

(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 2014 (30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2014/016410 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C08F 22/38 (2006.01) C09K 8/52 (2006.01)  
C08F 220/06 (2006.01) C08L 33/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2013/065807

(22) Date de dépôt international :  
26 juillet 2013 (26.07.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
12 02134 27 juillet 2012 (27.07.2012) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs : LABARRE, Dominique; 18 Bis rue de Chartres, F-92200 Neuilly Sur Seine (FR). WILSON, James; 19 Route de Lamorlaye, F-60580 Coye La Foret (FR).

(74) Mandataires : CORDIER, Pascal et al.; Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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 : POLYMER COMPOSITION FOR INHIBITING THE FORMATION OF INORGANIC AND/OR ORGANIC DEPOSITS IN UNDERGROUND FORMATIONS

(54) Titre : COMPOSITION DE POLYMÈRES POUR L'INHIBITION DE LA FORMATION DE DÉPÔTS INORGANIQUES ET/OU ORGANIQUES AU SEIN DE FORMATIONS SOUTERRAINES

(57) Abstract : The invention relates to compositions for inhibiting the formation of deposits in underground formations such as oil wells, comprising, in a solvent medium, polymers P resulting from the radical copolymerisation, preferably controlled and in solution, of a mixture including: monomers having an ethylenically unsaturated structure, selected from monomers that form, by polymerisation, a polymer that has an effect of inhibiting the formation of organic and/or inorganic deposits; and polyethylenically unsaturated, cross-linking monomers carrying at least one group that can be cleaved between two ethylene unsaturations, said polymers P being present in the solvent in the form of dispersed nanogels.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des compositions utiles pour l'inhibition de la formation de dépôts au sein de formations souterraines telles que des puits de pétrole, comprenant, au sein d'un milieu solvant, des polymères P résultant de la copolymérisation radicalaire, de préférence contrôlée et en solution, d'un mélange incluant: -des monomères de structure éthyléniquement insaturés, choisis parmi les monomères qui forment par polymérisation un polymère ayant un effet d'inhibition de la formation de dépôt organique et/ou inorganique; et -des monomères réticulants polyéthyléniquement insaturés, et porteurs d'au moins un groupement clivable entre deux insaturations éthyléniques, lesdits polymères P étant présents au sein du solvant sous la forme de nanogels dispersés.



WO 2014/016410 A1

## Composition de polymères pour l'inhibition de la formation de dépôts inorganiques et/ou organiques au sein de formations souterraines

5 La présente invention a trait à des compositions permettant d'assurer un relargage progressif d'agents de type inhibiteurs de formation de dépôts inorganiques ou organiques (notamment des inhibiteurs de tartre) au sein de formations souterraines telles des réservoirs hydrocarbonés.

10 Lors de l'extraction du pétrole hors d'un réservoir hydrocarboné (réservoir pétrolifère telle qu'une formation rocheuse, consolidée ou non, ou un sable, par exemple), différents facteurs peuvent induire la formation de dépôts, dont il est important d'inhiber la formation, pour éviter des phénomènes d'obstruction de la formation souterraine (roche et/ou puits), qui conduisent sinon à un ralentissement, voire à un arrêt de la production. Différents types de dépôts peuvent se former au sein d'un réservoir hydrocarboné, comme des tartres (dépôts essentiellement inorganiques à base de carbonate de calcium, sulfate de baryum, sulfate de strontium, sulfate de calcium et/ou 15 fluorure de calcium, notamment) ou bien des dépôts d'asphaltènes ou de cires, ou bien encore d'hydrates de méthane.

20 Une méthode couramment employée pour essayer de limiter la formation de dépôts de ce type consiste à injecter sous pression dans la formation souterraine une composition aqueuse comprenant des inhibiteurs, typiquement selon une étape dite étape de « *squeeze* ». Une difficulté lors de la mise en œuvre d'étapes de ce type est que, dans le cas général, seulement une faible quantité des inhibiteurs injectés est efficace pour assurer l'effet recherché d'inhibition, notamment du fait qu'une grande partie des agents injectés est éliminée immédiatement dans le flux des fluides de production lors du redémarrage du puits suite à l'étape dite de « *squeeze* ». Cette élimination d'une part 25 importante des agents introduits a notamment un impact négatif en termes de coûts. En outre, plus fondamentalement, elle induit des teneurs limitées en inhibiteurs au sein de la formation souterraine, qui peuvent s'avérer trop faibles pour assurer l'effet d'inhibition recherché, qui nécessite souvent de maintenir une concentration minimale en inhibiteur 30 au sein de la formation.

Pour tenter de pallier les difficultés précitées, il a été proposé différentes méthodes dans lesquelles on a cherché à faire précipiter l'inhibiteur au sein de la roche, par exemple en employant les méthodes décrites dans EP 599 832 ou US 5,399,270. Ce type de méthode limite certes dans une certaine mesure la perte d'agent inhibiteur, mais la

précipitation se fait généralement de façon non contrôlée et peut induire dans certains cas une dégradation de la formation souterraine (bouchage des pores de la roche pétrolifère typiquement).

5 Une méthode plus spécifique qui a été proposée, et qui est décrite notamment dans WO 03/106810, consiste à employer des inhibiteurs sous la forme de microgels, obtenus en faisant réagir des inhibiteurs de type acides carboxyliques avec des polyols assurant une réticulation par formation de multiples liaisons esters. Là encore, la taille des microgels formés n'est pas contrôlée, et elle conduit à la formation d'objets de dimensions relativement importantes (de l'ordre de quelques microns), qui, là encore, sont propres à  
10 endommager la formation souterraine, parfois de façon irréversible.

Un but de la présente invention est de fournir une nouvelle méthode permettant d'accéder aux avantages des méthodes précitées, mais en évitant leurs inconvénients. En d'autres termes, un but de la présente invention est de fournir les moyens d'inhiber la  
15 perte rapide des inhibiteurs après leur injection au sein d'une formation souterraine, mais sans avoir pour ce faire à encourir le risque d'endommager la formation souterraine, et notamment celui d'obturer les pores de la roche.

A cet effet, la présente invention propose d'utiliser des inhibiteurs polymères sous la forme de chaînes polymères réticulés entre elles à l'aide d'agents de réticulation qui tendent à se dégrader progressivement dans les conditions de température et/ou de pH  
20 de la formation souterraine où ils sont introduits, ces chaînes réticulées ayant spécifiquement la forme d'objets de très faible dimension (nanogels), ce qui limite les phénomènes de bouchage rencontrés avec les méthodes précitées proposées dans l'état de la technique.

Plus précisément, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une  
25 composition comprenant, au sein d'un milieu solvant S (typiquement au sein d'un solvant aqueux, par exemple de l'eau ou un mélange eau/alcool, éventuellement additivé), des polymères P, réticulés chimiquement, et résultant de la copolymérisation radicalaire d'un mélange de monomères incluant :

30 - des monomères m1 éthyléniquement insaturés, également désignés ci-après par « monomères de structure », choisis parmi les monomères qui forment par polymérisation un polymère ayant un effet d'inhibition de la formation de dépôt organique et/ou inorganique ; et

- des monomères m2 polyéthyléniquement insaturés, également désignés ci-après par « monomères réticulants », et porteurs d'au moins un groupement clivable entre deux insaturations éthyléniques,

5 et où lesdits polymères P sont présents au sein du milieu solvant S sous la forme d'objets dispersés ayant des dimensions inférieures au micron, typiquement inférieures à 500nm, et plus préférentiellement inférieure à 100 nm (ces objets étant désignés dans la présent description par le terme générique de « nanogels »).

10 Par « groupement clivable », on entend, au sens de la présente description, un groupement au moins divalent, présent au sein d'une chaîne, qui est stable au moins dans certaines conditions de pH et de température, mais qui est lysé, en induisant une coupure de chaîne, lorsqu'il est soumis à une température supérieure à une température limite (clivage thermique) et/ou lorsqu'il est placé dans des conditions spécifiques de pH (clivage induit par pH). La lyse du (ou des) groupe(s) clivable(s) présent(s) sur la chaîne s'effectue de préférence de façon irréversible et sans lyser le reste de la chaîne.

