

(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
22 août 2013 (22.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/120844 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09K 8/035 (2006.01) C09K 8/68 (2006.01)
C09K 8/60 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/052775

(22) Date de dépôt international :
12 février 2013 (12.02.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1251359 14 février 2012 (14.02.2012) FR

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

(72) Inventeurs : BADEL, Thierry; 371 rue Garibaldi, F-
69007 Lyon (FR). CADIX, Arnaud; 26 avenue Frayce, F-
93400 Saint-Ouen (FR).

(74) Mandataire : RIDRAY, Annabelle; 85 Avenue des Frères
Perret, F-69192 Saint Fons (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, KM, 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,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues (règle 48.2.h))

(54) Title : NOVEL AGENT FOR INHIBITING THE SWELLING OF CLAYS, COMPOSITIONS COMPRISING SAID AGENT
AND METHODS IMPLEMENTING SAID AGENT

(54) Titre : NOUVEL AGENT INHIBITEUR DE GONFLEMENT DES ARGILES, COMPOSITIONS COMPRENANT LEDIT
AGENT ET PROCÉDES METTANT EN ŒUVRE LEDIT AGENT

(57) Abstract : The present invention concerns the use of a novel additive as an agent for inhibiting the swelling of clays, in particu-
lar in the field of boreholes. More specifically, the present invention concerns the use of a specific diamine and diacid salt as an
agent for inhibiting the swelling of clays in an aqueous medium, and a drilling or hydraulic fracturing fluid composition comprising
the salt according to the invention and methods for drilling or hydraulic fracturing implementing said salt.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet l'utilisation d'un nouvel additif en tant qu'agent inhibiteur de gonflement des ar-
giles, notamment dans le domaine des forages. Plus précisément, la présente invention vise l'utilisation d'un sel de diamine et de di-
acide spécifique comme agent inhibiteur de gonflement des argiles en milieu aqueux, ainsi qu'une composition de fluide de forage ou
de fracturation hydraulique comprenant le sel selon l'invention et des procédés de forage ou de fracturation hydraulique mettant en
œuvre ledit sel.



WO 2013/120844 A1

**Nouvel agent inhibiteur de gonflement des argiles, compositions
comprenant ledit agent et procédés mettant en œuvre ledit agent**

- 5 La présente invention a pour objet l'utilisation d'un nouvel additif en tant qu'agent inhibiteur de gonflement des argiles, notamment dans le domaine des forages. Plus précisément, la présente invention vise l'utilisation d'un sel de diamine et de diacide spécifique comme agent inhibiteur de gonflement des argiles en milieu aqueux, ainsi qu'une composition de fluide de forage ou de fracturation
- 10 hydraulique comprenant le sel selon l'invention et des procédés de forage ou de fracturation hydraulique mettant en œuvre ledit sel.

CONTEXTE

- 15 Lors d'opérations de forage de puits, notamment de puits destinés à récupérer des gisements sous-terrain de pétrole et/ou de gaz, des fluides de forage destinés à lubrifier, nettoyer et refroidir les outils de forage et la tête de forage, et/ou à évacuer la matière dégagée lors de forages (roches déblayées ou déblais) sont utilisés. Les fluides de forage sont aussi utilisés pour nettoyer le puits. Ils
- 20 fournissent également la pression nécessaire à supporter la paroi du puits avant consolidation. Les fluides sont usuellement appelés « boues de forage ». Après le forage, les parois du puits sont généralement consolidées par un matériau cimentaire.
- 25 Lors du forage de puits, en particulier lors du forage de puits destinés à la production de pétrole et/ou de gaz, on fore souvent à travers des roches argileuses, en particulier à travers des argiles schisteuse (« shale » en anglais).

- Les problèmes posés par les formations argileuses sont bien connus. Lorsque
- 30 l'on pénètre par forage dans ces formations en utilisant des fluides de forage à base d'eau, il se produit des réactions chimiques complexes au sein de la structure argileuse par échange ionique et hydratation.

Ces réactions ont pour conséquences un gonflement des argiles, un délitage ou une dispersion des particules argileuses de la formation traversée par le forage.

Ce gonflement des argiles pose des problèmes au niveau des parois du forage mais également au niveau du fluide de forage et de la roche réservoir.

- 5 Par « roche réservoir », on entend la formation rocheuse qui contient le pétrole et/ou le gaz à extraire.

Du fait de l'hydratation des argiles, des particules dispersées contaminent le fluide de forage et la roche réservoir, et le délitage nuit à la stabilité des parois du puits.

- 10 Le gonflement de ces argiles engendre aussi des problèmes opérationnels en gênant l'écoulement du fluide ou le passage de l'outil de forage.

Le long des parois du puits, le gonflement crée des protubérances, ce qui gêne la circulation du fluide de forage et des outils de forage. De plus, le gonflement peut mener à une désagrégation, créant des aspérités le long des parois. Ces

- 15 aspérités et protubérances peuvent créer des points de faiblesse mécanique du puits.

Au niveau du fluide de forage, la matière argileuse désagrégée est libérée dans le fluide et pose des problèmes de contrôle de la viscosité du fluide : les matières argileuses, notamment en présence d'une concentration importante en sels (saumure), ont tendance à augmenter fortement la viscosité. Cette augmentation devient néfaste : si elle est trop importante, les outils de forage sont endommagés. Le puits peut même être rendu inutilisable.

- 20 De plus, les roches argileuses déblayées peuvent avoir tendance à s'agréger dans le fluide de forage (phénomène de « bit-balling »). De façon générale, on parle d'un phénomène d'accrétion. L'accrétion peut gêner la circulation des fluides et des outils. Ils peuvent de plus adhérer et s'agréger autour de la tête de forage et ainsi la bloquer.

- 30 Le problème posé par le gonflement des argiles lors du forage dans les formations argileuses est étroitement lié aux phénomènes d'interactions argile/fluide de forage, notamment lors du contact argile-eau.

