 13535**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 F 228/02*** *(2020.12), C 08 F 222/38, C 08 F 226/02, C 08 F 273/00, C 08 F 267/00, C 08 F 271/00*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Macromonomère, son procédé d'obtention et le copolymère le contenant.

(22) **Date de dépôt :** 17.12.20.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 24.06.22 Bulletin 22/25.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 22.12.23 Bulletin 23/51.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

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

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *SNF SA Société anonyme à conseil d'administration* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** FAVERO Cédrick, BRAUN Olivier, READ Emmanuelle, LEBLANC Thierry et KIEFFER Johann.

(73) **Titulaire(s) :** SPCM SA Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Laurent & Charras.

FR 3 118 041 - B1

Description

Titre de l'invention : Macromonomère, son procédé d'obtention et le copolymère le contenant

Domaine de l'invention

[0001] L'invention concerne le domaine des macromonomères à LCST, un procédé d'obtention dudit macromonomère ainsi que les copolymères comprenant lesdits macromonomères.

Etat antérieur de la technique

[0002] Les polymères solubles dans l'eau et ayant un effet épaississant sont utilisés dans de nombreux domaines comme par exemple les cosmétiques, les détergents, les encres d'imprimerie, les peintures en dispersion, le textile, le génie civil, la construction, mais aussi dans la récupération assistée du pétrole et du gaz.

[0003] Il existe de nombreuses chimies différentes, connues de l'homme de l'art, de polymères qui peuvent être utilisés comme épaississants. Une classe importante de polymères est appelée thermosensible. Ces polymères possèdent des groupements pendants ou en bout de chaîne qui possèdent une LCST (température critique inférieure de démixtion). Ces groupements à LCST correspondent à des groupes dont la solubilité dans l'eau pour une concentration déterminée, est modifiée au-delà d'une certaine température et en fonction de la salinité.

[0004] En outre, lors de son utilisation il doit être assurée que la solution aqueuse comprenant le polymère ne comprenne pas des particules de gel. En effet même petites, ces particules de gel dont les dimensions sont de l'ordre du micromètre peuvent affecter fortement les performances épaississantes lors de l'utilisation.

[0005] La présente invention a donc pour objet de fournir des copolymères thermosensibles, c'est-à-dire des copolymères obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs macromonomères à LCST.

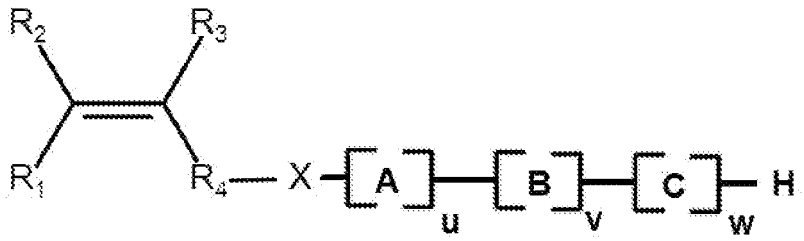
[0006] En outre, l'invention vise à fournir de tels copolymères dont l'effet en tant qu'agent épaississant est au moins égal à celui des polymères de l'art antérieur et qui lors de leurs utilisations sont exempts de particules de gel.

Exposé de l'invention

Le macromonomère à LCST

[0007] L'invention concerne un nouveau macromonomère à LCST de formule (I) :

[0008] [Chem.1]

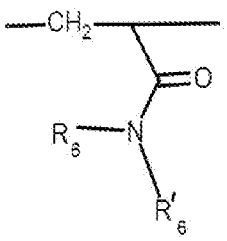


Formule (I)

dans laquelle,

- R_1, R_2 et R_3 indépendamment sont un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, C(=O)-YR_5, CH_2C(=O)-YR_5, C(=O)-O^-M^+, ou CH_2C(=O)-O^-M^+;
- Y est NR'$_5$ ou O ;
- R_5, R'$_5$ indépendamment sont un atome d'hydrogène ou un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, comprenant de 0 à 4 hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant O, N, et S ;
- R_4 est CH_2, C(=O), C_6H_4-$C(CH_3)_2$-NH-C(=O)- où C_6H_4 est un cycle benzénique di-substitué, C(=O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2, ou CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2 ;
- M^+ est un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, ou un ammonium ; le symbole M^+ inclut le cas où le cation métallique porte deux charges positives, lorsqu'il s'agit d'un cation de métal alcalino-terreux ;
- X est choisi parmi les groupes de formule Z-R_8-S dans laquelle Z est O, NH, ou O-C(=O), O-C(=O)-CH(NH_2) et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30, préférentiellement entre 1 et 18 ;
- le monomère A est de formule (II) :

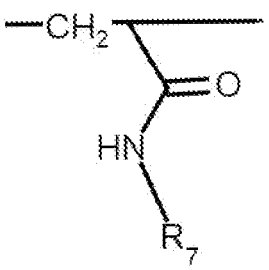
[0009] [Chem.2]



Formule (II)

- le monomère B est de formule (III) :

[0010] [Chem.3]



Formule (III)

dans lesquelles,

- R_6, R_6' et R_7 indépendamment sont un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, comprenant de 0 à 4 hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant O, N, et S,

- le monomère C est au moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère cationique et/ou au moins un monomère non ionique,

- u, v et w sont les proportions molaires des monomères, telles que u + v + w = 100 % mol, et

• u est compris entre 50 et 99 % mol, préférentiellement entre 60 et 98 % mol, plus préférentiellement entre 70 et 95 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C,

• v est compris entre 1 et 20 % mol, préférentiellement entre 1 et 15 % mol, plus préférentiellement entre 2 et 10 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C,

• w est compris entre 0 et 30 % mol, préférentiellement entre 1 et 25 % mol, plus préférentiellement entre 3 et 20 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C.

[0011] Concernant la formule (I) du macromonomère à LCST décrite ci-dessus, et reprise dans la suite du présent texte, lorsque R_4 est C_6H_4-$C(CH_3)_2$-NH-C(=O)-, le cycle benzénique C_6H_4 est de préférence substitué en position para.

[0012] La formule (II) semi-développée du monomère A décrite ci-dessus, et reprise dans la suite du présent texte, est la suivante : -CH_2-CH[C(=O)-$NR_6R'_6$]-.

[0013] La formule (III) semi-développée du monomère B décrite ci-dessus, et reprise dans la suite du présent texte, est la suivante : -CH_2-CH[C(=O)-NHR_7]-.

[0014] Dans le présent texte, le terme « % mol » représente le pourcentage molaire de l'espèce chimique considérée, noté également « % molaire » ou « mol % ».

[0015] Le macromonomère peut avoir une répartition des monomères alternée, à bloc ou sta-

tistique. Préférentiellement la répartition des monomères est statistique.