15 Les polymères P présents dans les compositions de l'invention comprennent de tels groupements clivables, qui sont introduits au sein des chaînes et assurent leur réticulation *via* l'emploi des monomères m2. Les groupes clivables présents sur les polymères P sont en général identiques à ceux présents sur les monomères m2 et il s'agit typiquement de groupes divalents -ester - ; - amide - ; - éther - ; - éther phosphate - ; ou  
20 bien encore - éther sulfate -. Selon un mode de réalisation intéressant, il s'agit de groupes ester ou amide, notamment d'une fonction ester. En général, les polymères P sont synthétisés dans des conditions de pH et de température où lesdits groupements clivables sont stables. Par ailleurs, on préfère que les monomères m1 ne soient pas porteurs de groupements clivables.

25 Dans les polymères P, les groupes clivables sont autant de « fragilités » qui induisent une perte progressive de la réticulation lorsque les polymères sont soumis à des conditions de température et/ou de pH induisant le clivage. Les conditions de température requises sont typiquement obtenues lorsqu'une composition de l'invention est injectée au sein d'une formation souterraine et les conditions de pH peuvent être obtenues à tout  
30 moment, au besoin par injection d'une base ou d'un acide pour obtenir le pH de clivage.

Les compositions selon l'invention comprennent ainsi des polymères sous une forme réticulée, ce qui leur assure une meilleure rétention au sein de la formation

souterraine que des polymères sous forme non réticulés. Cette réticulation permet de ce fait de conserver une partie importante des polymères au sein de la formation en inhibant leur départ prématuré avant qu'ils ne puissent assurer l'effet recherché d'inhibition de la formation de dépôts inorganiques ou organiques.

5 Du fait de la présence du groupement clivable, cette réticulation des polymères P est cependant provisoire, et, par clivage progressif, les polymères P introduits au sein d'une formation souterraine sont ainsi susceptibles de relarguer de façon continue au cours du temps des chaînes polymères propres à assurer un effet d'inhibition de la formation de dépôts inorganiques ou organiques, au besoin en adaptant le pH au sein de  
10 la formation souterraine, par exemple par co-injection d'une base ou d'un acide. Schématiquement, dans les conditions de clivage, les chaînes à bases des monomères réticulant disparaissent progressivement, pour laisser la place à des polymères non réticulés ou très peu réticulés.

La méthode de l'invention permet, en fonction des conditions de température et de  
15 pH régnant au sein de la formation souterraine où l'utilisation de la composition est envisagée, d'adapter le polymère employé, de façon à obtenir le profil de relargage souhaité. La vitesse de libération peut être adaptée en jouant sur la nature du groupe clivable (plus le groupe sera fragile, plus rapide sera la libération) et sur le nombre de monomères réticulants dans le polymère (la vitesse de libération sera d'autant plus faible  
20 que ces monomères réticulants seront nombreux).

Par ailleurs, de façon spécifique, les polymères selon l'invention se présentent sous la forme d'objets de très faible taille, inférieure à 100 nm, qui seront désignés dans la présente description par le terme générique de « nanogels ».. Cette utilisation  
25 spécifique de nanogels, de taille beaucoup plus faible que celle des objets réticulés proposées dans les méthodes de l'état de la technique (bien inférieure à celles des microgels de WO 03/106810, en particulier) présente l'avantage d'induire beaucoup moins de phénomènes de dégradation de la formation souterraine (les risques de bouchage de la roche pétrolifère sont notamment largement diminués). La taille à laquelle il est fait référence ici est le diamètre hydrodynamique moyen des polymères dans la  
30 composition tel que mesuré par diffusion dynamique de la lumière ou bien le rayon de giration moyen des polymères dans la composition mesuré par diffusion statique de la lumière. Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, au sein d'une composition selon l'invention, les polymères P sont présents sous la forme d'objets ayant un rayon de giration inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à 75 nm, par exemple  
35 entre 1 et 50 nm. Ces tailles très faibles sont aisément atteignables par polymérisation

radicalaire des monomères m1 et m2. Cette taille peut être encore davantage maîtrisée en employant une polymérisation radicalaire contrôlée effectuée en présence d'un agent de contrôle.

5 De préférence, les polymères P sont obtenus *via* une polymérisation radicalaire des monomères m1 et m2 qui est spécifiquement réalisée en solution (les monomères sont mis en solution dans un solvant où les polymères formés solubles). Le cas échéant, la polymérisation radicalaire en solution est avantageusement conduite en employant le milieu solvant S de la composition de l'invention (typiquement de l'eau ou un mélange  
10 eau/alcool, éventuellement additivé) à titre de solvant de polymérisation, ce qui permet d'obtenir directement la composition à l'issue de la polymérisation. Plus généralement, on utilise de préférence des monomères m1 et m2 qui sont solubles dans le milieu solvant S et qui conduisent à la formation de polymères eux aussi solubles dans le milieu solvant S.

Typiquement, le milieu solvant S est aqueux et on emploie des monomères m1 et  
15 m2 qui conduisent à la formation de polymères hydrosolubles. Dans ce cas, il est préférable de ne pas employer des monomères tels que le NIPAM, qui sont hydrosolubles, mais qui forment des polymères qui précipitent dans l'eau lors de leur formation. Ainsi, selon un mode de réalisation intéressant, les monomères m1 et m2 sont distincts du NIPAM et plus généralement, les monomères m1 et m2 sont de préférence  
20 des monomères qui ne sont pas susceptibles de former des polymères insolubles dans l'eau, au moins dans certaines conditions de température. En particulier, les monomères m1 et m2 ne sont de préférence pas des monomères capables de former des polymères présentant une LCST (température inférieure critique de solubilité, ou « *lower critical solution temperature* » en anglais).

25

Selon un mode de réalisation préférentiel, les polymères P sont issus d'une polymérisation radicalaire contrôlée des monomères m1 et m2, réalisée en présence d'un agent de contrôle. Selon ce mode de réalisation, particulièrement intéressant, les nanogels obtenus sont, schématiquement, à base de chaînes polymères de type  
30 poly(m1), à savoir des polymères (homo ou copolymères) à base des monomères structurants m1, réticulées entre elles comme dans le cas le plus général (compte tenu de la mise en œuvre des monomères m2), mais qui présente en outre la spécificité, selon ce mode particulier de présenter toutes des longueurs sensiblement identiques (compte tenu

de la présence de l'agent de contrôle). La mise en œuvre d'une polymérisation radicalaire contrôlée autorise à réguler très finement le profil de délivrance et l'effet d'inhibition de type anti-tartre recherché selon l'invention.

5 Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, les polymères P sont issus d'une polymérisation radicalaire contrôlée des monomères m1 et m2, réalisée en présence d'un agent de contrôle et effectuée en outre en solution, de préférence dans les conditions précités.

10 Selon un autre aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation particulièrement bien adapté pour synthétiser des compositions du type précité avec la faible taille recherchée pour les microgels. Ce procédé comporte une étape (E), de préférence conduite en solution, dans laquelle on met en présence :

- des monomères (m1) éthyléniquement insaturés du type précités ;
- des monomères (m2) polyéthyléniquement insaturés et porteurs d'une fonction  
15 clivable, du type précité,
- une source de radicaux libres ; et
- un agent de contrôle de la polymérisation,

avec un taux de réticulation, défini par le rapport molaire  $m2/(m1+m2)$ , correspondant à a  
quantité de monomères m2 rapportée à la quantité totale de monomères, compris entre  
20 0,05 et 25%, typiquement entre 0,1 et 15%, par exemple entre 0,5 et 10%

De préférence, dans l'étape (E), la quantité d'agent de contrôle rapportée à la  
quantité totale de monomères (agent de contrôle)/(m1+m2) est comprise entre 0.1% et  
10%, de préférence entre 0,15 et 5% .

25 Lorsque l'étape (E) est conduite en solution, elle est réalisée dans un milieu solvant (avantageusement le milieu solvant S de la composition de l'invention) dans lequel à la fois les monomères m1 et m2, la source de radicaux libre et l'agent de contrôle sont solubles, typiquement à hauteur d'au moins 1 g/L dans le solvant dans les conditions de l'étape (E).

Selon encore un autre aspect, l'invention a pour objet l'utilisation de la composition précitée à titre d'inhibiteur de formation de dépôts inorganiques ou organiques, tels que des tartres, au sein d'une formation souterraine dans le cadre d'une extraction pétrolière. Pour ce faire, la composition selon l'invention est injectée au sein d'une formation souterraine, typiquement lors d'une étape de « *squeeze* » du type précité

Différents aspects et modes de réalisations préférentiels de l'invention vont maintenant être décrits plus en détails.

### Les monomères structurants (m1)

On peut employer à titre de monomère structurant m1 selon l'invention tout monomère dont le polymère résultant est connu comme induisant un effet d'inhibition de la formation de dépôts inorganiques et/ou organiques tels que des tartres.

En particulier, selon un mode de réalisation intéressant, les monomères m1 peuvent typiquement être des monomères acide acrylique, qui conduisent à la formation de poly(acide acrylique), bien connu comme inhibiteur de la formation de tartre de sulfate de baryum.

Plus généralement, on peut utiliser à titre de monomères m1 selon l'invention des (notamment des anhydrides, esters et des dérivés chlorés comme les chlorures d'acides), ces acides et dérivés utiles à titre de monomères m1 selon l'invention étant typiquement choisis parmi :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide éthacrylique ;

- l'acide  $\alpha$ -chloroacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, l'acide glutaconique, l'acide aconitique, l'acide fumarique ;

- l'acide bromoacrylique, l'acide bromométhylacrylique, l'acide  $\alpha$ -cyano acrylique, l'acide  $\beta$ -méthyl acrylique, l'acide  $\alpha$ -phénylacrylique, l'acide  $\beta$ -acryloxy propionique, l'acide  $\beta$ -carboxyethyl acrylique (acide acrylique oligomérisé tel que celui commercialisé sous le nom de Sipomer B-CEA), l'acide sorbique, l'acide  $\alpha$ -chlorosorbique, l'acide angélique, l'acide cinnamique, l'acide p-chloro cinnamique, l'acide  $\beta$ -styrylacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide vinyl benzoïque, l'acide propyl acrylique, l'acide acétamido acrylique, l'acide maléimido propyl carboxylique .

- les monoesters d'acide dicarboxylique monoéthyléniquement insaturé, où l'acide dicarboxylique monoéthyléniquement insaturé comprend de préférence de 4 à 10 atomes de carbone, par exemple de 4, 5 ou 6 ;

- l'acide maléique monométhylé ;

5           - l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acrylate de sulfopropyle, le méthacrylate de sulfopropyle, l'acide 2-hydroxy-3-acryloyloxypropylsulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-méthacryloyloxy propylsulfonique, les acides styrènesulfoniques, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl propanesulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide isopropénylphosphonique;

10           - les acides allylphosphoniques, l'acide diallylaminométhylénephosphonique ;

- les mélanges de deux ou plusieurs de ces acides ou dérivés d'acide.

Des composés intéressants à titre de monomères m1 sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide éthacrylique, l'acide  $\alpha$ -chloro-acrylique, l'acide bromo acrylique, 15 l'acide bromométhyl acrylique, l'acide  $\alpha$ -cyano acrylique, l'acide  $\beta$ -méthylacrylique, l'acide  $\alpha$ -phényl acrylique, l'acide  $\beta$ -acryloxy propionique, l'acide  $\beta$ -carboxyéthyl acrylique acid (acide acrylique oligomérisé, et notamment du type du Sipomer B-CEA précité), l'acide cinnamique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide glutaconique, l'acide aconitique, l'acide fumarique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide propyl acrylique, l'acide 20 maleimido propyl carboxylique ; et les mélanges de ces composés.

Lorsque les monomères m1 contiennent des groupes acides, ils peuvent être mis en œuvre lors de leur polymérisation sous la forme d'acide libre (-COOH par exemple) ou bien sous une forme neutralisée en tout ou partie (groupes carboxylates ou mélange cde 25 carboxylates et de -COOH, par exemple).

A titre de monomères m1 on peut aussi employer (seuls ou éventuellement en mélange avec les composés précités) :

- des esters d'acide mono- ou di-carboxylique  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé et d'alcanediol, comme par exemple l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2- 30 hydroxyéthyle, l'ethacrylate de 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyl acrylate, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 3-hydroxypropyle, le méthacrylate de

3-hydroxypropyle, l'acrylate de 3-hydroxybutyle, le méthacrylate de 3-hydroxybutyle, et leurs mélanges.

- des N-vinylactames ou des dérivés de N-vinylactames, typiquement choisis parmi la N-vinylpyrrolidone, la vinylpipéridone, la vinylcaprolactame, et leurs mélanges ;

5 - des composés vinylamide à ouverture de chaîne, comme par exemple le vinylformamide, le vinyl-N-méthylformamide, le N-vinylacétamide, le N-vinyl-N-méthylacétamide, le N-vinyl-N-éthylacétamide, le N-vinylpropionamide, le N-vinyl-N-méthylpropionamide, le vinylbutyramide, et leurs mélanges ;

10 - des esters de mono- ou di- acides carboxylique  $\alpha,\beta$  éthyléniquement insaturés, avec des amino alcools, choisis notamment parmi les acrylate et méthacrylates de N,N diméthylaminométhyle, de N,N-diméthylaminoéthyle, de N, N-diéthylaminoéthyle, de N,N-diméthylaminopropyle, de N, N-diéthylaminopropyle et de N, N diméthylaminocyclohexyl, et les mélanges de ces esters ;

15 - des amides d'acides mono- ou di- acides carboxylique  $\alpha,\beta$  éthyléniquement insaturés avec des diamines ayant au moins un groupe amine primaire ou secondaire, comme, par exemple, le N-[2-(diméthylamino)éthyl]acrylamide, le N[2-(diméthylamino)éthyl]méthacrylamide, le N-[3-(diméthylamino)propyl]acrylamide, le N-[3-(diméthylamino)propyl]méthacrylamide, le N-[4-(diméthylamino)butyl]acrylamide, le N-[4-(diméthylamino)butyl]méthacrylamide, ou bien encore le N-N-(diéthylamino)éthyl  
20 acrylamide, et leurs mélanges ;

- des amides ou leurs dérivés, incluant en particulier l'hydroxyl éthyl acrylamide, le diacétone acrylamide, le N-morpholine acrylamide, le chlorure d'acrylamido propyl triméthyl ammonium, le diéthyl acrylamide, le N- isopropyl acryalmide, le propyl Acrylamide, et leurs mélanges ;

25 - des N,N-diallylamine et/ou des N,N-diallyl-alkylamines (où l'alkyle est de préférence un alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone) et/ou leurs sels d'addition acide et leurs produits quaternisés, par exemple la N, N-diallyl-N-méthylamine et/ou and les composés (notamment chlorures et bromures) de N, N-diallyl-N, N- diméthylammonium ;

30 - des hétérocycles azotes vinyl- et/ou allyl- substitués, tels que les vinylimidazole et viny1-2-méthylimidazole,

- des composés hétéroaromatiques vinyl- et/ou allyl- substitués, comme par exemple les 2- et 4-vinylpyridine, les 2- et 4-allylpyridine, et leurs sels ;

- les amides d'esters de sulfobetaines tels que ceux décrits, par exemple dans la demande US 2010/0093874.

5 Des monomères m1 bien adaptés selon l'invention, utilisés dans les exemples donnés ci-après, sont l'acide acrylique, le vinyl sulfonate de sodium, acides styrènesulfoniques et/ou l'acide vinylphosphonique.

### Les monomères réticulants (m2)

10 Ce sont typiquement des monomères porteurs de deux groupes éthyléniquement insaturés, séparés par un groupe espaceur incluant au moins un groupement clivable du type précité.

Il peut typiquement s'agir de monomères de formule  $H_2C=C-A-C=CH_2$ , où A désigne une chaîne hydrocarbonée divalente, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et éventuellement cyclisée en tout ou partie, par exemple une chaîne alkylène ou alkénylène, ladite chaîne incluant un groupe clivable.

20 Des monomères réticulants adaptés incluent notamment les esters acryliques, les esters méthacryliques, les éthers de diallyl et les éthers de divinyl d'alcools porteurs d'au moins deux groupes hydroxy (désignés ci-après par alcools « dihydrique », ce terme n'entendant pas désigner ici uniquement les alcools porteurs d'exactly deux groupes -OH, mais plus largement tout alcool porteur d'au minimum deux groupes OH, les groupes OH de ces alcools pouvant être en tout ou partie étherifiés ou estérifiés).

Des monomères m2 adaptés incluent ainsi par exemple les esters acryliques, les esters méthacryliques, les éthers de diallyle et les éthers de divinyle des alcools dihydriques suivant :

25 - le 1,2-éthanediol ; le 1,2-propanediol ; le 1,3-propanediol ; le 1,2-butanediol ; le 1,3-butanediol ; le 2,3-butanediol ; le 1,4-butanediol ; le but-2-ène-1, 4-diol ; le 1,2-pentanediol, le 1,5-pentanediol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol ; le dipropylène glycol ; le tripropylène glycol ; le tetrapropylène glycol, le 3-thiapentane-1, 5-diol ;

- les polyéthylène glycols et/ou polypropylène glycols ; et les polytétrahydrofuranes, ces polyols ayant une masse moléculaire de préférence comprise entre 200 to 10 000 ;

- les mélange de deux ou plusieurs de ces alcools.

5 Par l'expression "polyéthylène glycols et/ou polypropylène glycols", on entend ici le groupe consistant en les homopolymères d'oxyde d'éthylène (polyethylene glycols), les homopolymères d'oxyde de propylène (polypropylene glycols), et les copolymers à base d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, notamment les copolymères séquencés  
10 comprenant au moins un bloc de polyoxyde d'éthylène et au moins un bloc de poloxyde de propylène.

Des alcools dihydriques bien adaptés dans les esters et éthers précités le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaéthrytol, le 1,2,5-pentane triol, le 1,2,6-hexane triol, le sorbitane , ou bien encore les sucres, tels que, entre autres, le sucrose, le glucose ou le mannose.

15 Ces alcools dihydriques peuvent avantageusement être employés sous forme d'éthoxylates ou propoxylates, à savoir respectivement après réaction avec de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène.

Alternativement, on peut employer des éthers de glycydile, qu'on obtient par réaction des alcools polyhydriques avec de l'épichlorohydrine.

20 A titre de monomères m<sub>2</sub> adaptés, on peut également citer :

- les N-allylamines comprenant au moins deux fonctions amines. Des amines de ce type incluent notamment le 1,3-diaminopropane ou le 1,4-diaminobutane

- les amides formés à partir de ces allylamines comprenant au moins deux fonctions amines avec des acides carboxyliques insaturés, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique l'acide itaconique ou l'acide maléique.  
25

Des monomères m<sub>2</sub> bien adaptés selon l'invention, utilisés dans les exemples données ci-après, sont le diéthylenglycol diAcrylate (dit « DiEGDA ») et le N,N'-méthylènebisacrylamide (dit « MBA »)

Plus généralement, on peut employer à titre de monomères m2 les composés acrylamido ou methacrylamido, notamment le N,N'-méthylènebisacrylamide, le N,N'-méthylènebismethacrylamide, le glyoxal bisacrylamide, ou le diacrylamido acide acétique.

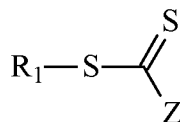
## 5 Polymérisation radicalaire contrôlée : l'agent de contrôle

L'étape (E) du procédé de la présente invention, qui permet de synthétiser les polymères P par une polymérisation radicalaire contrôlée est spécifiquement mise en œuvre en présence d'un agent de contrôle

10 Dans ce cadre, tout agent connu en soi comme adapté pour contrôler la polymérisation radicalaire des monomères (m1) et (m2) peut être employé dans l'étape (E).

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, l'agent de contrôle mis en œuvre dans l'étape (E) est un composé porteur d'un groupe thiocarbonylthio  $-S(C=S)-$ . Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de contrôle peut être porteur de plusieurs groupes thiocarbonylthio. Il peut éventuellement s'agir d'une chaîne polymère porteuse d'un tel groupe.

Ainsi, cet agent de contrôle peut par exemple répondre à la formule (I) ci-dessous :



(I)

dans laquelle :

20

- Z représente :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un atome de chlore,
  - . un radical alkyl éventuellement substitué, aryl éventuellement substitué,
  - 25 . un hétérocycle éventuellement substitué,
  - . un radical alkylthio éventuellement substitué,
  - . un radical arylthio éventuellement substitué,
  - . un radical alkoxy éventuellement substitué,
  - . un radical aryloxy éventuellement substitué,

- . un radical amino éventuellement substitué,
- . un radical hydrazine éventuellement substitué,
- . un radical alkoxy-carbonyl éventuellement substitué,
- . un radical aryloxy-carbonyl éventuellement substitué,
- 5 . un radical carboxy, acyloxy éventuellement substitué,
- . un radical aryloxy éventuellement substitué,
- . un radical carbamoyle éventuellement substitué,
- . un radical cyano,
- . un radical dialkyl- ou diaryl-phosphonato,
- 10 . un radical dialkyl-phosphinato ou diaryl-phosphinato, ou
- . une chaîne polymère,

et

- R<sub>1</sub> représente :

- 15 . un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- . un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique éventuellement substitué, ou
- . une chaîne polymère, de préférence hydrophile ou hydrodispersible lorsque l'agent est mis en œuvre dans l'étape (E).

20

Les groupes R<sub>1</sub> ou Z, lorsqu'ils sont substitués, peuvent l'être par des groupes phényles éventuellement substitués, des groupes aromatiques éventuellement substitués, des cycles carbonés saturés ou non, des hétérocycles saturé ou non, ou des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR), 25 carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, perfluoroalkyle C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (PEO, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère.

30

Les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle ou alcyne éventuellement substitués présentent généralement 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 12, et plus

préférentiellement 1 à 9 atomes de carbone. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être également substitués par des atomes d'oxygène, sous forme notamment d'esters, des atomes de soufre ou d'azote.

5 Parmi les radicaux alkyle, on peut notamment citer le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, isopropyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, octyle, decyle ou dodécyle.

Les groupes alcynes sont des radicaux généralement de 2 à 10 atomes de carbone, ils présentent au moins une insaturation acétylénique, tel que le radical acétylényle.

10 Le groupe acyle est un radical présentant généralement de 1 à 20 atomes de carbone avec un groupement carbonyle.

Parmi les radicaux aryle, on peut notamment citer le radical phényle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Parmi les radicaux aralkyle, on peut notamment citer le radical benzyle ou phénéthyle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

15 Lorsque  $R_1$  ou Z est une chaîne polymère, cette chaîne polymère peut être issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation.

Avantageusement, on utilise comme agent de contrôle pour l'étape (E) des composés porteurs d'une fonction xanthate  $-S(C=S)O-$ , trithiocarbonate, des dithiocarbamate, ou dithiocarbazate, par exemple porteurs d'une fonction O-ethyl xanthate de formule  $-S(C=S)OCH_2CH_3$ .

20

Les xanthates se révèlent tout particulièrement intéressants, notamment ceux porteur d'une fonction O-ethyl xanthate  $-S(C=S)OCH_2CH_3$ , comme le O-ethyl-S-(1-méthoxycarbonyl ethyl) xanthate  $(CH_3CH(CO_2CH_3))S(C=S)OEt$  fabriqué par Rhodia sous le nom de Rhodixan® A1.

25 La mise en œuvre d'un agent de contrôle dans la réaction de polymérisation permet de maîtriser finement la taille des chaînes polymères et de synthétiser des chaînes polymères qui sont toutes de taille et de morphologie sensiblement identique, ce qui permet de moduler de façon très fine et très précise les propriétés du nanogel.

**Polymérisation radicalaire contrôlée : la source de radicaux libre**

On peut utiliser, dans l'étape (E) du procédé de l'invention toute source de radicaux libres connue en soi comme adaptée aux procédés de polymérisation des monomères m1 et m2 choisis.

5 L'initiateur de polymérisation radicalaire peut par exemple être choisi parmi les initiateurs suivants :

- 10 - les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,
- 15 - les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis
- 20 (hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,
- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :
  - 25 - les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,
  - les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et
  - 30 des sucres réducteurs, et

- les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

5 Selon un mode de réalisation intéressant, on peut employer un amorceur radicalaire de type redox, qui présente l'avantage de ne pas nécessiter un chauffage du milieu réactionnel (pas d'amorçage thermique).

10 Ainsi, la source de radicaux libres employée peut typiquement être choisie parmi les amorceurs redox classiquement utilisés en polymérisation radicalaire, typiquement ne nécessitant pas de chauffage pour leur amorçage thermique. Il s'agit typiquement d'un mélange d'au moins un agent oxydant hydrosoluble avec au moins un agent réducteur hydrosoluble.

15 L'agent oxydant présent dans le système redox peut par exemple être choisi parmi les peroxydes, tels que : le peroxyde d'hydrogène, l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle ; le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, ou bien encore le bromate de potassium.

20 L'agent réducteur présent dans le système redox peut typiquement être choisi parmi le formaldéhyde sulfoxyolate de sodium (notamment sous sa forme de dihydrate, connue sous le nom de Rongalit ou sous la forme d'un anhydride), l'acide ascorbique, l'acide érythorbique, les sulfites, bisulfites ou métrasulfites (sulfites, bisulfites ou métrasulfites de métaux alcalins en particulier), les nitrilotrispropionamides, et les amines et ethanolamines tertiaires (de préférence hydrosolubles).

25 Des systèmes redox possibles comportent des combinaisons telles que :

- les mélanges de persulfates hydrosolubles avec des amines tertiaires hydrosolubles,
- les mélanges de bromates hydrosolubles (bromate de métaux alcalins par exemple) avec des sulfites hydrosolubles (sulfites de métaux alcalins par exemple),
- 30 - les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux,

formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,

- 5
- les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs, et
  - les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

10 Un système redox intéressant comprend (et de préférence consiste en) par exemple l'association de persulfate d'ammonium et de formaldéhyde sulfoxylate de sodium.

Les exemples ci-après illustrent la présente invention, dans lesquels les abréviations suivantes seront employées :

15

<b>AA</b>	Acide Acrylique
<b>NaSS</b>	Styrènesulfonate de Sodium
<b>VPA</b>	Acide Vinyl Phosphonique
<b>DiEGDA</b>	DiEthyleneGlycol DiAcrylate
<b>MBA</b>	N,N'-Méthylènebisacrylamide

**Partie 1 : Synthèse de Polymères**

Les exemples 1 à 9 ci-dessous décrivent le protocole qui a été employé pour synthétiser différents polymères (des polymères témoins et des polymères se présentant sous la forme de « nanogels » selon l'invention). Après chaque polymérisation, la solution finale a été analysée par la méthode de « *Gel Permeation Chromatography – Multi Angle Laser Light Scattering* » (GPC-MALLS) qui permet de mesurer la masse moléculaire moyenne en masse ( $M_w$ ) des espèces en présence.

Les conditions utilisées pour la GPC-MALLS sont les suivantes :

- 10 - Un jeu de colonnes Aquagel-OH Mixed (3\*(150 \* 7,5 mm))
- phase stationnaire : styrène/divinylbenzène réticulé
- phase mobile spéciale PAA: solution tampon à pH=7 : 100 % eau, NaCl 100mM,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  25mM,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  25mM,  $\text{NaN}_3$  100 ppm
- un détecteur réfractométrique RI (Agilent 1100)
- 15 - un détecteur diffusion de lumière MALLS Mini Dawn

**Exemple 1 :****Synthèse d'un homopolymère à base d'AA (Comparatif)**

20

Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

25

2,061g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate,  
( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$ ), Rhodixan A1 fabriqué  
par Rhodia

9,28 g d'eau désionisée

9,28g d'éthanol.

30

Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

35

On ajoute alors en une fois 4,37 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Immédiatement après, 87,71g d'une solution à 51% massique en acide acrylique sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 50g d'une solution contenant 13,1g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50 et 36,9g d'eau désionisée sont ajoutés en

continu pendant 3h10. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger.

5 La masse molaire mesurée par  $^1\text{H}$  NMR est 8761 g/mol. L'extrait sec (115°C, 1h) est de 34,6 w/w%. Le taux de conversion mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS est de 5 200 g/mol.

## 10 **Exemple 2** :

### **Synthèse d'un homopolymère à base d'AA (Comparatif)**

Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

15 1,339 g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate,  
( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$ ), Rhodixan A1 fabriqué  
par Rhodia  
6,02 g d'eau désionisée  
6,02 g d'éthanol.

20 Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

On ajoute alors en une fois 2,84 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50.  
25 Immédiatement après, 92,02 g d'une solution à 49% massique en acide acrylique sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 50g d'une solution contenant 8,51 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50 et 41,5 g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3h10. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger.  
30

La masse molaire mesurée par  $^1\text{H}$  NMR est 11691 g/mol. L'extrait sec (115°C, 1h) est de 35,1w/w%. Le taux de conversion mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS est de 9 100 g/mol.

**Exemple 3 :****Synthèse d'un nanogel à base d'AA**

5 Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

2,061g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate,  
(CH<sub>3</sub>CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))S(C=S)OEt, Rhodixan A1 fabriqué  
par Rhodia

9,3 g d'eau desionisée

10 9,3 g d'ethanol.

Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

15 On ajoute alors en une fois 4,4 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Immédiatement après, 107,1 g d'une solution aqueuse contenant 45 g d'acide acrylique, 10,7 g de DiEthyleneGlycol DiAcrylate et 51,4 d d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 60g d'une solution contenant 13,1g d'une solution à  
20 10% massique d'initiateur V50 et 46,9g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3h00. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger.

25 L'extrait sec (115°C, 1h) est de 26,5 w/w%. Le taux de conversion de l'acide acrylique mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS est de 144 400 g/mol.

**Exemple 4****Synthèse d'un nanogel à base d'AA**

Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

1,190 g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate,  
(CH<sub>3</sub>CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))S(C=S)OEt, Rhodixan A1 fabriqué  
par Rhodia

5,4 g d'eau désionisée

5,4 g d'ethanol.

Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

On ajoute alors en une fois 2,52 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Immédiatement après, 83,7 g d'une solution aqueuse contenant 40 g d'acide acrylique, 6,3 g de DiEthyleneGlycol DiAcrylate et 37,3 g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 60g d'une solution contenant 7,6 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50 et 52,4 g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger.

L'extrait sec (115°C, 1h) est de 29,3 w/w%. Le taux de conversion de l'acide acrylique mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS est de 65 220 g/mol.

**Exemple 5****Synthèse d'un nanogel à base d'AA**

5 Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

2,061g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate,  
(CH<sub>3</sub>CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))S(C=S)OEt, Rhodixan A1 fabriqué  
par Rhodia

9,3 g d'eau desionisée

10 9,3 g d'ethanol.

Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

15 On ajoute alors en une fois 4,4 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Immédiatement après, 107,1 g d'une solution aqueuse contenant 45 g d'acide acrylique, 2,2 g de Méthylene Bis Acrylamide et 37,3 g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 60g d'une solution contenant 13,1g d'une solution à  
20 10% massique d'initiateur V50 et 46,9g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3h00. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger.

L'extrait sec (115°C, 1h) est de 30,0 w/w%. Le taux de conversion de l'acide acrylique mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS  
25 est de 11 6700 g/mol.

**Exemple 6****Synthèse d'un nanogel à base d'AA**

5 Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

2,061g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate,  
(CH<sub>3</sub>CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))S(C=S)OEt, Rhodixan A1 fabriqué  
par Rhodia

9,3 g d'eau désionisée

10 9,3 g d'éthanol.

Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

15 On ajoute alors en une fois 4,4 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Immédiatement après, 84,3 g d'une solution aqueuse contenant 45 g d'acide acrylique, 2,0 g de Méthylène Bis Acrylamide et 37,3 d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 60g d'une solution contenant 13,1g d'une solution à  
20 10% massique d'initiateur V50 et 46,9g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3h00. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger.

L'extrait sec (115°C, 1h) est de 30,0 w/w%. Le taux de conversion de l'acide acrylique mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS  
25 est de 11 6700 g/mol.

**Exemple 7****Synthèse d'un nanogel à base d'AA**

5 Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

2,061g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate,  
(CH<sub>3</sub>CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))S(C=S)OEt, Rhodixan A1 fabriqué  
par Rhodia

10 9,3 g d'eau désionisée

9,3 g d'ethanol.

Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

15 Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

On ajoute alors en une fois 4,4 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Immédiatement après, 84,3 g d'une solution aqueuse contenant 45 g d'acide acrylique, 5,5 g de DiEthyleneGlycol DiAcrylate, 0,5 g de Methylene Bis Acrylamide et 43,6 g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 60g d'une solution  
20 contenant 13,1g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50 et 46,9g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3h00. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger.