ART ANTERIEUR / PROBLEMES

Dans le domaine de l'exploitation pétrolière, les problèmes cités plus haut on
5 notamment été résolus en utilisant des fluides de forage non aqueux, par exemple
un fluide dont la phase continue est à base d'hydrocarbure liquide. Mais le forage
avec ces types de boues dites « à huile » présente de nombreux inconvénients :
coût prohibitif du fluide, toxicité mais surtout pollution par l'huile des effluents et
déchets issus du forage. Les réglementations actuelles sur les rejets entraînent
10 désormais des techniques et des coûts de traitement tels que la boue à huile est
bien souvent impossible à mettre en œuvre.

Ainsi actuellement, la recherche et le développement s'orientent essentiellement
vers les systèmes aqueux afin de trouver des additifs qui limitent les phénomènes
15 de gonflement des argiles. Ces additifs sont appelés « agents d'inhibition du
gonflement des argiles », et ils visent à empêcher la pénétration du fluide dans les
roches le long des parois, dans les roches déblayées en suspension, et à inhiber
le gonflement et/ou la désagrégation.

20 Parmi ces additifs, on retrouve notamment :

- les sels minéraux (KCl, NaCl, CaCl₂, ...) dont le KCl est certainement le sel
le plus couramment utilisé pour l'inhibition du gonflement des argiles. En
effet, l'ion potassium est un bon inhibiteur qui réduit les répulsions
électrostatiques entre les feuillets d'argile donc le gonflement des argiles.
25 Bien que l'ion Na⁺ ne soit pas un aussi bon inhibiteur que l'ion K⁺,
l'utilisation de NaCl est aussi répandue, notamment en combinaison avec
les silicates, polyols ou méthylglucosides. D'autres solutions de sels
minéraux, tels que CaCl₂, ou CaBr₂, ZnCl₂, MgCl₂ ou MgBr₂ et ZnBr₂ sont
aussi largement utilisées en tant qu'inhibiteur de gonflement. Cependant,
30 on cherche de plus en plus à éviter l'utilisation de ces composés dans le
domaine car les sels inorganiques, notamment de chlorure, ont un effet
délétère sur les ciments utilisés pour consolider les parois des puits,

- les sels de monoacides organiques, notamment des formiates ou acétates de métaux alcalins en solution de formule RCOO^-M^+ , avec $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 et $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$ ou Cs^+ .
 - les sels de diamine, comme décrit dans la demande de brevet US 2006/0289164, dont le contre-ion est un monoacide comme l'acide formique, un acide minéral, ou un autre acide tel qu'un hydroxyacide (malique ou citrique) ; et plus particulièrement les sels d'hexaméthylène diamine avec un acide minéral comme l'acide chlorhydrique ou un acide organique monofonctionnel comme l'acide formique, comme décrit dans la demande de brevet US 2002/0155956.
 - les polymères destinés à consolider les parois (« well bore consolidation »). On utilise ainsi de manière courante des polyacrylamides partiellement hydrolysés (PHPA, « partially hydrolyzed polyacrylamide »). Le brevet FR 2185745 décrit une telle utilisation. Ces polymères forment un film polymérique à la surface des parois, encapsulent les roches déblayées, et inhibent ainsi l'hydratation des argiles. Les performances de ces polymères sont toutefois limitées, car ils ont tendance à rendre les fluides trop visqueux à forte concentration. Les performances de ces polymères sont de plus limitées dans des conditions de forage haute température haute pression (HTHP) de part leur stabilité hydrolytique limitée. En outre, ces polymères se dégradent lors de leur utilisation du fait de leur faible résistance au cisaillement. Des solutions de remplacement sont donc nécessaires.
- Des législations de plus en plus contraignantes visent à limiter l'utilisation et/ou le risque de rejet de produits dangereux pour l'homme ou pour l'environnement. De tels additifs corrosifs comme l'hexaméthylène diamine, ou susceptibles d'émettre dans l'atmosphère des produits irritants et/ou corrosifs comme par exemple les hydroxyacides ou l'acide formique en cas d'acidification excessive d'une boue de forage, ne pourront peut être plus être utilisés dans certains pays, à plus ou moins brève échéance. Des solutions de remplacement sont donc nécessaires.

Il existe par ailleurs toujours un besoin de fournir des agents inhibiteurs de gonflement des argiles encore plus performants dans leur application, et qui soient moins dangereux pour l'homme ou pour l'environnement.

5 BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

A cet effet, la présente invention propose l'utilisation comme agent inhibiteur de gonflement des argiles en milieu aqueux, d'un sel de diamine et de diacide carboxylique, le diacide carboxylique répondant à la formule I suivante :

10 HOOC-A-COOH (I)

dans laquelle A est une liaison covalente ou un groupe hydrocarboné divalent, aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, dont la chaîne linéaire principale qui s'étend entre les deux extrémités COOH, présente un nombre de carbones allant de 1 à 3.

15

La présente invention vise également une composition de fluide de forage ou de fracturation hydraulique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un sel de diamine et de diacide selon l'invention, un vecteur liquide et éventuellement des additifs dissous ou dispersés dans le vecteur liquide.

20

La présente invention vise enfin un procédé de forage dans lequel on met en œuvre dans au moins une étape une composition de fluide de forage selon l'invention et un procédé de fracturation hydraulique dans lequel on met en œuvre dans au moins une étape une composition de fluide de fracturation hydraulique
25 selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

UTILISATION

30

L'invention met en œuvre un sel de diamine et de diacide carboxylique, dont le diacide carboxylique, appelé « diacide », répond à la formule I ci-dessus.

Dans cette formule, A est une liaison covalente ou un groupe hydrocarboné divalent, aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, dont la chaîne linéaire principale qui s'étend entre les deux extrémités COOH, présente un nombre de carbones allant de 1 à 3.