[0016] Préférentiellement le macromonomère est de formule (I) dans laquelle :

- R_1, R_2 et R_3 indépendamment sont un atome d'hydrogène, ou un groupe méthyle,
- R_4 est CH_2, C(=O), C_6H_4-$C(CH_3)_2$-NH-C(=O)- où C_6H_4 est un cycle benzénique di-substitué, C(=O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2, ou CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2 ;
- M^+ est un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, ou un ammonium ; le symbole M^+ inclut le cas où le cation métallique porte deux charges positives, lorsqu'il s'agit d'un cation de métal alcalino-terreux ;
- X est de formule Z-R_8-S dans laquelle Z est un O ou NH et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30 ;
- le monomère C est au moins un monomère anionique ;
- R_6 et R_6' indépendamment sont un radical carboné, saturé ou insaturé comprenant entre 2 et 10 carbones ;
- R_7 est un radical carboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant entre 3 et 10 atomes de carbone.

[0017] De manière préférentielle le monomère C est au moins un monomère anionique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique ; et les sels hydrosolubles de ces monomères comme leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, ou d'ammonium.

[0018] Préférentiellement le macromonomère est de formule (I) dans laquelle :

- R_1, R_2 et R_3 indépendamment sont un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ;
- R_4 est CH_2, C(=O), C_6H_4-$C(CH_3)_2$-NH-C(=O)- où C_6H_4 est un cycle benzénique di-substitué, C(=O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2, CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2 ;
- M^+ est un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, ou un ammonium ; le symbole M^+ inclut le cas où le cation métallique porte deux charges positives, lorsqu'il s'agit d'un cation de métal alcalino-terreux ;
- X est de formule Z-R_8-S dans laquelle Z est un O, NH et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 18 ;
- le monomère C est l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique et/ou son sel de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, ou d'ammonium ;
- R_6 et R_6' sont le groupement -CH_2-CH_3 ;
- R_7 est le groupement -$C(CH_3)_3$.

[0019] Selon les connaissances générales de l'homme du métier, les groupes à LCST correspondent à des groupes dont la solubilité dans l'eau pour une concentration déterminée, est modifiée au-delà d'une certaine température et en fonction de la salinité.

Il s'agit de groupes présentant une température de transition par chauffage définissant leur manque d'affinité avec le milieu solvant. Le manque d'affinité avec le solvant se traduit par une opacification ou une perte de transparence.

[0020] La température de transition minimale est appelée « LCST » (température critique inférieure de démixtion, de l'acronyme anglais « Lower Critical Solution Température »). Pour chaque concentration de groupe à LCST, une température de transition par chauffage est observée. Elle est supérieure à la LCST qui est le point minimum de la courbe. En dessous de cette température, le macromonomère est soluble dans l'eau, au-dessus de cette température, le macromonomère perd sa solubilité dans l'eau.

[0021] D'une manière usuelle, la mesure de la LCST peut se faire visuellement : on détermine la température à laquelle apparaît le manque d'affinité avec le solvant, c'est-à-dire le point de trouble. Le point de trouble correspond à l'opacification de la solution ou perte de transparence.

[0022] La LCST peut aussi être déterminée selon le type de transition de phase par exemple par DSC (calorimétrie différentielle à balayage, de l'acronyme anglais « Differential Scanning Calorimetry »), par une mesure de transmittance ou par une mesure de viscosité.

[0023] L'homme du métier connait les différentes techniques de détermination de la LCST, et sait choisir la technique la plus adaptée à sa situation.

[0024] De préférence, la LCST est déterminée par détermination du point de trouble par transmittance selon le protocole suivant.

[0025] La température de transition est mesurée pour un composé à LCST pour une solution ayant une concentration massique dans l'eau déionisée de 1% en poids dudit composé. Le point de trouble correspond à la température à laquelle la solution présente une transmittance égale à 85% des rayons lumineux ayant une longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm.

[0026] En d'autres termes, la température à laquelle la solution présente une transmittance égale à 85% correspond à la température de transition minimale LCST du composé, en l'occurrence du macromonomère à LCST.

[0027] D'une manière générale, une composition transparente présente une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde comprise entre 400 nm et 800 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90%. C'est la raison pour laquelle, le point de trouble correspond à une transmittance de 85%.

[0028] Selon l'invention, le macromonomère à LCST a un poids moléculaire préférentiellement compris entre 500 g/mol et 50000 g/mol, plus préférentiellement compris entre 1000g/mol et 25000g/mol, encore plus préférentiellement compris entre 5000 g/

mol et 10000 g/mol. Le poids moléculaire s'entend en poids moléculaire moyen en nombre.

La préparation du macromonomère à LCST

[0029] Selon un autre aspect l'invention concerne également la préparation du macromonomère à LCST comme décrit ci-dessus.

[0030] De manière générale, le macromonomère à LCST est obtenu par synthèse d'un télomère à LCST possédant une extrémité fonctionnelle, puis par greffage sur celle-ci d'un groupement éthylénique.

[0031] La préparation du macromonomère à LCST comme décrit ci-dessus comprend :

- la préparation d'au moins un télomère à LCST à partir d'au moins un monomère A de formule (II), d'au moins un monomère B de formule (III), d'au moins un monomère C et d'un agent télogène,
- la préparation d'un macromonomère par réaction entre le télomère à LCST obtenu et un composé contenant une double liaison carbone-carbone, la double liaison carbone-carbone étant toujours présente dans le macromonomère à LCST obtenu après ladite réaction.

[0032] Selon l'invention, dans une première étape les télomères sont synthétisés par télomérisation à l'aide d'un agent télogène. La télomérisation privilégie la synthèse d'oligomères à LCST de faibles masses molaires (appelés télomères).

[0033] Dans un but de simplification du présent texte, les « monomères A, B, et C » se réfèrent à la fois aux monomères dont la télomérisation conduit au télomère à LCST, et aux monomères constitutifs du télomère et du macromonomère obtenu par polymérisation du télomère avec un composé contenant une double liaison carbone-carbone. On comprendra cependant qu'au sein du télomère et du macromonomère, les monomères A, B, et C ne sont plus aptes à réagir par polymérisation, puisqu'ils ont déjà polymérisé les uns avec les autres, et sont donc reliés entre eux. Au sein du télomère et du macromonomère, les monomères A, B, et C peuvent également être appelés « motifs » ou « unités monomères ».

[0034] On entend par « télomérisation » une oligomérisation ou une polymérisation par réaction en chaîne, effectuée en présence d'un excès d'agent de transfert, et telle que les groupes terminaux sont des fragments de l'agent de transfert. L'oligomère ou le polymère obtenu est dit « télomère ».

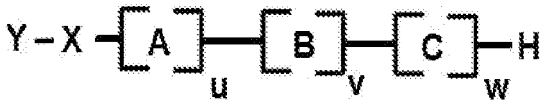
[0035] Selon l'invention l'agent télogène est choisi parmi les composés de formule Z'-R_8-SH dans laquelle Z' est OH, NH_2, HO-C(=O)-CH(NH_2) ou C(=O)-OH, R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30.

