

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 587 708**

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

②1 N° d'enregistrement national : **85 13950**

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 212/08, 8/36; C 08 J 3/24; C 09 K
7/02 // C 08 F 257/02; (C 08 F 212/08, 212:34) (C 08 F
257/02, 212:34).

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 20 septembre 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 27 mars 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : CECA S.A.* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Roland Audebert, René Brouard, Christian
Collette et Françoise Lafuma.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Copolymères d'acides styrène sulfoniques à stabilité thermique améliorée. Application, notamment aux fluides
forage.

⑤7 Nouveaux gels macromoléculaires hydrodispersables et
leur application à la réalisation de boues de forage.

Nouveaux gels macromoléculaires faiblement réticulés à
structure de copolymères d'acides styrènesulfoniques et d'a-
cides divinylarylsulfoniques.

Ces gels sont dispersables dans l'eau et les solutions sa-
lines. Ils sont aptes à constituer des fluides aqueux à proprié-
tés rhéologiques contrôlées, qui conservent leurs propriétés
lors d'expositions prolongées à des températures élevées.

Application à des formulations très simples pour boues de
forage.

FR 2 587 708 - A1

D

L'invention a pour objet de nouveaux composés polymères tridimensionnels hydrophiles pouvant constituer la base de fluides aqueux à rhéologie contrôlée, et dont les propriétés se conservent dans des conditions d'exposition prolongée à haute température et à pH alcalin.

5

Le forage des puits profonds (puits pétroliers, forages géothermiques) exigent des fluides aqueux qui soient doués de pseudo-plasticité et qui puissent opérer dans des conditions de fond atteignant et même dépassant 200° C. La stabilité thermique doit être effective sur des durées continues ou cumulées fort longues, une semaine ou plus, pour tenir compte des exigences imposées par les arrêts d'opération ou les recyclages de la boue en fonctionnement normal.

0

D'autres caractéristiques sont imposées à ces fluides par les conditions techniques et d'environnement du forage ; pH alcalin pour réduire les phénomènes de corrosion du matériel, et accessoirement la prolifération bactérienne au stockage ; faible sensibilité aux ions métalliques multivalents, et notamment au calcium, parfois présents en quantité importante dans les eaux naturelles utilisées pour réaliser le fluide de forage ou qui envahissent le puits au cours des opérations ; résistance à l'oxygène et au gaz carbonique qui proviennent du contact périodique du fluide de forage avec l'atmosphère ; compatibilité avec les argiles constituants secondaires des fluides de forage, ou minéraux polluants en provenance des terrains forés.

5

20

25

Enfin, on souhaite limiter les pertes de fluide à travers la porosité de la formation, et on demande au fluide d'assurer cette fonction de colmatage, que l'on nomme pouvoir réducteur de filtrat.

30

Il existe des solutions pratiques satisfaisantes pour la réalisation de fluides de forage capables d'opérer dans des conditions douces de température. Mais l'art antérieur ne fournit pas de solution acceptable pour le forage à grande profondeur.

.../...

On sait faire des boues à base d'argiles qui peuvent tenir jusqu'à 150 - 200° C maximum, mais qui, au delà, perdent leurs propriétés par floculation. L'alternative consiste en l'utilisation de substances macromoléculaires hydrosolubles.

5

Parmi les polymères hydrosolubles naturels jusqu'à présent utilisés, on peut citer, outre les gommes de guar, qui se dégradent dès 80° C, l'amidon et les biopolymères. Les celluloses modifiées, telles les carboxyméthylcelluloses et les hydroxyéthylcelluloses, constituent de même un groupe important d'agents épaississants utiles. Cependant, leur stabilité à la température ne va guère au delà de 160° C, même en présence d'agents stabilisants.

10

Pour dépasser ce seuil de stabilité, on a proposé de nombreuses résines synthétiques, et notamment

15

- des polymères acryliques ; acide polyacrylique, polyacrylamide, acide polyacrylamidométhylpropane sulfonique (US 4357245),

20

- des polymères vinyliques ; acide polystyrène sulfonique, copolymère d'acide vinylsulfonique et de vinylamide (DE 1608267).

25

Dans les conditions de fond évoquées plus haut, (exposition de longue durée à la température, en pH alcalin, et en présence inévitable de traces d'oxygène), ces polymères subissent une altération rapide essentiellement par hydrolyse et par scission oxydative, et perdent irréversiblement leurs propriétés viscosifiantes corrélativement à la réduction de leur masse moléculaire.

30

L'art antérieur enseigne que les molécules les meilleures pour leur résistance à la dégradation oxydative sont celles dont le squelette linéaire est composé uniquement de maillons carbone-carbone.

.../...

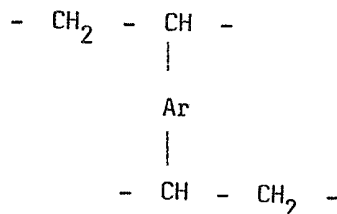
Une sélection parallèle des groupes latéraux dont la fonction est de conférer l'hydrophilie, a fait éliminer les fonctions hydroxylées comme sensibles à l'oxydation, les fonctions amides pour leur destruction facile par hydrolyse, les groupements carboxyliques pour leur sensibilité thermique et leur mauvaise compatibilité avec les ions calcium (pratiquement toujours présents dans les eaux naturelles). Le groupement de choix est le groupe sulfonate.

La demanderesse a trouvé que l'on peut réaliser des produits épaississants pour solutions aqueuses, éventuellement fortement salines, par pontage covalent de polymères linéaires de type polystyrène sulfonate, et qu'il existe un domaine de taux de pontage et de taux de sulfonation pour lequel les structures tridimensionnelles ainsi créées sont douées à la fois de remarquables propriétés viscosifiantes et d'une excellente résistance à la dégradation thermique.

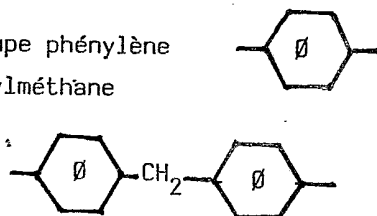
Les produits selon l'invention sont constitués de molécules tridimensionnelles que l'on peut caractériser comme ayant une structure de polymère à majorité de motifs de type



et de motifs susceptibles de mailler la structure, de type

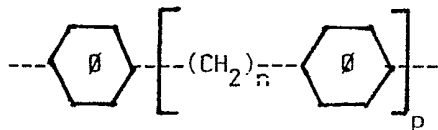


où Ar est un groupe phénylène
un groupe diphenylméthane



.../...

ou un enchaînement alkylarylique représentable par



5

avec n et p pouvant prendre les valeurs 1,2 ou 3, toutes les structures aromatiques pouvant porter des substituants alkyles courts, tels que méthyles ou éthyles, et également des fonctions sulfonates.

10

Ce qui caractérise l'invention est la proportion des motifs du second type dans le copolymère.

Si N_p est le nombre de motifs principaux et N_m le nombre de motifs de maillage tels qu'on vient de les décrire, on peut définir un taux de réticulation par

15

$$\tau_R = \frac{N_m}{N_m + N_p}$$

20

Le taux de réticulation des produits selon l'invention est de 0,05 à 1,5%. Sur ce domaine, de tels composés sont susceptibles de se disperser dans l'eau ou les solutions salines pour donner des gels visqueux dont la tenue à des températures supérieures à 200° peut largement excéder une semaine. C'est un autre avantage surprenant de ces gels que de constituer des fluides doués de la propriété de réduction de filtrat, en formulations simples sans adjonction initiale d'argile, et dont la caractéristique de filtration se maintient malgré des ex-

25

positions prolongées et répétées à haute température.

30

Toutes ces caractéristiques se maintiennent pour l'essentiel malgré l'addition volontaire ou accidentelle de minéraux divers, ce qui est un très grand avantage quand on veut formuler des fluides à forte densité à l'aide de sulfate de baryum, ou quand on craint que le fluide ne se charge au cours de forage, de matériaux argileux.

35

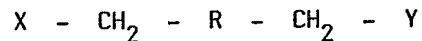
Plusieurs modes de réalisation des produits sont possibles. On peut copolymériser du styrène avec du divinylbenzène en proportions molaires correspondant au taux défini ci-dessus, puis sulfoner le système macromoléculaire ainsi obtenu.

.../...

On peut également copolymériser le styrène avec 0,05 à 1,5% en moles de chloroalkylstyrène, provoquer la réticulation par réaction de Friedel et Crafts, puis procéder à la sulfonation du produit réticulé.

5 On peut aussi s'affranchir des aléas de la copolymérisation et procéder à une polymérisation du styrène, ou plus simplement encore, utiliser comme matière première un polystyrène, le condenser avec un dérivé aromatique dihalogéné en présence d'un catalyseur Friedel et Crafts, 10 les rapports molaires entre dérivé dihalogéné et motifs styrènes correspondant au taux de réticulation défini plus haut. On procède ensuite à la sulfonation du produit réticulé.

Dans ce dernier mode de préparation, qui est un mode préféré de 15 l'invention, on a plus particulièrement recours à des dérivés dihalogénés du type



où X et Y sont identiques ou différents et sont le chlore ou le brome, 20 où R est un reste aryle mono - ou polynucléaire ; le dichlorométhylbenzène, le 4,4' bis chlorométhylbiphényle, le 2, 3, 5, 6, tétraméthylchlorométhylbenzène constituent des exemples, non limitatifs, de tels réactifs dihalogénés.

25 Le taux de sulfonation est un paramètre important des produits selon l'invention. On le définit par

$$\tau_s = \frac{N_s}{N_m + N_p}$$

30

où N_s est le nombre de moles de SO_3 fixées par motif monomère.

Les systèmes macromoléculaires faiblement réticulés de l'invention sont des produits sulfonés au taux de 90 à 150%.

.../...

On réalise des fluides aqueux à propriétés rhéologiques contrôlées en laissant gonfler pendant 10 à 72 heures, à température ambiante, les composés macromoléculaires selon l'invention, à raison de 1 à 100 grammes de polymère, par litre de solution ou suspension aqueuse qui peut-être, par exemple, constituée de solution de chlorure de sodium à quelques dizaines de grammes par litre, chargée d'argile, ou additionnée de divers additifs couramment utilisés dans les boues de forage, comme le sulfate de baryum destiné à augmenter la densité de ces fluides.

On détermine habituellement les caractéristiques rhéologiques par mesure

- de la viscosité apparente, μa ,
- de la viscosité plastique, μp ,
- de la contrainte d'écoulement, τ_0 .

La propriété de réduction de filtrat est estimée d'après le test de l'American Petroleum Institute, dénommé ci-après test A.P.I., et dont on rappelle brièvement le principe.

La solution expérimentée est filtrée sous une pression de $7 \pm 0,7 \cdot 10^5$ Pascals (environ 7 atmosphères) sur un filtre Whatmann n° 50, dont la surface est de $45,8 \pm 0,7 \text{ cm}^2$. La valeur mesurée est la quantité de filtrat recueillie après 30 minutes de filtration et exprimée en millilitres. On estime généralement qu'un filtrat inférieur à 20ml caractérise un fluide de forage tout à fait acceptable.

Les mesures rhéologiques et les valeurs de filtrat sont prises avant et après les épreuves de dégradation thermique qui sont réalisées dans des conditions reproduisant les conditions de fond.

On comprendra mieux l'invention et ses avantages à la lecture des exemples non limitatifs donnés ci-après.

EXEMPLE 1

On prépare un copolymère styrène-divinylbenzène-sulfonate par pré-polymérisation en suspension puis sulfonation.