5 On comprendra que A n'est pas interrompue par des hétéroatomes et ne porte pas d'autres groupements fonctionnels (autres que les deux fonctions acide carboxylique en bout de chaîne de la formule I), ni sur sa chaîne principale, ni sur les éventuels groupements ramifiés. On comprendra également que A n'est pas cyclique.

10 De préférence, lorsque A est un groupe aliphatique ramifié, le (ou les) groupement(s) ramifié(s) présente(nt) un nombre de carbones allant de 1 à 3. Il s'agit de préférence d'un méthyle ou un éthyle.

De façon avantageuse, lorsque A est un groupe aliphatique ramifié, il comporte au plus deux groupements ramifiés, de préférence un seul.

15

A titre d'exemples de groupements A acceptables selon l'invention on peut citer :

- $(\text{CH}_2)_n$ - avec n étant un entier allant de 1 à 3,
- $\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_m$ - avec m étant un entier allant de 0 à 2,
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_o$ - avec o étant un entier allant de 0 à 2,
- 20 - $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_p$ - avec p étant un entier allant de 0 à 2,
- $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_q$ (cis ou trans) avec q étant égal à 0 ou 1,
- $\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_r$ (cis ou trans) avec r étant égal à 0 ou 1,
- $\text{C}(=\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s$ avec s étant un entier allant de 0 à 2,
- $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ -,
- 25 - $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$ -,
- $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ -.

Selon un mode avantageux, le diacide de l'invention est choisi parmi l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide méthylmalonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide éthylmalonique, l'acide mésaconique, l'acide méthylsuccinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide méthylglutarique et l'acide glutaconique.

30

De manière préférée, le diacide est choisi parmi l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide méthylmalonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide éthylmalonique, l'acide méthylsuccinique, l'acide éthylsuccinique et l'acide méthylglutarique.

5

Encore plus préférentiellement, le diacide est choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique et l'acide méthylglutarique.

- 10 Le sel de diamine et de diacide carboxylique selon l'invention met aussi en œuvre une diamine.

Selon un mode avantageux, la diamine est une diamine primaire de formule II suivante :

15



- dans laquelle Z est un groupe hydrocarboné divalent, aliphatique ou cycloaliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par des hétéroatomes, dont la chaîne principale qui s'étend entre les deux extrémités NH_2 , présente un nombre de carbones inférieur ou égal à 12, de
- 20 préférence allant de 4 à 12.

Par « interrompu par des hétéroatomes », on comprendra que la chaîne peut être interrompue par un ou plusieurs atomes choisis parmi N, S, O, P, de préférence un N.

25

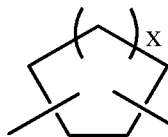
De préférence, lorsque Z est un groupe (cyclo)aliphatique ramifié, le (ou les) groupement(s) ramifié(s) présente(nt) un nombre de carbones inférieur ou égal à 3. Il s'agit de préférence d'un méthyle ou un éthyle.

- De façon avantageuse, lorsque Z est un groupe (cyclo)aliphatique ramifié, il
- 30 comporte au plus deux groupements ramifiés, de préférence un seul.

A titre d'exemples de groupements Z acceptables selon l'invention on peut citer :

- $(\text{CH}_2)_n$ - avec n' étant un entier allant de 2 à 12, de préférence de 4 à 12,

- $\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{m'}-$ avec m' étant un entier allant de 1 à 11,
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{o'}-$ avec o' étant un entier allant de 1 à 11,
- $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{p'}-$ avec p' étant un entier allant de 1 à 11,
- $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{q'}$ (cis ou trans) avec q' étant un entier allant de 0 à 10,
- 5 - $\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{r'}$ (cis ou trans) avec r' étant un entier allant de 0 à 10,
- $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{s'}$, avec s' étant un entier allant de 0 à 10,
- $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{t'}$, avec t' étant un entier allant de 0 à 10,
- $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{u'}$, avec u' étant un entier allant de 0 à 10,
- $(\text{CH}_2)_{v'}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{w'}$, avec v' et w' étant des entiers identiques ou différents allant
- 10 de 1 à 6, et $v'+w'$ étant inférieur ou égal à 12,



, avec x étant un entier allant de 1 à 4.

- Plus préférentiellement, la diamine est choisie parmi les diamines suivantes : diaminoéthane, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane,
- 15 1,5-diaminopentane, 2-méthylpentaméthylènediamine, N-(2-Aminoéthyl)-1,3-propanediamine, 1,2-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, 1,6-diaminohexane, Bis(3-aminopropyl)amine, 1,7-diaminoheptane, 1,8-diaminooctane, 1,10-diaminodécane, 1,12-diaminododécane et Bis(hexaméthylène)triamine.

20

- Encore plus préférentiellement, la diamine est choisie parmi les diamines suivantes : 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane, 2-méthylpentaméthylènediamine, N-(2-Aminoéthyl)-1,3-propanediamine, 1,2-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, 1,6-diaminohexane, Bis(3-
- 25 aminopropyl)amine, 1,7-diaminoheptane, 1,8-diaminooctane, 1,10-diaminodécane, 1,12-diaminododécane et Bis(hexaméthylène)triamine.

30

Selon un mode particulièrement préféré, la diamine est choisie parmi la 2-méthylpentaméthylènediamine et l'hexaméthylène diamine (1,6- diaminohexane).

Selon une variante de l'utilisation selon l'invention, le sel est un sel mixte de diamines et de diacides, dont au moins l'un des diacides étant tel que défini à

précédemment. On entend par « sel mixte » un sel d'au moins deux diacides différents et d'une ou plusieurs diamines. Par exemple, il peut s'agir d'un sel entre un mélange de diacides tels que l'acide succinique, l'acide glutarique et l'acide adipique avec une diamine comme l'hexaméthylène diamine. Il peut également
5 s'agir d'un sel entre un mélange de diacides tels que l'acide méthylglutarique et l'acide éthylsuccinique avec une diamine comme la 2-méthylpentaméthylènediamine.