[0036] Préférentiellement l'agent télogène est choisi parmi les composés de formule Z'-R_8-SH dans laquelle Z' est OH ou NH_2 et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30.

[0037] Préférentiellement l'agent télogène est choisi parmi les composés de formule Z'-R_{10}-SH dans laquelle Z' est OH ou NH_2 et R_{10} est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 18.

[0038] Selon l'invention le télomère à LCST est de formule (IV) :

[0039] [Chem.4]



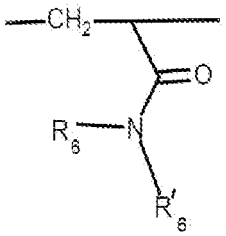
Formule (IV)

dans laquelle,

- X est choisi parmi les groupes de formule Z'-R_8-S dans laquelle Z' est OH, NH_2, HO-C(=O)-CH(NH_2) ou C(=O)-OH, et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30,

- le monomère A est de formule (II) :

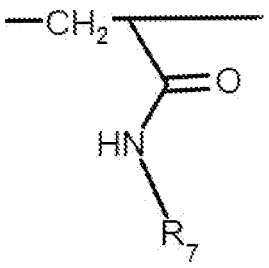
[0040] [Chem.2]



Formule (II)

- le monomère B est de formule (III) :

[0041] [Chem.3]



Formule (III)

dans lesquelles,

- R_6, R_6'et R_7 indépendamment sont un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, comprenant de 0 à 4 hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant O, N, et

S,

- le monomère C est au moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère cationique et/ou au moins un monomère non ionique,
- u, v et w sont les proportions molaires des monomères, telles que u + v + w = 100 % mol, et
  • u est compris entre 50 et 99 % mol, préférentiellement entre 60 et 98 % mol, plus préférentiellement entre 70 et 95 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C,
  • v est compris entre 1 et 20 % mol, préférentiellement entre 1 et 15 % mol, plus préférentiellement entre 2 et 10 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C,
  • w est compris entre 0 et 30 % mol, préférentiellement entre 1 et 25 % mol, plus préférentiellement entre 3 et 20 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C.

[0042] Le macromonomère peut avoir une répartition des monomères alternée, à bloc ou statistique. Préférentiellement la répartition des monomères est statistique.

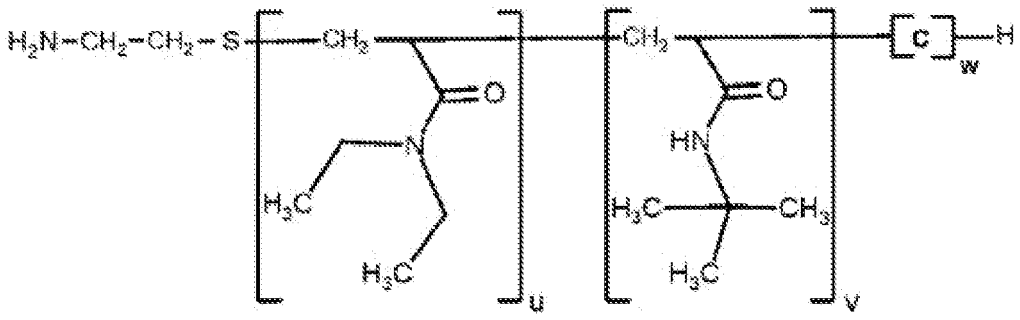
[0043] De manière préférentielle le macromonomère est de formule (I) dans laquelle le monomère C est un monomère anionique.

[0044] Selon un mode de réalisation préféré, le télomère est de formule (IV) dans laquelle :

- X est de formule Z'-R_8-S dans laquelle Z' est OH ou NH_2 et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30,
- le monomère C comprend au moins un monomère anionique choisi parmi l'acide acrylique ; l'acide méthacrylique ; l'acide itaconique ; l'acide crotonique ; l'acide maléique ; l'acide fumarique, l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique ; et les sels hydrosolubles de ces monomères comme leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, ou d'ammonium,
- R_6 et R_6' indépendamment sont un radical carboné, saturé ou insaturé comprenant entre 2 et 10 atomes de carbone,
- R_7 est un radical carboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant entre 3 et 10 atomes de carbone.

[0045] Selon un autre mode de réalisation préféré, le télomère est de formule (V):

[0046] [Chem.5]



Formule (V)

dans laquelle,

- la répartition des trois monomères est statistique,
- le monomère C est l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique et/ou son sel de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, ou d'ammonium,
- u, v et w sont les proportions molaires des trois monomères telles que u + v + w = 100 % mol, et
  - u est compris entre 50 et 99 % mol, préférentiellement entre 60 et 98 % mol, plus préférentiellement entre 70 et 95 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des trois monomères,
  - v est compris entre 1 et 20 % mol, préférentiellement entre 1 et 15 % mol, plus préférentiellement entre 2 et 10 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des trois monomères,
  - w est compris entre 0 et 30 % mol, préférentiellement entre 1 et 25 % mol, plus préférentiellement entre 3 et 20 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des trois monomères.

[0047] Selon l'invention, dans une seconde étape, une fois les télomères à LCST formés, une double-liaison vinylique est introduite à l'extrémité de la chaîne afin que lesdits télomères à LCST servent de macromonomères à LCST pouvant être à leurs tours polymérisés.

[0048] Selon l'invention l'extrémité de la chaîne est fonctionnalisée via un composé contenant une double liaison carbone-carbone. Ce composé contenant une double liaison carbone-carbone est choisi préférentiellement parmi le chlorure d'acryloyle, l'acide acrylique, le chlorure de méthacryloyle, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, l'anhydride méthacrylique, les isocyanates aliphatiques insaturés, le chlorure d'allyle, le bromure d'allyle, l'acrylate de glycidyle, et le méthacrylate de glycidyle, l'allyl glycidyle ether, le methallyl glycidyl ether. Plus préférentiellement le composé contenant une double liaison carbone-carbone comprend le chlorure d'acryloyle.

[0049] Les réactions pouvant être mises en œuvre pour cette fonctionnalisation sont

l'alkylation, l'estérification, l'amidation, la transestérification ou la transamidation.

Le copolymère thermosensible

[0050] Un autre aspect de l'invention concerne un copolymère thermosensible comprenant :

- 95 % mol à 99,99999 % mol d'au moins un monomère hydrosoluble et,
- 10^{-5} % mol à 5 % mol d'au moins un macromonomère à LCST de formule (I) comme décrit ci-dessus.

[0051] Le copolymère thermosensible comprend au moins un monomère hydrosoluble et au moins un macromonomère de formule (I). En d'autres termes, le copolymère thermosensible est un copolymère d'au moins un de chacun de ces deux types de monomères.