Dans une solution constituée par 120 ml d'eau, 1,5 g d'hydroxyéthyl-cellulose, 0,12 g de lauryl sulfate de sodium et de 35 g de chlorure de sodium, on ajoute, à 70/75° C, un mélange de 80 ml de styrène de 0,7 ml de divinylbenzène, de 100 milligrammes d'azobisisobutyronitrile (amorceur de polymérisation) et de 30 g d'isobutanol. La polymérisation est conduite sous reflux à 75° pendant 5 heures.

La suspension obtenue est séparée par centrifugation lavée à l'eau et au méthanol. Le polymère ainsi obtenu est séché sous vide 24 heures. On obtient avec un rendement d'environ 60%, un produit dont le taux de réticulation maximum est de 1%.

La sulfonation de ce polymère est obtenue, suivant une méthode connue par le complexe trioxyde de soufre/triéthylphosphate en milieu dichloréthane. Après purification, le produit se présente sous forme d'une poudre presque instantanément gonflable dans l'eau.

.../...

EXEMPLE 2

On procède, sur le produit de l'exemple 1, à des essais rhéologiques et à des mesures de filtrat.

Les solutions d'essai sont soumises à des épreuves de dégradation thermique, qui consistent en un maintien à 200° dans un réacteur en acier inoxydable étanche pendant 15 heures, puis refroidissement, ouverture pour prélèvement d'échantillon, et répétition du cycle.

Le fluide A est une solution 1M en NaCl et 0,1 M en CaCl_2 qui contient, par litre, 30 g de gel réticulé à 1% selon l'exemple 1.

Le fluide B est une solution 0,5M en NaCl, qui contient, par litre, 30 g de gel réticulé à 1% selon l'exemple 1.

Le tableau ci-après donne les valeurs de viscosité et de filtrat API sur solutions initiales et après 1 à 3 cycles thermiques

Fluide	Epreuve thermique			
	témoin	15h à 200°	2 X 15h à 200°	3 X 15h à 200°
A	38 cp 13 ml	40 cp 8 ml	36 cp 9 ml	25 cp 36 ml
B	32 cp 11 ml	36 cp 7 ml	30 cp 10 ml	27 cp 12 ml

.../...

EXEMPLE 3

On réalise un produit selon l'invention qui a la structure d'un copolymère de styrène-divinyl-diphénylméthane.

5

Dans un réacteur tricol, muni d'un agitateur central en forme d'ancre, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit sous atmosphère d'azote 25 ml de styrène distillé, 0,3 ml de chlorométhylstyrène, 150 ml de toluène, et 0,16 g d'azobis(isobutyronitrile). On poursuit la réaction de polymérisation pendant 18h à 70°.

10

On précipite le copolymère par le méthanol, et on sèche le précipité.

15

On redissout le précipité dans 250 ml de dichloréthane, puis on ajoute 1 ml de SnCl₄ à titre de catalyseur Friedel et Crafts. On chauffe à 80° pendant une dizaine d'heures.

20

Le gel obtenu est précipité dans du méthanol, puis séché sous vide et broyé.

On procède enfin à la sulfonation comme dans l'exemple 1.

.../...

EXEMPLE 4

On réalise un produit selon l'invention, qui a la structure d'un copolymère styrène/divinyl 1,4 bis (phénylméthyl)benzène.

5

Dans un réacteur de polymérisation d'un litre, muni d'un agitateur mécanique central en forme d'ancre, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 80 g de polystyrène ($\bar{M}_p = 250\ 000$) et un litre de dichloréthane.

10

Après dissolution, on introduit 1,7 g de dichlorométhylbenzène et 2,5 ml de SnCl_4 à titre de catalyseur Friedel et Crafts.

15

La solution est chauffée à 80° C pendant 15h. Le gel obtenu est lavé au méthanol, séché sous vide et broyé.

On procède à la sulfonation comme dans l'exemple 1.

.../...

EXEMPLE 5

5 On procède, sur le produit selon l'exemple 4 à des essais rhéologiques et de filtration selon la méthode API, sur solutions initiales c'est-à-dire après 72 heures de conservation à température ambiante, et sur solutions soumises à contrainte thermique de 48h à 200° C.