L'utilisation comme agent inhibiteur de gonflement des argiles en milieu aqueux
10 du sel de diamine et de diacide carboxylique selon l'invention, est avantageusement une utilisation dans un milieu aqueux étant un fluide de forage ou de fracturation hydraulique.

COMPOSITION

15

La présente invention vise également une composition de fluide de forage ou de fracturation hydraulique.

Malgré les différences existantes entre ces deux techniques de stimulation du sol, celles-ci présentent un certain nombre de points communs en terme de
20 composition des fluides utilisés et en particulier, l'inhibition du gonflement des argiles par les fluides utilisés par ces deux techniques est nécessaire.

Fluides de forage

Les fluides de forages sont connus de l'homme du métier. La composition exacte
25 du fluide peut dépendre de la destination du fluide. Elle peut dépendre notamment des températures et pressions auxquelles le fluide sera soumis, de la nature des roches traversées par le puits, et de la nature des équipements de forage.

D'une façon générale, le fluide de forage, appelé aussi boue de forage, est un
30 système liquide et/ou gazeux contenant des additifs. Les principaux rôles du fluide de forage sont :

- assurer la remontée des déblais du fond du puits jusqu'à la surface,

- maintenir les déblais en suspension lors d'un arrêt de circulation dans le but d'empêcher la sédimentation des déblais afin de redémarrer le forage sans blocage et ceci est possible grâce à la nature thixotrope du fluide.
- refroidir et lubrifier l'outil pour éviter l'usure prématurée des pièces métalliques en mouvement.
- maintenir les parois du puits en raison de la pression hydrostatique exercée par la boue de forage et permettre de contrôler la venue des fluides des formations rocheuses traversées.

La boue ne doit être ni corrosive ni abrasive pour l'équipement, ni toxique ou dangereuse pour le personnel et elle ne doit pas présenter de risque d'incendie.

Dans les fluides de forage, les propriétés rhéologiques et de filtration sont souvent ajustées par des additifs. La nature des électrolytes et leur concentration dans les formulations de boues sont choisies en prenant en compte les caractéristiques de la formation.

Parmi les additifs incontournables pour les compositions de fluide de forage, on trouve les inhibiteurs de gonflement des argiles.

20 Fluides de fracturation hydraulique :

La fracturation hydraulique est une technique largement employée par l'industrie pétrolière et gazière pour améliorer l'exploitation des réservoirs de faible perméabilité. Le fluide de fracturation est pompé vers le fond du puits à des débits et pressions élevée afin que la pression exercée génère des fractures la roche réservoir.

Le principe en est donc simple : on injecte un fluide sous pression dans la roche de façon à la casser et à ouvrir des fractures par où les hydrocarbures pourront s'écouler vers le puits.

30

La mise en œuvre du principe est plus complexe : on doit ajouter divers additifs au fluide injecté pour éviter que les fractures ne se referment dès que la pression diminue à la fin de l'opération d'injection.

Pour maintenir les fractures ouvertes pendant l'injection, l'additif couramment utilisé est un agent de soutènement.

On utilise par exemple des billes de céramique, des grains de sable calibrés qui vont pénétrer dans les fractures pour qu'elles restent ouvertes. On ajoute en
5 général au fluide de fracturation un épaississant pour que les particules d'agent de soutènement soient entraînées dans les fractures pendant l'injection et ne sédimentent pas au fond du puits. Cette sédimentation serait particulièrement préjudiciable dans le cas de puits horizontaux.

10 La plupart des formations rocheuses contiennent de fines particules d'argiles et plus particulièrement dans le cas où les roches réservoir sont de nature argileuse, l'eau du fluide de fracturation va faire gonfler les argiles ce qui va limiter la perméabilité du réseau de fractures au passage des hydrocarbures. Par ailleurs, lors de l'opération de fracturation, des particules dites « fines » d'argile peuvent
15 se détacher des parois et ensuite colmater, au moins partiellement, les interstices entre les particules d'agent de soutènement (« proppant pack ») et donc réduire considérablement la production du puits. Il y a donc, dans le cas des compositions de fluide de fracturation hydraulique également un besoin de rajouter des additifs pour empêcher le gonflement des argiles.

20

La composition de fluide de forage ou de fracturation hydraulique selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un sel de diamine et de diacide selon l'invention, un vecteur liquide et éventuellement des additifs dissous ou
25 dispersés dans le vecteur liquide.

Le sel de diamine et de diacide selon l'invention est tel que défini plus haut dans la description et il joue le rôle d'inhibiteur de gonflement des argiles.

La teneur en agent inhibiteur de gonflement des argiles dans la composition de
30 fluide de forage ou de fracturation est avantageusement comprise entre 0,01 % et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 % et 5 %, et encore plus préférablement entre 0,3 % et 3 %.

Traditionnellement, les fluides de forage liquides sont « à l'eau » ou « à l'huile ». Les boues à huile sont plus coûteuses que les boues à l'eau, mais peuvent être préférées dans le cas de forage de puits très profonds (conditions de forage HP/HT ; haute pression haute température). Le sel de diamine et de diacide selon
5 l'invention peut être utilisé avec les deux types de vecteurs. Toutefois, les vecteurs à base d'eau (boue à l'eau) sont préférés. Le vecteur liquide est de préférence de l'eau ou une émulsion d'huile dans l'eau.