[0052] Le copolymère thermosensible est obtenu par polymérisation desdits au moins un monomère hydrosoluble et au moins un macromonomère à LCST de formule (I), dans les proportions molaires mentionnées ci-dessus.

[0053] Par « polymère comprenant au moins un monomère », on désigne un polymère obtenu à partir de plusieurs molécules d'au moins un monomère. Ainsi, un polymère d'un monomère correspond à un polymère obtenu à partir de plusieurs unités de répétition de molécules d'un monomère.

[0054] Dans le présent texte, le terme « hydrosoluble » désigne un composé (notamment un monomère) formant une solution aqueuse sans particules insolubles lorsqu'il est ajouté sous agitation pendant 4 heures à 25°C à une concentration de 20 $g.L^{-1}$ dans l'eau déionisée.

[0055] De manière préférentielle le copolymère comprend entre 1.10^{-5} et 5 % mol de macromonomère à LCST de formule (I), de préférence entre 1.10^{-4} et 2 % mol par rapport au nombre total de monomères du copolymère.

[0056] Typiquement, le monomère hydrosoluble peut être choisi dans le groupe comprenant les monomères non-ioniques, les monomères anioniques, les monomères cationiques, et les mélanges de monomères non-ioniques et de monomères anioniques.

[0057] Le monomère hydrosoluble peut être un monomère non-ionique pouvant notamment être choisi dans le groupe comprenant les monomères vinyliques solubles dans l'eau, et particulièrement l'acrylamide ; le N-isopropylacrylamide ; le N,N-diméthylacrylamide ; la N-vinylformamide ; l'acryloyl morpholine ; le N,N-diéthyle acrylamide ; le N-tert butyl acrylamide ; la N-vinylpyrrolidone ; la N-vinyl caprolactame ; et la diacetone acrylamide. De manière avantageuse, le monomère non-ionique est l'acrylamide.

[0058] Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère comprend entre 0 et 99,99999 % mol de monomère(s) non-ionique(s).

[0059] Le monomère hydrosoluble peut également être un monomère anionique. Le ou les monomères anioniques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être choisis dans un large groupe. Ces monomères peuvent présenter des fonctions

acryliques, vinyliques, maléiques, fumariques, maloniques, itaconiques, allyliques et contenir un groupe carboxylate, phosphonate, phosphate, sulfate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique.

[0060] Le monomère anionique peut être sous forme acide ou bien sous forme de sel de métal alcalino-terreux ou de métal alcalin. Des exemples de monomères convenables comprennent l'acide acrylique ; l'acide méthacrylique ; l'acide itaconique ; l'acide crotonique ; l'acide maléique ; l'acide fumarique ; les monomères de type acide fort présentant par exemple une fonction de type acide sulfonique ou acide phosphonique tels que l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonique ; et les sels hydrosolubles de ces monomères comme leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, ou d'ammonium. De manière avantageuse, le monomère anionique est l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique ou l'acide acrylique.

[0061] Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère comprend entre 0 et 99,9999 % mol de monomère(s) anionique(s).

[0062] Le monomère hydrosoluble peut optionnellement être un monomère cationique de type acrylamide, acrylique, vinylique, allylique ou maléique possédant une fonction amine ou ammonium quaternaire. On peut citer, en particulier et de façon non limitative, l'acrylate de diméthylaminoéthyl (ADAME), et le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisés ou salifiés, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamido propyltriméthyl ammonium (APTAC) et le chlorure de méthacrylamido propyltriméthyl ammonium (MAPTAC). De manière préférée, le monomère cationique est le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME).

[0063] Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère thermosensible comprend entre 0 et 99.99999 % mol de monomère(s) cationique(s),

[0064] Le polymère selon l'invention peut être ramifié. De manière connue en soi, un polymère ramifié est un polymère qui présente sur la chaîne principale des branches, des groupements ou des ramifications, disposés globalement dans un plan. On pourra effectuer la ramification de préférence durant (ou éventuellement après) la polymérisation, en présence d'un agent ramifiant/réticulant et éventuellement d'un agent de transfert. L'agent de transfert est de préférence choisi parmi l'ethylene bisacrylamide (MBA), l'ethylene glycol di-acrylate, le polyethylene glycol dimethacrylate, le diacrylamide, le cyanomethylacrylate, le vinyloxyethylacrylate ou methacrylate, la triallylamine, le tetraallylammonium chloride, le formaldehyde, le glyoxal, les composés de type glycidyléther comme l'éthylèneglycol diglycidyléther, ou des époxy ou tout autre moyen bien connu de l'homme de métier permettant la réticulation.

[0065] De manière générale, le copolymère thermosensible ne nécessite pas de technique de polymérisation particulière pour sa préparation. En effet, il peut être obtenu selon toutes les techniques de polymérisation bien connues par l'homme de métier.

[0066] Il peut notamment s'agir de l'utilisation de radicaux libres, telle que par exemple la polymérisation par radicaux libres au moyen d'initiateurs UV, azoïques, redox ou thermiques ainsi que la polymérisation radicalaire contrôlée dite RAFT (transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation, de l'anglais « Reversible-Addition Fragmentation chain Transfer »), NMP (polymérisation en présence de nitroxydes, de l'anglais « Nitroxide Mediated Polymerization ») ou ATRP (polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, de l'anglais « Atom Transfert Radical Polymerization .

[0067] De manière générale, le copolymère thermosensible ne nécessite pas de développement de procédé de polymérisation particulier pour sa préparation. En effet, il peut être obtenu selon tous les procédés de polymérisation bien connus par l'homme de métier.

[0068] Il peut notamment s'agir de polymérisation en solution ; polymérisation en gel ; polymérisation par précipitation ; polymérisation en émulsion (aqueuse ou inverse); polymérisation en suspension ; ou de polymérisation micellaire.

[0069] Le copolymère thermosensible peut se présenter sous forme liquide, gel ou solide lorsque sa préparation inclut une étape de séchage tel que le « spray drying » (séchage par pulvérisation), le séchage sur tambour le séchage micro-ondes ou encore le séchage en lit fluidisé.

[0070] De manière avantageuse, le copolymère thermosensible a un poids moléculaire compris entre 100.000 et 25.000.000 g/mol, de préférence entre 250.000 et 20.000.000 g/mol, et encore plus préférentiellement entre 500.000 et 15.000.000 g/mol.

[0071] Les groupes à LCST du copolymère thermosensible ont une température de transition par chauffage de 0 à 140°C pour une concentration massique dans l'eau déionisée de 1 % en poids desdits groupes à LCST.

[0072] Le copolymère thermosensible présente, pour une concentration massique donnée en solution aqueuse et au-delà d'une température critique donnée, des propriétés de viscosification, dites également propriétés viscosifiantes ou propriétés de thermoviscosification.