Les systèmes expérimentés ont la composition suivante

10 formule A : 30g/l de polymère ; 29g/l de NaCl

formule B : 30g/l de polymère ; 58g/l de NaCl ; 11g/l de CaCl₂

formule C : 25g/l de polymère ; 29g/l de NaCl ; 12g/l d'argile du Wyoming

formule D : 25g/l de polymère ; 58g/l de NaCl ; 5g/l de CaCl₂

15 Les résultats des essais rhéologiques et des essais de filtration API sont reportés dans le tableau ci-dessous

.../...

Avant contrainte thermique

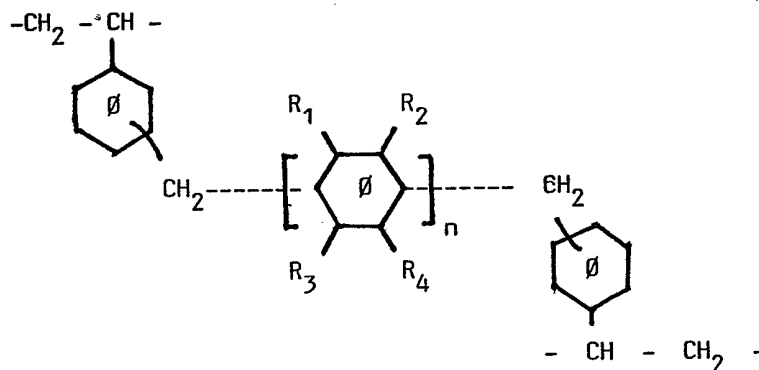
Essai	A	B	C	D
5				
Rhéologique à 20° C				
μ_a (cp)	65	18,5	64	48
μ_p (cp)	41	14	30	33
τ_0	48	43	68	30
10				
Rhéologique à 80° C				
μ_a (Cp)	60	21	58	45
μ_p (Cp)	38	15	28	32
τ_0	42	38	54	26
15				
A.P.I. (ml)	9	7	9	9

Après contrainte thermique

Essai	A	B	C	D
20				
Rhéologique à 20°C				
μ_a (Cp)	50	21	57	46
μ_p (Cp)	33	17	26	32
τ_0	34	8	62	28
25				
Rhéologique à 80°C				
μ_a (Cp)	38	26	40	40
μ_p (Cp)	23	19	16	20
τ_0	24	14	48	40
30				
A.P.I. (ml)	7	7	10	8
35				

RENDICATIONS

- 1 Nouveaux gels macromoléculaires réticulés à structure de copolymères d'acides styrènesulfoniques et d'acides divinylarylsulfoniques caractérisés par un taux de réticulation compris entre 0,05 et 1,5% et un taux de sulfonation compris entre 90 et 150%.
- 2 Gels macromoléculaires selon la revendication 1, caractérisés en ce que les motifs divinylarylsulfoniques sont des groupes divinylbenzènesulfoniques.
- 3 Gels macromoléculaires selon la revendication 1 caractérisés en ce que les motifs divinylaryl sulfoniques sont des groupes divinyl-diphénylméthanesulfoniques.
- 4 Gels macromoléculaires selon la revendication 1 caractérisés en ce que les motifs divinylarylsulfoniques dérivent par sulfonation partielle ou multiple des noyaux, de structures représentables par la formule



où R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ,
 identiques ou différents sont l'hydrogène ou des restes méthyles ou
 éthyles,
 où n est un nombre égal à 1, 2 ou 3.

.../...

- 5 Fluides rhéologiques aqueux doués de pseudo-plasticité et susceptibles de conserver l'essentiel de leurs propriétés rhéologiques au cours d'expositions prolongées et répétées à des températures élevées, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 0,1 à 10% en poids de gels macromoléculaires selon les revendications 1 à 4.

- 6 Fluides de forage aqueux, caractérisés en ce qu'ils contiennent de 0,1 à 10% en poids de gels macromoléculaires selon les revendications 1 à 4.