25 L'extrait sec (115°C, 1h) est de 29,0 w/w%. Le taux de conversion de l'acide acrylique mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS est de 31 280 g/mol.

**Exemple 8****Synthèse d'un nanogel à base d'AA et de NaSS**

5 Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

2,061 g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate,  
(CH<sub>3</sub>CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))S(C=S)OEt, Rhodixan A1 fabriqué  
par Rhodia

9,3 g d'eau désionisée

10 9,3 g d'éthanol.

Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

15 On ajoute alors en une fois 4,4 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Immédiatement après, 94,8 g d'une solution aqueuse contenant 45 g d'acide acrylique, 9,4 g de DiEthyleneGlycol DiAcrylate et 40,4 g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 50g d'une solution contenant 13,1g d'une solution à  
20 10% massique d'initiateur V50 et 36,9g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3h00. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger, puis d'en ajuster le pH à 3,4 avec de la soude à 50% wt. Ce milieu est alors concentré sous pression réduite à  
25 l'aide d'un rotavapor, jusqu'à obtenir une concentration en solide de 49,8 %wt (115°C, 60minutes). Cette solution est réintroduite dans le réacteur tricol, on y ajoute 9,9 g de NaSS. Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

30 On ajoute alors en une fois 8,7 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. La solution est maintenue pendant 6 heures à 70°C sous agitation puis on ajoute de nouveau en une fois 8,7 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 12 heures. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à  
35 température ambiante avant de le décharger.

L'extrait sec (115°C, 1h) est de 25,9 w/w%. Le taux de conversion de l'acide acrylique mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS est de 105000 g/mol.

5

### **Exemple 9**

#### **Synthèse d'un nanogel à base d'AA et de VPA – ref 332**

10 Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique sont introduits à température ambiante :

– 2,061 g d'O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl)  
xanthate, (CH<sub>3</sub>CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))S(C=S)OEt, Rhodixan  
A1 fabriqué par Rhodia

15 – 9,3 g d'eau desionisée

– 9,3 g d'ethanol.

Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

20 Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

On ajoute alors en une fois 4,4 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Immédiatement après, 84,8 g d'une solution aqueuse contenant 45 g d'acide acrylique, 9,4 g de DiEthyleneGlycol DiAcrylate et 30,4 g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3 heures. Simultanément, 60g d'une solution contenant 13,1g d'une solution à

25 10% massique d'initiateur V50 et 46,9g d'eau désionisée sont ajoutés en continu pendant 3h00. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 1 heure. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger, puis d'en ajuster le pH à

2,6 avec de la soude à 50% wt. Ce milieu est alors concentré sous pression réduite à

30 l'aide d'un rotavapor, jusqu'à obtenir une concentration en solide de 44,7 %wt (115°C, 60minutes). Cette solution est réintroduite dans le réacteur tricol, on y ajoute 4,9 g de VPA. Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'azote pendant 30 minutes, puis le courant d'azote est maintenu au-dessus du milieu réactionnel pendant le déroulement de la polymérisation.

35 Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous agitation.

On ajoute alors en une fois 8,7 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. La solution est maintenue pendant 6 heures à 70°C sous agitation puis on ajoute de nouveau en une fois 8,7 g d'une solution à 10% massique d'initiateur V50. Une fois l'ajout des réactifs achevé le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant 12 heures. Puis, le chauffage est arrêté et on attend que le milieu réactionnel soit à température ambiante avant de le décharger.

L'extrait sec (115°C, 1h) est de 20,0 w/w%. Le taux de conversion de l'acide acrylique mesuré par HPLC est de 100%. La masse molaire moyenne mesurée par GPC MAALS est de 72270 g/mol.

## Partie 2 : Propriété des polymères préparés

Les propriétés des polymères synthétisés dans les exemples précédents ont été testées comme suit :

### Exemple 10 :

#### **évaluation en condition statique des performances d'inhibition de la formation de tartre (BaSO<sub>4</sub>)**

Les polymères préparés ont été évalués en condition statique, selon la méthodologie appelée « Jar test » ou « Bottle Test », qui consiste à mesurer le taux de cation précipitant (calcium ou baryum) soluble après mélange dans un flacon de deux eaux incompatibles, puis évolution du mélange sans agitation pendant un temps donné, et mesure par une méthode spectroscopique (ICP-AES) des cations solubles. Les expérimentations comprennent un essai témoin sans inhibiteur et des tests en présence d'inhibiteurs.

Cette évaluation est effectuée à 95°C et pH 5,5 après mélange de deux saumures dont l'une a la composition de l'eau de formation du champ FORTIES en Mer du Nord (contient du baryum) et l'autre a la composition de l'eau de Mer (contient du sulfate). L'inhibiteur est placé dans l'eau de mer. La concentration en inhibiteur est de 15 ppm (en matière active) par rapport au mélange final.

Le pH de la solution d'eau de mer contenant de l'inhibiteur est amené vers 5,5 avec une solution tampon acétate de sodium/acide acétique.

Les compositions des saumures (eau de FORTIES et eau de Mer) sont les suivantes :

5 Eau de FORTIES

Ion	mg/L
Na <sup>+</sup>	31275
Ca <sup>2+</sup>	2000
Mg <sup>2+</sup>	739
K <sup>+</sup>	654
Ba <sup>2+</sup>	269
Sr <sup>2+</sup>	771

sel	Sel (g/L)
NaCl	79,50
CaCl <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	7,34
MgCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	6,18
KCl	1,25
BaCl <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	0,48
SrCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	2,35

Eau de Mer

10

Ion	mg/L
Na <sup>+</sup>	10890
Ca <sup>2+</sup>	428
Mg <sup>2+</sup>	1368
K <sup>+</sup>	460
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2690

sel	Sel (g/L)
NaCl	24,40
CaCl <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	1,57
MgCl <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O	11,44
KCl	0,88
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,97

100 ml de chacune de ces eaux sont conditionnés dans des flacons de polyéthylène.

Après avoir équilibré la température des saumures à 95°C dans une étuve, on verse le contenu du flacon « eau des FORTIES » dans le flacon contenant le baryum. On agite manuellement puis le mélange est remis à l'étuve à 95°C pendant 2h.

15

Pour chaque série d'essai, deux essais de contrôle sont réalisés :

blanc min : il s'agit d'un essai sans inhibiteur, la teneur en ion Baryum sera minimum (précipitation maximum du BaSO<sub>4</sub>).

20

blanc Max : il s'agit d'un essai sans sulfate et sans inhibiteur, l'eau de mer est remplacée par de l'eau épurée, la teneur en ion Baryum sera maximum, car il n'y a pas de précipitation.

Après les 2 heures de test, les flacons sont sortis de l'étuve et un prélèvement de 5 ml est effectué, puis dilué dans 5 ml d'une solution de « trempé » dont la composition est : 5000 ppm de KCL / 1000 ppm de PVS (Poly Vinyl Sulfonate de sodium) ajusté à pH 8 – 8.5 (avec NaOH 0.01N). On effectue un dosage du Baryum (ICP-AES) sur ces prélèvements et on en déduit l'efficacité d'inhibition exprimée selon la formule ci-dessous.

$$\% \text{ efficacité} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] - [\text{Ba}^{2+}]_{\min}}{[\text{Ba}^{2+}]_{\max} - [\text{Ba}^{2+}]_{\min}} * 100$$

avec  $[\text{Ba}^{2+}]_{\max}$  = concentration en  $\text{Ba}^{2+}$  dans le blanc Max

$[\text{Ba}^{2+}]_{\min}$  = concentration en  $\text{Ba}^{2+}$  dans le blanc Min

Le tableau ci-dessous regroupe les performances obtenues

inhibiteur	% efficacité d'inhibition BaSO4 (15 ppm)	% efficacité d'inhibition BaSO4 (30 ppm)
exemple 1 p-AA	77	94
exemple 2 p-AA	84	93
exemple 3 nanogel AA-DiEGDA	43	56
exemple 4 nanogel AA-DiEGDA	55	71
Exemple 5 nanogel AA-MBA	61	75
Exemple 6 nanogel AA-MBA	45	-
Exemple 7 nanogel AA-MBA-DiEGDA	73	72
Exemple 8 nanogel AA/NaSS DiEGDA	67	64
Exemple 9 nanogel AA/VPA DiEGDA	54	67

**Exemple 11 :****capacité de relargage des nanogels soumis à une augmentation de la température**

5 Cet exemple illustre la capacité des nanogels selon l'invention à relarguer des unités polymériques lorsqu'ils sont soumis à une augmentation de température. En fonction de la sensibilité thermique des agents de réticulation présents dans la nanogel, le relargage sera, pour une température donnée, plus ou moins rapide.

10 Les solutions aqueuses de nanogels issues des exemples précédents ont été testées dans les conditions suivantes.

15 Les solutions aqueuses sont introduites dans des flacons en verre, à leur pH de fin de synthèse, puis dégazées sous un bullage d'azote pendant 20 minutes. Après fermeture des flacons, ceux-ci sont placés dans une étuve pendant une semaine à température constante (75°C, 85°C et 95°C).

20 Des prélèvements sont opérés à intervalle de temps régulier et une analyse par la méthode de « Gel Permeation Chromatography – Multi Angle Laser Light Scattering » (GPC-MALLS) permet de mesurer sur les prélèvements la masse moléculaire moyenne en masse ( $M_w$ ) des espèces en présence.

Les conditions utilisées pour la GPC-MAALS sont les suivantes :

- Un jeu de colonnes Aquagel-OH Mixed (3\*(150 \* 7,5 mm))
- phase stationnaire : styrène/divinylbenzène réticulé
- phase mobile: solution tampon à pH=7 : 100 % eau, NaCl 100mM, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 25mM, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 25mM, NaN<sub>3</sub> 100 ppm
- un détecteur réfractométrique RI (Agilent 1100)
- un détecteur diffusion de lumière MALLS Mini Dawn

30 Le pH ayant également un effet une influence sur la vitesse d'hydrolyse des points de réticulation et donc sur la vitesse de relargage des espèces polymériques, le tableau ci-dessous précise le pH de chaque solution de nanogel traitée thermiquement et rappelle la masse molaire moyenne en « en masse » mesurée par GPC-MALLS.

35

Produit	Mw (kg/mol)	pH
Exemple 3 AA/DiEGDA	144	2,1
Exemple 7 AA/DiEGDA/MBA	31	2,0
Exemple 5 AA/MBA	117	2,0
Exemple 4: AA/DiEGDA	65	2,0
Exemple 8 AA/NASS DiEGDA	105	4,9
Exemple 9 : AA/VPA DiEGDA	72	3,2

5 Les tableaux ci-dessous regroupent, pour chaque nanogel de départ et chaque prélèvement, les valeurs de masse molaires moyenne « en masse » exprimées en kg/mol. Il est également indiqué en dernière colonne la masse molaire moyenne « en masse » correspondant à l'unité polymérique non réticulée (exemple 1 à 4)

Exemple 3	t=0	6h	1jour	2jours	3jours	7jours	10jours	Polymère linéaire Exemple 1
95°C	144	85	32	21	18	11	12	5,2
85°C	144	79	85	35	27	19	17	5,2
75°C	144	69	55	43	/	35	/	5,2

10

Exemple 4	t=0	6h	1jour	2jours	3jours	4jours	6jours	Polymère linéaire
95°C	65	42	22	15	14	/	/	9,1
85°C	65	46	31	24	21	19		9,1
75°C	65	52	36	32	/	/	30	9,1

Exemple 5	t=0	6h	1jour	2jours	3jours	4jours	7jours	Polymère linéaire
95°C	117	44	16	14	/	/	/	7,6

32

85°C	117	77	37	22	19	15	9	7,6
75°C	117	90	61	45	/	28	22	7,6

Exemple 7	t=0	6h	1jour	2jours	3jours	4jours	7jours	Polymère linéaire
95°C	31	24	14	12	/	10	/	7,5
85°C	31	29	22	16	14	11	9	7,5
75°C	31	/	28	24	21	/	/	7,5

Exemple 8	t=0	6h	1jour	2jours	3jours	4jours	7jours	Polymère linéaire
95°C	105	44	23	16	13	12	9	6,7
85°C	105	72	39	26	21	18	/	6,7
75°C	105	89	58	41	34	29	/	6,7

5

Exemple 9	t=0	6h	1jour	2jours	3jours	4jours	7jours	Polymère linéaire Exemple 4
95°C	72	45	27	19	16	/	/	6,1
85°C	72	54	34	26	/	18	13	6,1
75°C	72	50	43	33	/		21	6,1

**Exemple 12 :****évaluation en condition statique des performances d'inhibition du BaSO<sub>4</sub> des nanogels après vieillissement thermique à 150°C**

5 Dans cet exemple, on a mesuré l'efficacité d'inhibition des nanogels après un traitement thermique, ce qui met là encore en évidence le relargage des unités polymériques linéaires, dans les conditions ci-après.

10 On prépare des solutions à 10% poids en nanogels dans de l'eau permuté, le pH de ces solutions est ajusté à 6. Ces solutions sont introduites dans des enceintes en téflon, puis dégazées pendant 30 minutes sous un bullage d'azote. Après avoir refermé ces enceintes en téflon, on les place dans un système en acier, appelé « bombe de Parr », permettant de travailler en condition hydrothermale au dessus de 100°C.

Ces bombes de Parr sont placées dans une étuve à 150°C pendant 5 jours.

15 A l'issu de ce traitement thermique, les nanogels sont évalués selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 10 et leur performance d'inhibition du BaSO<sub>4</sub> sont ainsi évaluées. Le taux de polymère dans ces « jar test » est de 15 ppm.

20 Le tableau ci-dessous regroupe les performances avant et après vieillissement. Ces résultats illustrent la capacité des nanogels à relarguer les espèces polymériques linéaires puisqu'on retrouve après vieillissement le niveau de performances des espèces linéaires.

inhibiteur	% efficacité d'inhibition BaSO <sub>4</sub> (15 ppm) avant vieillissement	% efficacité d'inhibition BaSO <sub>4</sub> (15 ppm) après vieillissement à 150°C pendant 5 jours
Exemple 1 pAA lineaire	77	81
Exemple 5 nanogel AA/MBA	61	85
Exemple 6 nanogel AA/MBA	45	80

**Exemple 13 :****Adsorption sur alumine et kaolinite**

L'argile utilisée comme support d'adsorption est de la kaolinite. Sa surface spécifique mesurée suivant la méthode BET à l'azote est de 12 m<sup>2</sup>/g.

5 L'alumine utilisée comme support d'adsorption a une surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g mesurée suivant la méthode BET à l'azote.

On prépare 1 litre de saumure dont la composition pour 1 litre est la suivante

2,4 g de NaCl

5,7 g de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

10 1,5 g de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

A partir de cette saumure, on prépare une solution contenant 1000 ppm en polymère ou nanogel. Le pH de ces solutions est contrôlé : il est après adsorption de 5,0 pour le support alumine et de 3,1 pour le support kaolinite.

15 Puis, on introduit dans des flacons en verre le solide ainsi que 30 g de solution à concentration variable en polymère ou nanogel. Pour la kaolinite, 2 g de solide sont mis en contact avec les 30 g de solution ; pour l'alumine 0,2 g de solide sont mis en contact avec les 30 g de solution.

Les flacons contenant le solide et la solution sont refermés puis agités à la main et introduits dans une étuve à 85°C dans laquelle ils séjournent environ 15 heures.

20 Après 15 heures de mise en contact, on prélève à chaud le surnageant sur lequel on mesure la concentration en polymère par détermination du taux de carbone organique au moyen d'un COTmètre (LabToc de Pollution & Process Monitoring). Ce taux a été également déterminé sur les solutions avant mise en contact.

25 Par différence, on en déduit le taux de polymère ou de nanogel adsorbé en surface du solide

Le tableau ci-dessous regroupe les adsorptions mesurées exprimées en mg/g (mg de polymère ou nanogel par g de solide) ; les C<sub>ini</sub> représentent les concentrations initiales en polymère dans la solution avant adsorption exprimées en ppm.

inhibiteur	Quantité Adsorbée (mg additif / g d'argile)	Quantité Adsorbée (mg additif / g d'alumine)
<b>exemple 1</b> p-AA	7,6	115
<b>exemple 2</b> p-AA (ref 303)	5,3	133
<b>exemple 3</b> nanogel AA-DiEGDA	9,3	114
<b>exemple 4</b> nanogel AA-DiEGDA	8,6	124

**REVENDEICATIONS**

1. Composition comprenant, au sein d'un milieu solvant **S**, des polymères **P** réticulés chimiquement, et résultant de la copolymérisation radicalaire d'un mélange de monomères incluant :

- 5 - des monomères **m1** éthyléniquement insaturés, choisis parmi les monomères qui forment par polymérisation un polymère ayant un effet d'inhibition de la formation de dépôt organique et/ou inorganique ; et
- des monomères **m2** polyéthyléniquement insaturés, et porteurs d'au moins un groupement clivable entre deux insaturations éthyléniques,

10 et où lesdits polymères **P** sont présents au sein du milieu solvant **S** sous la forme d'objets dispersés ayant des dimensions inférieures au micron.