[0073] Ces propriétés de viscosification par chauffage observées au-delà de la température de transition des chaines à LCST sont dues à l'association des chaînes, devenues insolubles, entre elles, afin de limiter l'exposition à l'eau des motifs à LCST.

[0074] Ces propriétés viscosifiantes sont observées au-delà de la température de transition et lorsque la concentration en polymère en solution est suffisante pour permettre des interactions intermoléculaires entre des groupes à LCST portés par des chaînes de copolymères différents. La concentration minimale nécessaire, appelée « concentration

critique d'agrégation ou Critical Aggregation Concentration en anglais (acronyme CAC) », est évaluée par des mesures de rhéologie. Elle correspond à la concentration à partir de laquelle la viscosité d'une solution aqueuse de copolymère thermosensible devient supérieure à la viscosité d'une solution du polymère équivalent ne comportant pas de groupes à LCST.

[0075] Un autre aspect de l'invention concerne l'utilisation de ces (co)polymères thermosensibles. Plus précisément, l'invention concerne l'utilisation de ces (co)polymères dans l'industrie du pétrole et du gaz, de la fracturation hydraulique, du papier, du traitement de l'eau, de la construction, de l'industrie minière, des cosmétiques, du textile, de la détergence ou du génie civile. Préférentiellement, les (co)polymères sont utilisés dans le domaine de l'exploitation des puits de pétrole et/ou de gaz tel que la récupération assistée du pétrole et du gaz, la conformance, les traitements acides ou la fracturation hydraulique. Plus spécifiquement, l'invention concerne également un procédé d'exploitation d'un puits de pétrole et/ou de gaz, en particulier pour la récupération assistée du pétrole et/ou du gaz, la conformance, les traitements acides ou la fracturation hydraulique, comprenant au moins les étapes suivantes :

- préparation d'une solution aqueuse comprenant au moins un (co)polymère thermosensible précédemment décrit,
- injection de la solution aqueuse dans le puits de pétrole et/ou de gaz.

[0076] Un autre aspect de l'invention concerne un procédé de forage de puits dans une formation souterraine comprenant une étape d'évacuation des déblais de forage au moyen d'un fluide de forage comprenant au moins un (co)polymère thermosensible précédemment décrit.

[0077] La préparation de polymères thermosensibles s'inscrit dans un principe général d'amélioration des performances des produits et plus particulièrement d'amélioration du pouvoir épaississant. La réduction de la quantité de produit nécessaire à l'application participe donc implicitement à la réduction des rejets de gaz à effets de serre tels que le CO_2.

[0078] L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

Description des figures

[0079] Les figures ci-après illustrent de manière non limitative des avantages et caractéristiques de l'invention :

[0080] [Fig.1] est un graphe qui représente la viscosité en fonction de la température pour une solution de polymère P1 à pH=1 et pH=8.

[0081] [Fig.2] est un graphe qui représente la viscosité en fonction de la température pour une solution de polymère P2.

Exemples de modes de réalisation de l'invention

1/ Synthèse du télomère T1

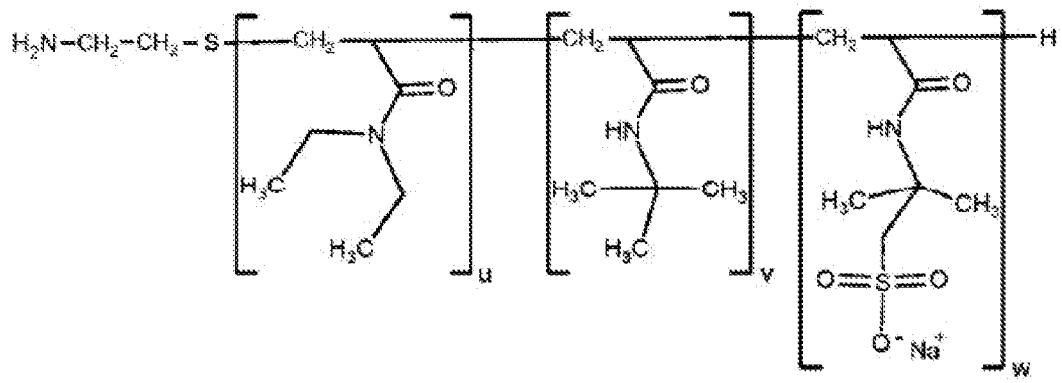
[0082] Pour fabriquer un télomère appelé T1, le procédé suivant est effectué.

[0083] Dans un réacteur à double enveloppe :

- On charge de l'eau déionisée (410g), et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (ATBS, 48.3g, soit 0.21 mol), de tertio butyle acrylamide (TBA, 6.7g, soit 0.05 mol) et de diéthylacrylamide (DEA, 114g, soit 0.89 mol).
- On met le mélange sous agitation.
- On ajuste le pH du mélange entre 4.0 et 5.0 à l'aide d'une solution de NaOH à 40% en poids dans l'eau.
- On chauffe le mélange obtenu à 50°C.
- On désoxygène avec un barbotage d'azote pendant 40 minutes.
- On ajoute de l'aminoéthanethiol HCl (2.5g).
- On ajoute du 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride (0.22g) pour amorcer la télomérisation.
- Après stabilisation de la température, on garde en agitation pendant 2 heures puis on refroidit à 25°C.

[0084] Le télomère obtenu est de formule (VI) :

[0085] [Chem.6]



Formule (VI)

[0086] Dans laquelle u= 85 % mol, v= 5 % mol et w= 10 % mol, par rapport au nombre total de moles des trois monomères.

2/ Synthèse du macromonomère M1

[0087] Pour fabriquer un macromonomère appelé M1, le procédé suivant est effectué.

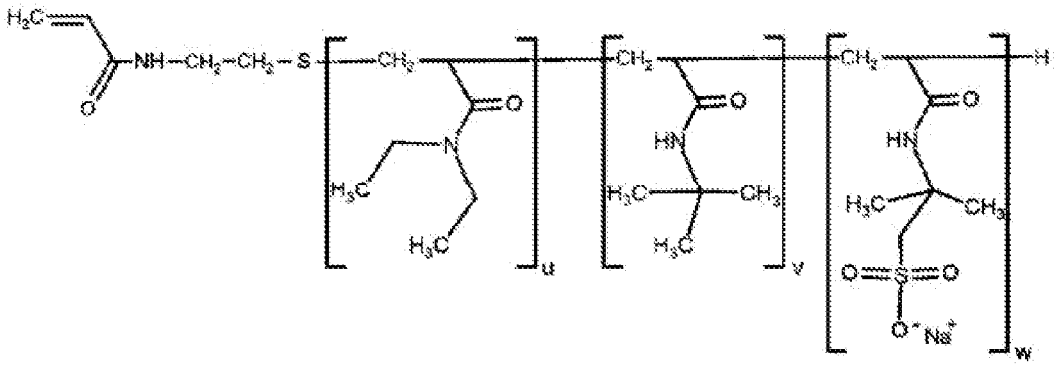
[0088] Dans un réacteur à double enveloppe :

- On charge 400g de solution de télomère T1 à 23% en poids dans l'eau.
- On met en agitation la solution.
- On ajuste le pH à 7.5 à l'aide d'une solution de NaOH 40% en poids dans l'eau.
- On refroidit à 5°C.