La composition de fluide de forage ou de fracturation hydraulique selon l'invention
10 comprend avantageusement des additifs dissous ou dispersés dans le vecteur liquide. On peut choisir notamment parmi :

- les viscosifiants, en particulier des polymères synthétiques ;
- les réducteurs de filtrat, par exemple choisis parmi les amidons ou amidons modifiés, carboxyméthylcelluloses ou CMC, celluloses polyanioniques
15 (PAC), ou résines ;
- les agents inhibiteurs de gonflement des argiles différents du sel de diamine et de diacide selon l'invention, comme par exemple KCl, glycérol, silicates ou divers polymères comme le polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA), les polyalkylèneglycols (PAG).

20

De manière avantageuse, la composition de fluide de forage selon l'invention comprend en outre au moins un additif dissous ou dispersé dans le vecteur liquide, choisi parmi :

- i) des viscosifiants, par exemple des argiles naturelles (souvent des bentonites), des polymères synthétiques ou des biopolymères;
25
- ii) des réducteurs de filtrat servant à consolider le gâteau de filtration pour limiter l'invasion de la roche par le fluide de forage comme par exemple, des amidons et amidons modifiés, carboxyméthylcelluloses ou CMC, celluloses polyanioniques (PAC), ou résines;
- 30 iii) d'autres inhibiteurs de gonflement et de dispersion des argiles comme par exemple KCl, glycérol, silicates ou divers polymères comme le polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA), les polyalkylèneglycols (PAG);

- iv) des agents alourdissant comme la barytine ("barite" ou sulfate de baryum BaSO_4) et la calcite (carbonate de calcium CaCO_3) qui sont les plus utilisés pour assurer à la boue une densité convenable. On note aussi l'utilisation de l'hématite (Fe_2O_3) ou de la galène (PbS).

5

Si nécessaire, on peut aussi utiliser des agents colmatant comme par exemple des granuleux (coquilles de noix), des fibreux (fibres de bois, canne à sucre), et des lamellaires (coquilles d'huîtres, céréales).

- 10 Par ailleurs, d'autres additifs peuvent entrer dans la composition du fluide de forage. Ainsi, on peut mentionner les agents de transfert de radicaux libres, des biocides, des agents chélatants, des tensioactifs, des anti-mousses, des agents anticorrosion par exemple.

- 15 La composition de fluide de fracturation hydraulique comprend généralement un vecteur liquide étant de préférence un fluide aqueux, des additifs dissous ou dispersé dans le vecteur liquide et un agent de soutènement. L'agent de soutènement est choisi selon la nature géologique de la formation et le type d'hydrocarbure à produire, de préférence parmi des sables, des céramiques et
20 des polymères, éventuellement traités.

Parmi les additifs pouvant entrer dans la composition de fluide de fracturation hydraulique on peut trouver :

- 25 i) des viscosifiants comme par exemple des polymères synthétiques, notamment le polyacrylamide et les copolymères de polyacrylamide ou biopolymères comme le guar et le guar modifié ou des tensioactifs formant des phases organisées de type micelle géante ;
- ii) des réticulants tels que les borate ou zirconate permettant de conférer une rhéologie viscoélastique au fluide ;
- 30 iii) d'autres inhibiteurs de gonflement et de dispersion des argiles comme par exemple KCl, glycérol, silicates ou divers polymères comme le polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA), les polyalkylèneglycols (PAG) ;

- iv) des agents de réduction de friction comme des polyacrylamides et les copolymères de polyacrylamide de masse molaire très élevées ;
- v) des agents permettant de nettoyer les fractures juste après leur formations tels que des oxydants ou des enzymes qui vont dégrader les polymères utilisés pour le contrôle rhéologique ou la réduction de friction pendant le pompage du fluide de fracturation ;

La composition de fluide de fracturation selon l'invention peut en outre contenir des agents permettant de tamponner le pH, des bactéricides, des tensioactifs ou des réducteurs de filtrat.

PROCEDES

La présente invention vise également un procédé de forage dans lequel on met en œuvre dans au moins une étape une composition de fluide de forage telle que décrite précédemment.

Les opérations de forage consistent généralement à creuser un trou au moyen d'un trépan, fixé à des tiges creuses vissées bout à bout. Le plus souvent, la boue est initialement formulée dans un bac de fabrication disponible sur la plateforme où les différents ingrédients sont mélangés au fluide de base de la boue comprenant des additifs en solution aqueuse, est injectée dans le train de tiges pendant toute la période d'avancement du forage. Cette boue remonte ensuite par le trou de sonde, à l'extérieur des tiges, et entraîne des éléments de roches détachés lors de l'opération de forage. La boue est ensuite extraite du trou de forage pour être débarrassée des roches le plus souvent par tamisage ou centrifugation qu'elle contient avant d'être injectée à nouveau dans les tiges creuses de forage.

La présente invention vise aussi un procédé de fracturation hydraulique dans lequel on met en œuvre dans au moins une étape une composition de fluide de fracturation hydraulique telle que décrite précédemment.

La fracturation hydraulique est effectuée en fracturant la roche par une contrainte mécanique à l'aide d'un fluide injecté sous haute-pression à partir d'un forage de surface, pour en augmenter la macro porosité et moindrement la microporosité.

- 5 La fracturation hydraulique fait intervenir l'injection du fluide de fracturation hydraulique sous haute pression dans la roche réservoir pour y propager des fractures, ce qui permet de faciliter la production des hydrocarbures qui s'y trouvent.

10 L'opération de fracturation est réalisée soit juste après le creusement du puits pour en initier la phase de production, soit après un certain temps d'exploitation alors que la production tend à décliner. La fracturation hydraulique est par exemple réalisée comme suit :

1. Dans la zone à fracturer, des fractures sont amorcées par un pistolet perforateur (à travers un tubage perforé).
- 15 2 Le fluide de forage préalablement formulé dans un équipement de surface est pompé sous haute pression
3. Des agents de soutènement sont additivés au fluide de fracturation soit pendant toute l'opération de fracturation, soit, plus fréquemment, lorsque la progression de la fracture est suffisante pour y introduire cet agent.
- 20 4. Lorsque la progression de la fracture est jugée satisfaisante, l'injection est interrompue et le puits est maintenu en dormance le temps que les oxydants ou enzymes injectés avec le fluide dégradent les polymères (agents rhéologiques ou de réduction de friction).
5. Le puits est ensuite remis en production.

25

MESURES

Viscosité et contrainte seuil

30 Les fluides de forage ou de fracturation ont un comportement typique de fluide de Bingham caractérisé par deux grandeurs principales d'une part la viscosité sous écoulement ou viscosité plastique notée PV et exprimée en centiPoise (cP ou m.Pa.s) et d'autre part la contrainte seuil notée YP (Pa).

- Ces grandeurs sont déterminées expérimentalement , à l'aide d'un rhéomètre AR2000 (TA Instrument, Surrey, Grande-Bretagne), équipé d'une géométrie de type plan-plan strié de diamètre 40mm avec un entrefer de 1mm. Le rhéomètre est utilisé pour effectuer à 25°C, un balayage en gradient de cisaillement entre 1 et 1000s⁻¹. La contrainte (τ) est tracée en fonction du gradient de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et les valeurs de viscosité plastique et de seuil d'écoulement sont déterminées en utilisant la relation ci-dessous dite de Bingham, adaptée pour les fluides à seuil :

$$\tau = YP + PV \times \dot{\gamma}$$

- L'ajustement des courbes expérimentales et la détermination des valeurs expérimentales de YP et PV est réalisées au moyen du logiciel de traitement de données Rheology advantage data analysis V5.7.0, fourni par TA instruments.

Limite de gélification

- L'effet inhibiteur de gonflement d'argile d'un additif est déterminé en évaluant son impact sur le gonflement dans un volume de fluide donné de quantités variables d'argile normalisée dite argile API (pour American Petroleum Institute qui normalise les caractéristiques des argiles de test dans Recommended practice for Drilling-fluids materials API specifications 13A 16th edition Feb 2004).
- La valeur maximale d'argile pouvant être introduite notée Limite de gélification est la masse maximale d'argile pouvant être dispersée dans 100mL de fluide contenant l'inhibiteur de gonflement tout en conservant un volume de fluide libre. Au-delà de cette valeur, l'argile occupe l'ensemble du volume de fluide et une gélification est observée.
- La limite de gélification est déterminée après 4 heures de repos à température ambiante précédée d'un temps d'hydratation de l'argile dans le fluide de 16h à une température de 60°C. Pendant cette période d'hydratation les échantillons sont agités dans une étuve de roulage (roller oven) permettant d'éviter la sédimentation de l'argile, assurant donc une hydratation homogène dans tous l'échantillon. Cette méthode d'homogénéisation des échantillons est communément appelée « hot-rolling » dans l'industrie du pétrole.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples ci-dessous, sans caractère limitatif.

EXEMPLES

5

Les diamines aliphatiques utilisées sont le 2-méthylpentane-1,5-diamine, 99.6%, Rhodia (MPMD) et le 1-6-hexaméthylènediamine, 100%, Rhodia (HMD).

L'AGS, Rhodia est un mélange d'acide adipique (15-35%), d'acide glutarique (40-60%) et d'acide succinique (10-25%).

10

Exemple 1 : Préparation d'un agent inhibiteur de gonflement des argiles

Dans un ballon en verre quadricol de 500 mL, muni d'une agitation mécanique, d'une sonde de température, d'une ampoule de coulée et d'un condenseur, sont introduits sous agitation 82,2 g d'HMD (0,707 moles) et 10 g d'eau.

La température du milieu est portée à 50°C grâce à un chauffe ballon électrique. Une quantité stœchiométrique d'acide succinique (83,5 g soit 0,707 moles) est ensuite ajoutée très progressivement et alternativement avec de l'eau (87 g) pour s'assurer de sa solubilisation tout en contrôlant l'exothermie de la réaction.

Au maximum le milieu réactionnel est porté jusqu'à 108°C. Le milieu réactionnel est limpide.

Le milieu réactionnel est ensuite refroidi dans un bain de glace. Le sel cristallise. 100 mL d'éthanol sont enfin ajoutés pour faire précipiter davantage de sel. Le sel est filtré et lavé à l'éthanol, puis séché en étuve à 60°C pendant une nuit.

25

La masse obtenue de sel de succinate d'hexaméthylènediamine est de 145,7 g (soit un rendement expérimental de 88 %). Une solution aqueuse à 10 % en poids de ce sel présente un pH de 7.

30 Exemple 2 à 6 et C1 à C6 :

La lettre C indique qu'il s'agit d'exemples comparatifs.

Les exemples 2 à 6 et C2, C3 et C5 sont préparés de manière similaire à celle décrite dans l'exemple 1. Pour tous ces sels, le pH d'une solution aqueuse à 10 % en poids est proche de 7.

- 5 Les exemples comparatifs C1, C4 et C6 ne sont pas réalisés selon le mode opératoire décrit précédemment. Les diamines des exemples C1 et C4 sont utilisées directement lors du test de gonflement des argiles décrit ci après. L'acide polyacrylique (Mn 2000 g/mol) de l'exemple C6 est neutralisé lors de la
- 10 quantité stœchiométrique en fonction acide carboxylique de fonction amine d'hexaméthylènediamine.

Les compositions sont résumées dans le tableau 1 :

15

Tableau 1

Exemples	C1	C2	C3	C4	C5	C6	1	2	3	4	5	6
Acide												
Acide chlorhydrique	x			x								
Acide formique		x										
Acide adipique			x		x							
Polyacide acrylique						x						
Acide succinique							x		x			
Acide méthylglutarique								x			x	
Acide glutarique										x		
AGS												x
Diamine												
HMD	x	x	x			x	x	x				
MPMD				x	x				x	x	x	x

Test de gonflement des argiles (« hot roll test ») :

20

Le gonflement des argiles est déterminé par un test d'hydratation de 16h dans une étude de roulage (roller oven) à 60°C. La limite de gélification est déterminée par observation directe des échantillons après un temps de repos de 4h à température ambiante.

Les différents agents d'inhibition de gonflement des argiles sont dosés à 1% en amine active dans de l'eau déionisée. Des masses variables d'argile API sont ajoutées à 20mL de fluide contenant l'inhibiteur, pour déterminer la limite de gélification pour chaque inhibiteur de gonflement.

5

Les propriétés rhéologiques des échantillons ainsi préparés sont également caractérisées par une mesure de rhéologie telle que décrite précédemment et les grandeurs de viscosité plastique et de seuil d'écoulement sont déterminées au moyen de la relation de Bingham. Dans le but de comparer les propriétés relatives des différents inhibiteurs de gonflement, les propriétés rhéologiques sont données pour une concentration identique en argile de 37.5g pour 100mL de fluide.

Les résultats des tests ainsi que les propriétés rhéologiques sont rapportés dans le tableau 2 ci-dessous pour les exemples 1 à 6 et les exemples comparatifs C1 à C6.

Tableau 2 :

Exemples	Contre-ion	Diamine*	Limite de gélification (g/100mL)	Viscosité plastique PV (mPa.s, à 37.5g/100mL)	Contrainte seuil YP (Pa, à 37.5g/100mL)
C1	Chlorure	HMD	37,5	20	22
C2	formate	HMD	35,0	22	24
C3	adipate	HMD	32,5	33	33
1	succinate	HMD	32,5	20	20
2	méthylglutarate	HMD	32,5	24	21
C4	Chlorure	MPMD	37,5	18	15
C5	adipate	MPMD	35,0	39	43
C6	polyacrylate	MPMD	30,0	91	110
3	succinate	MPMD	37,5	33	24
4	glutarate	MPMD	37,5	26	18
5	méthylglutarate	MPMD	40,0	22	17
6	AGS	MPMD	37,5	45	23

* Diamine à 1% en poids.

Plus la contrainte seuil est basse, meilleures sont les performances de l'agent d'inhibition de gonflement des argiles. Une limite de gélification élevée et une viscosité basse sont également un avantage.

5

L'utilisation d'un sel de diacide linéaire en C6 dans sa chaîne principale (i.e. l'acide adipique des exemples C3 et C5) dégrade très significativement les propriétés d'inhibition recherchées, de même que l'utilisation d'un polyacide comme l'acide polyacrylique (exemple C6).

10 En revanche, il apparaît que l'utilisation de sels de diacides organiques selon l'invention permet d'assurer un compromis de propriétés très valorisable :

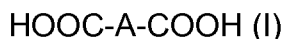
- maintenir les propriétés d'inhibition de gonflement des argiles à des niveaux comparables aux essais de référence C1, C2 et C4.

15 - éviter l'utilisation de chlorures qui ont un effet délétère sur les ciments utilisés dans le domaine,

- éviter la libération accidentelle de monoacide organiques volatils comme l'acide formique en cas d'acidification du milieu.

REVENDICATIONS

1. Utilisation comme agent inhibiteur de gonflement des argiles en milieu aqueux, d'un sel de diamine et de diacide carboxylique, le diacide carboxylique répondant à la formule I suivante :



- dans laquelle A est une liaison covalente ou un groupe hydrocarboné divalent, aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, dont la chaîne linéaire principale qui s'étend entre les deux extrémités COOH, présente un nombre de carbones allant de 1 à 3.

2. Utilisation selon la revendication 1, le diacide étant choisi parmi l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide méthylmalonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide éthylmalonique, l'acide mésoaconique, l'acide méthylsuccinique, l'acide éthylsuccinique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide méthylglutarique et l'acide glutaconique.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, le diacide étant choisi parmi l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide méthylmalonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide éthylmalonique, l'acide méthylsuccinique, l'acide éthylsuccinique et l'acide méthylglutarique.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, le diacide étant choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique et l'acide méthylglutarique.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, la diamine étant une diamine primaire de formule II suivante :



- dans laquelle Z est un groupe hydrocarboné divalent, aliphatique ou cycloaliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par des hétéroatomes, dont la chaîne principale qui s'étend

entre les deux extrémités NH_2 , présente un nombre de carbones inférieur ou égal à 12.

- 5 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, la diamine étant choisie parmi les diamines suivantes : diaminoéthane, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane, 2-méthylpentaméthylènediamine, N-(2-Aminoéthyl)-1,3-propanediamine, 1,2-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, 1,6-diaminohexane, Bis(3-aminopropyl)amine, 1,7-diaminoheptane, 1,8-diaminooctane, 1,10-diaminodécane, 1,12-diaminododécane et Bis(hexaméthylène)triamine.
- 10
- 15 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, la diamine étant choisie parmi les diamines suivantes : 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane, 2-méthylpentaméthylènediamine, N-(2-Aminoéthyl)-1,3-propanediamine, 1,2-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, 1,6-diaminohexane, Bis(3-aminopropyl)amine, 1,7-diaminoheptane, 1,8-diaminooctane, 1,10-diaminodécane, 1,12-diaminododécane et Bis(hexaméthylène)triamine.
- 20
- 25 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, la diamine étant choisie parmi la 2-méthylpentaméthylènediamine et le 1,6-diaminohexane.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, le sel étant un sel mixte de diamines et de diacides, au moins l'un des diacides étant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4.
- 30 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, le milieu aqueux étant un fluide de forage ou de fracturation hydraulique.
11. Composition de fluide de forage ou de fracturation hydraulique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un sel de diamine et de diacide tel que

défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10, un vecteur liquide et éventuellement des additifs dissous ou dispersés dans le vecteur liquide.

5 12. Composition selon la revendication 11, le vecteur liquide étant de l'eau ou une émulsion d'huile dans l'eau.

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, comprenant en outre au moins un additif dissous ou dispersé dans le vecteur liquide, choisi parmi :

10 - les viscosifiants,
- les réducteurs de filtrat,
- les agents inhibiteurs de gonflement des argiles différents du sel de diamine et de diacide tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10.

15 14. Procédé de forage dans lequel on met en œuvre dans au moins une étape une composition de fluide de forage selon l'une des revendications 11 à 13.

20 15. Procédé de fracturation hydraulique dans lequel on met en œuvre dans au moins une étape une composition de fluide de fracturation hydraulique selon l'une des revendications 11 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K8/035 C09K8/60 C09K8/68
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)
C09K E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S.-C. TAM, R.J.P. WILLIAMS: "Electrostatic interactions between organic ions", J. CHEM. SOC. FARAD. TRANS. 1, vol. 80, 14 November 1983 (1983-11-14), pages 2255-2267, XP002685128, tables 2,3 -----	11,12
X	L. DIOP ET AL: "Bis(triphenyltin)oxalate", APPL. ORGANOMET. CHEM., vol. 17, 8 April 2003 (2003-04-08), pages 881-882, XP002685129, page 881 -----	11,12
X	US 2 909 404 A (KARL DITHMAR ET AL) 20 October 1959 (1959-10-20) example 3 ----- -/--	11-13



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

4 June 2013

Date of mailing of the international search report

13/06/2013

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

Redecker, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052775

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/155956 A1 (CHAMBERLAIN DON [US] ET AL) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application paragraphs [0001], [0024], [0029]; claim 1; table 2 -----	1-10,14, 15
Y	US 3 034 983 A (REIDDIE WILLIAM A ET AL) 15 May 1962 (1962-05-15) column 4, line 65 - column 5, line 15 -----	1-10,14, 15
A	US 2007/207932 A1 (MERLI LUIGI [US] ET AL) 6 September 2007 (2007-09-06) paragraphs [0001], [0036] - [0038]; claim 9 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2909404	A	20-10-1959	BE 536668 A 04-06-2013
		CH 333466 A 31-10-1958	
		CH 339688 A 15-07-1959	
		DE 945443 C 12-07-1956	
		DE 976170 C 11-04-1963	
		DE 1020433 B 05-12-1957	
		DE 1025376 B 06-03-1958	
		FR 1094713 A 24-05-1955	
		FR 1121229 A 25-07-1956	
		GB 767025 A 30-01-1957	
		GB 784911 A 16-10-1957	
		NL 112268 C 04-06-2013	
		NL 112774 C 04-06-2013	
		NL 195727 A 04-06-2013	
		NL 295923 A 04-06-2013	
		US 2909404 A 20-10-1959	
		US 3153565 A 20-10-1964	
US 2002155956	A1	24-10-2002	NONE
US 3034983	A	15-05-1962	NONE
US 2007207932	A1	06-09-2007	BR PI0418995 A 11-12-2007
		CA 2574015 A1 09-02-2006	
		CN 101014681 A 08-08-2007	
		US 2007207932 A1 06-09-2007	
		WO 2006013597 A1 09-02-2006	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/052775

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K8/035 C09K8/60 C09K8/68 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) C09K E21B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	S.-C. TAM, R.J.P. WILLIAMS: "Electrostatic interactions between organic ions", J. CHEM. SOC. FARAD. TRANS. 1, vol. 80, 14 novembre 1983 (1983-11-14), pages 2255-2267, XP002685128, tableaux 2,3 -----	11,12
X	L. DIOP ET AL: "Bis(triphenyltin)oxalate", APPL. ORGANOMET. CHEM., vol. 17, 8 avril 2003 (2003-04-08), pages 881-882, XP002685129, page 881 -----	11,12
X	US 2 909 404 A (KARL DITHMAR ET AL) 20 octobre 1959 (1959-10-20) exemple 3 ----- -/-	11-13
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 4 juin 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/06/2013
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 Redecker, Michael

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2002/155956 A1 (CHAMBERLAIN DON [US] ET AL) 24 octobre 2002 (2002-10-24) cité dans la demande alinéas [0001], [0024], [0029]; revendication 1; tableau 2 -----	1-10,14, 15
Y	US 3 034 983 A (REIDDIE WILLIAM A ET AL) 15 mai 1962 (1962-05-15) colonne 4, ligne 65 - colonne 5, ligne 15 -----	1-10,14, 15
A	US 2007/207932 A1 (MERLI LUIGI [US] ET AL) 6 septembre 2007 (2007-09-06) alinéas [0001], [0036] - [0038]; revendication 9 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/052775

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2909404	A	20-10-1959	BE 536668 A	04-06-2013
			CH 333466 A	31-10-1958
			CH 339688 A	15-07-1959
			DE 945443 C	12-07-1956
			DE 976170 C	11-04-1963
			DE 1020433 B	05-12-1957
			DE 1025376 B	06-03-1958
			FR 1094713 A	24-05-1955
			FR 1121229 A	25-07-1956
			GB 767025 A	30-01-1957
			GB 784911 A	16-10-1957
			NL 112268 C	04-06-2013
			NL 112774 C	04-06-2013
			NL 195727 A	04-06-2013
			NL 295923 A	04-06-2013
			US 2909404 A	20-10-1959
			US 3153565 A	20-10-1964

US 2002155956	A1	24-10-2002	AUCUN	

US 3034983	A	15-05-1962	AUCUN	

US 2007207932	A1	06-09-2007	BR PI0418995 A	11-12-2007
			CA 2574015 A1	09-02-2006
			CN 101014681 A	08-08-2007
			US 2007207932 A1	06-09-2007
			WO 2006013597 A1	09-02-2006