2. Composition selon la revendication 1, qui est préparée selon un procédé qui comporte une étape (E) dans laquelle on met en présence :

- 15 - les monomères **m1** éthyléniquement insaturés tels que définis dans la revendication 1 ;
- les monomères **m2** polyéthyléniquement insaturés et porteurs d'une fonction clivable, tels que définis dans la revendication 1,
- une source de radicaux libres ; et
- un agent de contrôle de la polymérisation,

20 avec un taux de réticulation, défini par le rapport molaire  $m2/(m1+m2)$ , correspondant à a quantité de monomères **m2** rapportée à la quantité totale de monomères, compris entre 0,05 et 25% .

25 3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, où les polymères **P** sont obtenus *via* une polymérisation radicalaire des monomères **m1** et **m2** réalisée en solution, en employant de préférence le milieu solvant **S** à titre de solvant de polymérisation.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, où les polymères P comprennent des groupes clivables, introduits *via* l'emploi des monomères m2, qui sont des groupes divalents choisis parmi les groupes - ester - ; - amide - ; - éther - ; - éther phosphate - ; et/ou - éther sulfate -

5 5. Composition selon la revendication 4, où les groupes clivables sont des groupes esters ou amide, de préférence ester.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, où les polymères P sont présents sous la forme d'objets ayant un rayon de giration inférieur à 100 nm, de préférence inférieur à 75 nm.

10 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, où les monomères m1 sont des acides carboxyliques, sulfoniques et/ou phosphoniques éthyléniquement insaturés ou des dérivés de tels acides choisis parmi :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide éthacrylique ;

15 - l'acide  $\alpha$ -chloroacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, l'acide glutaconique, l'acide aconitique, l'acide fumarique ;

- les monoesters d'acide dicarboxylique monoéthyléniquement insaturé, où l'acide dicarboxylique monoéthyléniquement insaturé comprend de préférence de 4 à 10 atomes de carbone, par exemple de 4, 5 ou 6 ;

20 - l'acide maléique monométhylé ;

- l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acrylate de sulfopropyle, le méthacrylate de sulfopropyle, l'acide 2-hydroxy-3-acryloyloxypropylsulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-méthacryloyloxy propylsulfonique, les acides styrènesulfoniques, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl  
25 propanesulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide isopropénylphosphonique;

- les acides allylphosphoniques, l'acide diallylaminométhylénephosphonique ;

- les mélanges de deux ou plusieurs de ces acides ou dérivés d'acide.

8.- Composition selon l'une des revendications 1 à 7, où les monomères m1 sont choisis parmi l'acide acrylique, le vinyl sulfonate de sodium, l'acide styrènesulfonique et/ou l'acide vinylphosphonique

5 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, où les monomères m2 sont des esters acryliques, des esters méthacryliques, des éthers de diallyle ou des éthers de divinyle des alcools dihydriques suivant :

10 - le1,2-éthanediol ; le1,2-propanediol ; le 1,3-propanediol ; le 1,2-butanediol, ; le 1,3-butanediol ; le 2,3-butanediol ; le 1,4-butanediol ; le but-2-ène-1, 4-diol ; le1,2-pentanediol, le 1,5-pentanediol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tetraéthylène glycol ; le dipropylène glycol ; le tripropylène glycol ; le tetrapropylène glycol, le 3-thiapentane-1, 5-diol ;

15 - les polyéthylène glycols et/ou polypropylène glycols ; et les polvtétrahydrofuranes, ces polyols ayant une masse moléculaire de préférence comprise entre 200 to 10 000 ;

15 - les mélange de deux ou plusieurs de ces alcools.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, où les monomères m2 sont choisis parmi le diéthyléneglycol diAcrylate (DiEGDA) et le N,N'-Méthylènebisacrylamide (MBA)

20 11. Procédé pour la préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10, qui comporte une étape (E) dans laquelle on met en présence :

- des monomères (m1) éthyléniquement insaturés tels que définis dans la revendication 1 ;

- des monomères (m2) polyéthyléniquement insaturés et porteurs d'une fonction clivable, tels que définis dans la revendication 1 ou 2,

25 - une source de radicaux libres ; et

- un agent de contrôle de la polymérisation,

avec un taux de réticulation, défini par le rapport molaire  $m_2/(m_1+m_2)$ , correspondant à la quantité de monomères  $m_2$  rapportée à la quantité totale de monomères, compris entre 0,05 et 25%

5 12. Procédé selon la revendication 11, où, dans l'étape (E), la quantité d'agent de contrôle rapportée à la quantité totale de monomères (agent de contrôle)/( $m_1+m_2$ ) est comprise entre 0,1% et 10%, de préférence entre 0,15 et 5%

10 13. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10, ou d'une composition susceptible d'être obtenue selon le procédé de la revendication 11 ou de la revendication 12, à titre d'inhibiteur de formation de dépôts inorganiques ou organiques au sein d'une formation souterraine dans le cadre d'une extraction pétrolière.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/065807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08F22/38 C08F220/06 C09K8/52 C08L33/02  
ADD.  
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)  
C08F C09K C08L  
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, 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	BLACKBURN, WILLIAM H. ET AL: "Size-controlled synthesis of monodisperse core/shell", COLLOID AND POLYMER SCIENCE , 286(5), 563-569 CODEN: CPMSB6; ISSN: 0303-402X, 2008, XP002690422,	1-12
A	sentence 1 - sentence 3; table 1 sentence 3 - sentence 4; table 2 -----	13
X	SINGH, NEETU ET AL: "Synthesis of multifunctional nanogels using a protected macromonomer approach", COLLOID AND POLYMER SCIENCE , 286(8-9), 1061-1069 CODEN: CPMSB6; ISSN: 0303-402X, 2008, XP002690423,	1,3-12
A	sentence 2; table 3 ----- -/--	13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier 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  10 September 2013	Date of mailing of the international search report  16/09/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Rouault, Yannick

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/065807

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIAO, QIAN ET AL: "Hydroxypropylcellulose templated synthesis of surfactant-free poly(acrylic acid) nanogels in aqueous media", CARBOHYDRATE POLYMERS , 87(4), 2648-2654 CODEN: CAPOD8; ISSN: 0144-8617, 1 March 2012 (2012-03-01), XP002690424, example 4; table 2	1,3-12
A	-----	13

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/065807

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F22/38 C08F220/06 C09K8/52 C08L33/02 ADD.		
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) C08F C09K C08L		
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, 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	BLACKBURN, WILLIAM H. ET AL: "Size-controlled synthesis of monodisperse core/shell", COLLOID AND POLYMER SCIENCE , 286(5), 563-569 CODEN: CPMSB6; ISSN: 0303-402X, 2008, XP002690422,	1-12
A	phrase 1 - phrase 3; tableau 1 phrase 3 - phrase 4; tableau 2 -----	13
X	SINGH, NEETU ET AL: "Synthesis of multifunctional nanogels using a protected macromonomer approach", COLLOID AND POLYMER SCIENCE , 286(8-9), 1061-1069 CODEN: CPMSB6; ISSN: 0303-402X, 2008, XP002690423,	1,3-12
A	phrase 2; tableau 3 ----- -/--	13
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input type="checkbox"/> 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  10 septembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  16/09/2013
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  Rouault, Yannick

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	LIAO, QIAN ET AL: "Hydroxypropylcellulose templated synthesis of surfactant-free poly(acrylic acid) nanogels in aqueous media", CARBOHYDRATE POLYMERS , 87(4), 2648-2654 CODEN: CAPOD8; ISSN: 0144-8617, 1 mars 2012 (2012-03-01), XP002690424, exemple 4; tableau 2	1,3-12
A	-----	13