- A l'aide d'une burette on ajoute 1.5g de chlorure d'acryloyle en goutte à goutte.
- On ajuste continuellement le pH entre 7 et 9 à l'aide d'une solution de NaOH à 40% en poids dans l'eau.
- On maintient la température à 5°C durant toute la réaction.
- On laisse en agitation 2 heures après la fin de la réaction en continuant de vérifier le pH.

[0089] On obtient une solution visqueuse concentrée contenant 25% en poids de macro-monomère M1 de formule (VII).

[0090] [Chem.7]



Formule (VII)

[0091] Bien entendu, u, v, et w restent inchangés, et sont donc tels que u= 85 % mol, v= 5 % mol et w= 10 % mol, par rapport au nombre total de moles des trois monomères.

[0092] 3/ Synthèse du copolymère thermosensible en solution P1

[0093] Le copolymère thermosensible est préparé par polymérisation radicalaire.

[0094] Dans un réacteur adiabatique de 1 litre :

- On charge 189 g de solution de méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) à 100% en poids dans l'eau, 290 g de solution de macromonomère M1 à 25% en poids dans l'eau et 20 g d'eau.
- On met en agitation la solution.
- On désoxygène avec un barbotage d'azote pendant 30 minutes.
- La polymérisation est amorcée à basse température avec un couple oxydant-réducteur sel de Mohr - persulfate de sodium et ne dépasse pas 30°C.
- On obtient un polymère P1.

4/ Test de viscosité du polymère P1

[0095] On prépare une solution aqueuse de polymère P1 à 1% en poids dans une eau déionisée à pH=8 ajusté à l'aide d'une solution de NaOH à 40% en poids dans l'eau, et une solution de polymère P1 dont le pH a été abaissé jusqu'à 1 à l'aide d'une solution d'acide concentré.

[0096] On mesure la viscosité des 2 solutions avec un rhéomètre (module cône-plan 6cm,

angle 2°) avec un cisaillement à $10s^{-1}$ selon une rampe de température allant de 5 à 80°C. On obtient ainsi le graphe de la [Fig.1].

[0097] Sur ce graphe, on observe que la solution aqueuse présente une augmentation de viscosité V (cps) avec la température T(°C), jusqu'à atteindre un seuil maximum vers 80°C d'environ 900 centipoise (cps) pour la solution à pH = 1 et d'environ 650 cps pour la solution à pH = 8.

[0098] La présence de particules de gel est évaluée en passant la solution de copolymère à travers un filtre de 200µm et en observant le nombre de points de gel sur le filtre.

[0099] Pour la solution aqueuse de polymère P1, nous notons l'absence de particules de gel.

5/ Synthèse d'un polymère P2 en solution

[0100] Le copolymère est préparé par polymérisation radicalaire.

[0101] Dans un réacteur adiabatique de 1 litre :

- On charge 78g de solution d'acrylamide (AM) à 50% en poids dans l'eau, 109 g d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (ATBS) à 50%, 237.6 g de solution de macromonomère M1 à 25% en poids dans l'eau et 574 g d'eau. On ajoute de l'agent de transfert.
- On met en agitation la solution.
- On désoxygène avec un barbotage d'azote pendant 30 minutes.
- La polymérisation est amorcée à basse température avec un couple oxydant-réducteur peroxyde – metabisulfite de sodium et ne dépasse pas 30°C.
- On obtient un polymère P2.

6/ Test de viscosité du polymère P2

[0102] On prépare une solution aqueuse de polymère P2 à 4% en poids dans une saumure comprenant 60g/l de NaCl.

[0103] On mesure la viscosité de la solution avec un rhéomètre (module cône-plan 6cm, angle 2°) avec un cisaillement à $7s^{-1}$ selon une rampe de température allant de 20 à 80°C. On obtient ainsi le graphe de la [Fig.2].

[0104] Sur ce graphe, on observe que la solution aqueuse présente une augmentation de viscosité V (cps) avec la température T(°C), jusqu'à atteindre un seuil maximum vers 45°C d'environ 17000 cps. Au-dessus de ce seuil, la viscosité diminue.

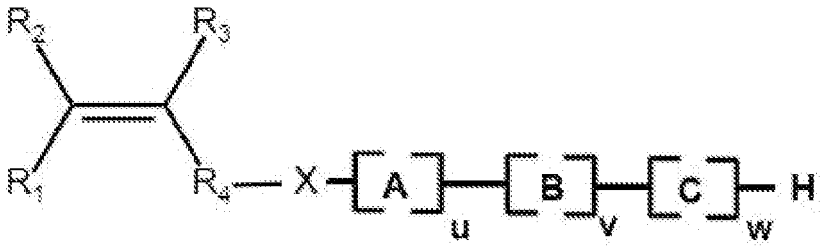
[0105] En reprenant le protocole précédemment décrit nous notons l'absence de particules de gel pour la solution aqueuse de polymère P2.

[0106] Ainsi, ces exemples montrent que le copolymère de l'invention présente un pouvoir épaississant important et satisfaisant pour être utilisé en tant qu'agent épaississant, et présente en outre l'avantage d'être exempt de particules de gel lors de son utilisation.

Revendications

[Revendication 1] Macromonomère à LCST de formule (I) :

[Chem.1]

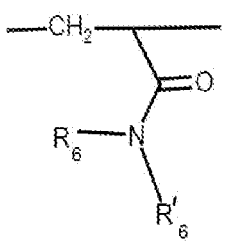


Formule (I)

dans laquelle,

- R_1, R_2 et R_3 indépendamment sont un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, C(=O)-YR_5, CH_2C(=O)-YR_5, C(=O)-O$^-M^+$, ou CH_2C(=O)-O$^-M^+$;
- Y est NR'$_5$ ou O ;
- R_5, R'$_5$ indépendamment sont un atome d'hydrogène ou un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, comprenant de 0 à 4 hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant O, N, et S ;
- R_4 est CH_2, C(=O), C_6H_4-$C(CH_3)_2$-NH-C(=O)- où C_6H_4 est un cycle benzénique disubstitué, C(=O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2, ou CH_2-O-CH_2 - CH(OH)-CH_2 ;
- M^+ est un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, ou un ammonium ;
- X est choisi parmi les groupes de formule Z-R_8-S dans laquelle Z est O, NH, O-C(=O), O-C(=O)-CH(NH_2) et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30,
- le monomère A est de formule (II) :

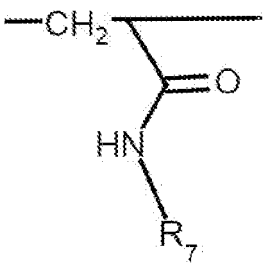
[Chem.2]



Formule (II)

- le monomère B est de formule (III) :

[Chem.3]



Formule (III)

dans lesquelles,

- R_6, R_6'et R_7 indépendamment sont un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, comprenant de 0 à 4 hétéroatomes choisis dans le groupe comprenant O, N, et S ;
- le monomère C est au moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère cationique et/ou au moins un monomère non ionique ;
- u, v et w sont les proportions molaires des monomères telles que u + v + w = 100 % mol, et
  - u est compris entre 50 et 99 % mol, préférentiellement entre 60 et 98 % mol, plus préférentiellement entre 70 et 95 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C.
  - v est compris entre 1 et 20 % mol, préférentiellement entre 1 et 15 % mol, plus préférentiellement entre 2 et 10 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C,
  - w est compris entre 0 et 30 % mol, préférentiellement entre 1 et 25 % mol, plus préférentiellement entre 3 et 20 % mol par rapport à la totalité des proportions molaires des monomères A, B, et C.

[Revendication 2] Macromonomère selon la revendication 1, dans lequel :

- R_1, R_2 et R_3 indépendamment sont un atome d'hydrogène, ou un groupe méthyle ;
- R_4 est CH_2, C(=O), C_6H_4-$C(CH_3)_2$-NH-C(=O)- où C_6H_4 est un cycle benzénique disubstitué, C(=O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2, ou CH_2-O-CH_2 - CH(OH)-CH_2 ;
- X est de formule Z-R_8-S dans laquelle Z est O ou NH et R_8 est un groupement CnH_2n avec n entier compris entre 1 et 30 ;

- R_6 et R_6' indépendamment sont un radical carboné, saturé ou insaturé comprenant entre 2 et 10 atomes de carbone ;
- R_7 est un radical carboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant entre 3 et 10 atomes de carbone.

[Revendication 3] Macromonomère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le monomère C est un monomère anionique.

[Revendication 4] Macromonomère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le monomère C comprend au moins un monomère anionique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique ; et les sels hydrosolubles de ces monomères comme leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, ou d'ammonium.

[Revendication 5] Macromonomère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel :
- R_1, R_2 et R_3 indépendamment sont un atome d'hydrogène, ou un groupe méthyle ;
- R_4 est CH_2, C(=O), C_6H_4-$C(CH_3)_2$-NH-C(=O)- où C_6H_4 est un cycle benzénique disubstitué, C(=O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2, ou CH_2-O-CH_2 - CH(OH)-CH_2 ;
- X est de formule Z-R_8-S dans laquelle Z est un O ou NH et R_8 est un groupement CnH_2n avec n entier compris entre 1 et 18 ;
- le monomère C est l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique et/ou son sel de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, ou d'ammonium ;
- R_6 et R_6' sont le groupement -CH_2-CH_3 ;
- R_7 est le groupement -$C(CH_3)_3$.

[Revendication 6] Macromonomère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le monomère C est l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique et/ou son sel de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, ou d'ammonium.

[Revendication 7] Méthode de préparation d'au moins un macromonomère à LCST selon l'une des revendications précédentes comprenant :
- la préparation d'au moins un télomère à LCST à partir d'au moins un monomère A de formule (II), d'au moins un monomère B de formule (III), d'au moins un monomère C et d'un agent télogène,

- la préparation d'un macromonomère par réaction entre le télomère à LCST obtenu et un composé contenant une double liaison carbone-carbone, la double liaison carbone-carbone étant toujours présente dans le macromonomère à LCST obtenu après ladite réaction.

[Revendication 8] Méthode de préparation selon la revendication 7, dans laquelle l'agent télogène est choisi parmi les composés de formule Z'-R_8-SH dans laquelle Z' est OH, NH_2, HO-C(=O)-CH-(NH_2) ou C(=O)-OH, et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30.

[Revendication 9] Méthode de préparation selon l'une des revendications 7 à 8, dans laquelle l'agent télogène est choisi parmi les composés de formule Z'-R_8-SH dans laquelle Z' est OH ou NH_2 et R_8 est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 30.

[Revendication 10] Méthode de préparation selon l'une des revendications 7 à 9, dans laquelle l'agent télogène est choisi parmi les composés de formule Z'-R_{10}-SH dans laquelle Z' est OH ou NH_2 et R_{10} est un groupement C_nH_{2n} avec n entier compris entre 1 et 18.

[Revendication 11] Méthode de préparation selon l'une des revendications 7 à 10, dans laquelle le composé contenant une double liaison carbone-carbone est choisi parmi le chlorure d'acryloyle, l'acide acrylique, le chlorure de méthacryloyle, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, l'anhydride méthacrylique, les isocyanates aliphatiques insaturés, le chlorure d'allyle, le bromure d'allyle, l'acrylate de glycidyle, et le méthacrylate de glycidyle, l'allyl glycidyle ether, et le metallyl glycidyl ether.

[Revendication 12] Copolymère thermosensible, comprenant :
- 95 % mol à 99,99999 % mol d'au moins un monomère hydrosoluble, et
- 10^{-5} % mol à 5 % mol d'au moins un macromonomère à LCST selon l'une des revendications précédentes.

[Revendication 13] Copolymère thermosensible selon la revendication 12, dans lequel le monomère hydrosoluble est choisi parmi les monomères non-ioniques, les monomères anioniques et/ou les monomères cationiques.

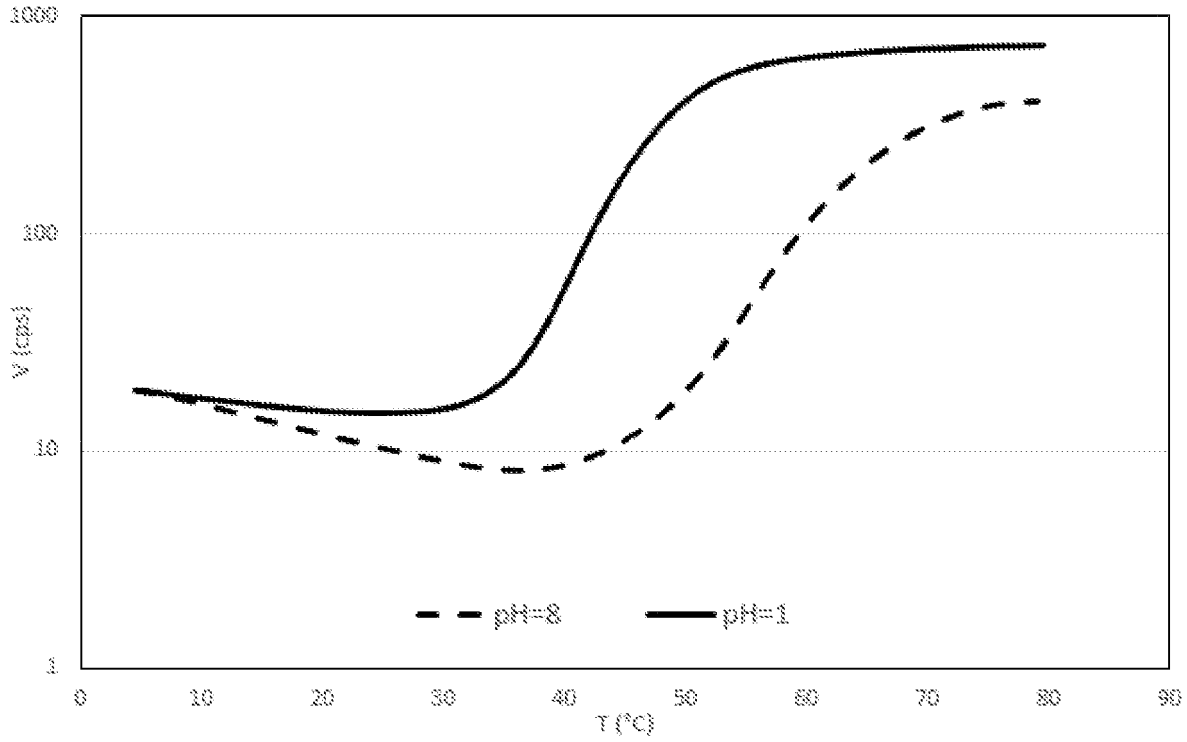
[Revendication 14] Copolymère thermosensible selon la revendication 12, dans lequel le monomère hydrosoluble est un monomère non-ionique choisi dans le groupe comprenant les monomères vinyliques solubles dans l'eau, de préférence l'acrylamide ; le N-isopropylacrylamide ; le N,N-diméthylacrylamide ; la N-vinylformamide ; l'acryloyl morpholine ; le N,N-diéthyle acrylamide ; le N-tert butyl acrylamide ; la N-vinylpyrrolidone ; la N-vinyl caprolactame ; et la diacetone

acrylamide.

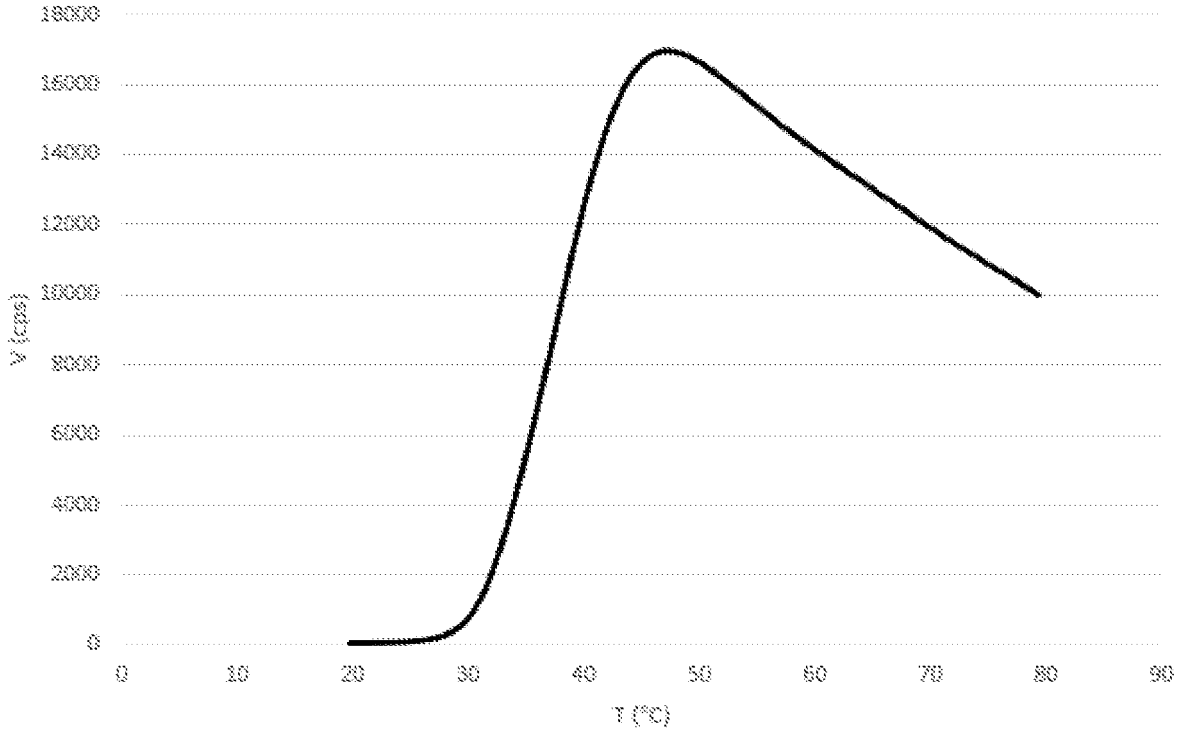
[Revendication 15] Copolymère thermosensible selon la revendication 12, dans lequel le monomère hydrosoluble est un monomère anionique choisi dans le groupe comprenant l'acide acrylique ; l'acide méthacrylique ; l'acide itaconique ; l'acide crotonique ; l'acide maléique ; l'acide fumarique ; les monomères de type acide fort présentant de préférence une fonction de type acide sulfonique ou acide phosphonique tels que l'acide 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonique ; et les sels hydrosolubles de ces monomères comme leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, ou d'ammonium.

[Revendication 16] Copolymère thermosensible selon la revendication 12, dans lequel le monomère hydrosoluble est un monomère cationique choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de diméthylaminoéthyl (ADAME) et le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisés ou salifiés, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamido propyltriméthyl ammonium (APTAC) et le chlorure de méthacrylamido propyltriméthyl ammonium (MAPTAC).

[Fig. 1]


1000
100
10
1
V (cps)
pH=8
pH=1
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
T (°C)

[Fig. 2]


18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
V (cps)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
T (°C)

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 2020/094961 A1 (SPCM SA [FR])
14 mai 2020 (2020-05-14)

TAMSILIAN YOUSEF ET AL: "High-molar mass acrylamide-co-diacetoneacrylamide graft copolymers as viscosity enhancer for polymer flooding oil recovery",
POLYMER TESTING, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,
vol. 82, 3 janvier 2020 (2020-01-03),
XP086001214,
ISSN: 0142-9418, DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2020.106332
[extrait le 2020-01-03]

ANKAREDDI INDUVADANA ET AL: "Development of a thermosensitive grafted drug delivery system-synthesis and characterization of NIPAAm-based grafts and hydrogel structure",
JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE,
vol. 120, no. 3,
30 novembre 2010 (2010-11-30), pages 1597-1606, XP055837267,
US
ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/app.33272

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT