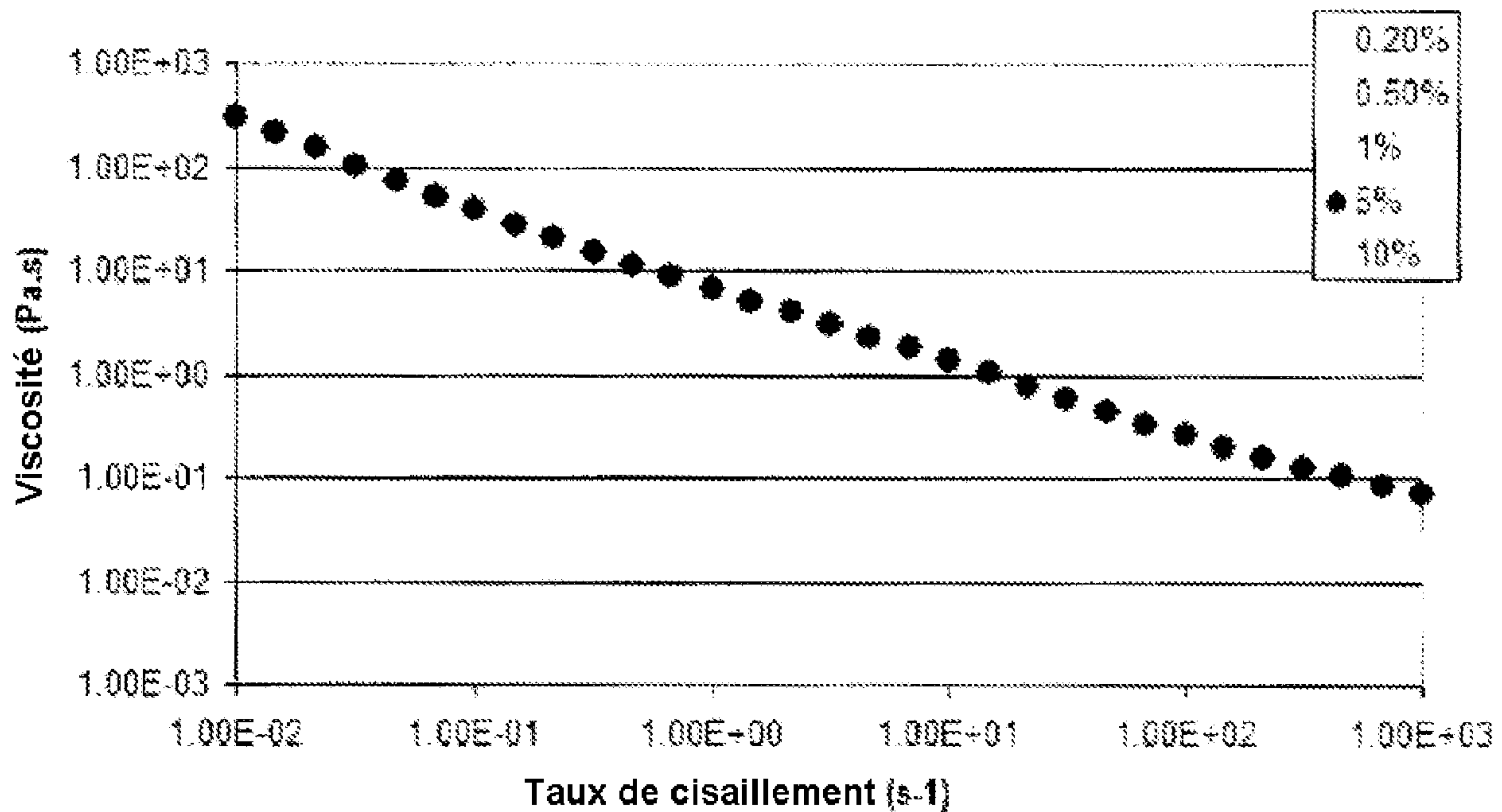




(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2014/11/14
 (87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/05/21
 (45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2018/03/20
 (85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/04/11
 (86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2014/052912
 (87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/071607
 (30) **Priorité/Priority:** 2013/11/14 (FR1361114)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C09K 8/70** (2006.01),
C09K 8/82 (2006.01), **C09K 8/88** (2006.01),
C09K 8/92 (2006.01)
 (72) **Inventeurs/Inventors:**
 BARRETO, GILLES, FR;
 INOUBLI, RABER, FR
 (73) **Propriétaire/Owner:**
 ARKEMA FRANCE, FR
 (74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : COMPOSITION FLUIDE POUR LA STIMULATION DANS LE DOMAINE DE LA PRODUCTION DE PETROLE ET DE GAZ**
 (54) **Title: FLUID COMPOSITION FOR STIMULATION IN THE FIELD OF OIL OR GAS PRODUCTION**



(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne une composition fluide comprenant des particules polymères filamenteuses utiles pour la récupération de pétrole, de condensât ou de gaz à partir d'emplacements souterrains en tant que fluides de fracturation hydraulique, fluides de détournement, fluides de conformité ou de contrôle de la perméabilité, fluides de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable, fluides de fracturation acide et analogues. L'invention concerne également un fluide de fracturation hydraulique comprenant ladite composition fluide, ainsi que l'utilisation de ladite composition en tant que fluide de fracturation hydraulique.

(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
21 mai 2015 (21.05.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/071607 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09K 8/70 (2006.01) C09K 8/92 (2006.01)
C09K 8/82 (2006.01) C09K 8/88 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/052912

(22) Date de dépôt international :

14 novembre 2014 (14.11.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1361114 14 novembre 2013 (14.11.2013) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : BARRETO, Gilles; 8 Clos de la Grenive, F-69510 Messimy (FR). INOUBLI, Raber; 9, rue des Violettes, F-64000 Pau (FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; ARKEMA France (DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : FLUID COMPOSITION FOR STIMULATION IN THE FIELD OF OIL OR GAS PRODUCTION

(54) Titre : COMPOSITION FLUIDE POUR LA STIMULATION DANS LE DOMAINE DE LA PRODUCTION DE PÉTROLE ET DE GAZ

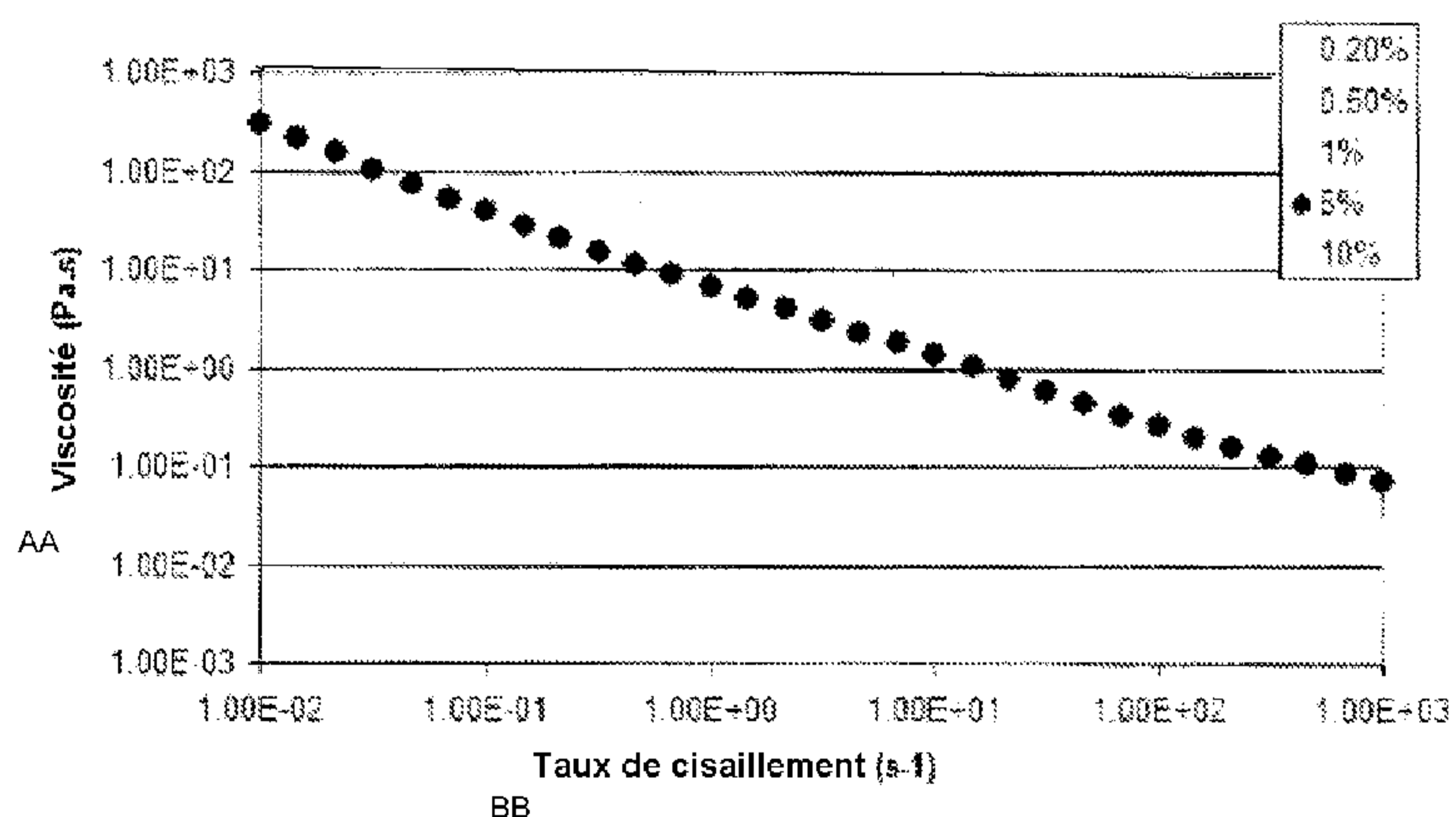


Figure 1

AA Viscosity (Pa.s)
BB Shear rate (s⁻¹)

(57) Abstract : The present invention relates to a fluid composition comprising filamentous polymer particles useful in oil, condensate or gas recovery from subterranean locations as hydraulic fracturing fluids, diverting fluids, conformance or permeability control fluids, sand control gravel packer placement fluids, acid fracturing fluids and the like. The invention also relates to a hydraulic fracturing fluid comprising said fluid composition, and also to the use of said composition as a hydraulic fracturing fluid.

(57) Abrégé : La présente invention concerne

[Suite sur la page suivante]

WO 2015/071607 A1 

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

une composition fluide comprenant des particules polymères filamenteuses utiles pour la récupération de pétrole, de condensât ou de gaz à partir d'emplacements souterrains en tant que fluides de fracturation hydraulique, fluides de détournement, fluides de conformité ou de contrôle de la perméabilité, fluides de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable, fluides de fracturation acide et analogues. L'invention concerne également un fluide de fracturation hydraulique comprenant ladite composition fluide, ainsi que l'utilisation de ladite composition en tant que fluide de fracturation hydraulique.

COMPOSITION FLUIDE POUR LA STIMULATION DANS LE DOMAINE DE LA PRODUCTION DE PÉTROLE ET DE GAZ

5 [0001] La présente invention concerne des particules polymères filamenteuses utiles pour la récupération de pétrole, de condensat ou de gaz à partir d'emplacements souterrains en tant que fluides de fracturation hydraulique, fluides de détournement, fluides permettant d'améliorer la répartition et les profils d'écoulement des fluides ou produits injectés (« appelés ci-après fluides de conformité ») ou de contrôle de la perméabilité, fluides de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable, fluides de fracturation acides et analogues. Ces fluides sont des fluides de stimulation injectés dans des puits qui servent également de puits de production pour les hydrocarbures initialement présents dans les formations souterraines.

10 [0002] Les fluides de fracturation sont couramment utilisés aujourd'hui pour fracturer les roches afin de permettre ou d'augmenter la communication des fluides entre la formation souterraine et les puits. Les fluides présents dans la formation souterraine comprennent de l'eau contenant des sels, des gaz, des condensats et du pétrole. Sans l'utilisation de fluides de fracturation, certaines roches, qui ont une perméabilité très faible, sont incapables de produire des hydrocarbures, telles que celles associées avec l'huile de schiste et le gaz de schiste. Certaines autres roches produisent déjà des hydrocarbures, mais on souhaite augmenter leur rendement. Afin de maintenir les fractures ouvertes, des particules solides, les « agents de soutènement », sont dispersées dans le fluide au-dessus de la surface et transportées vers les fractures pendant une opération de pompage. Les agents de soutènement sont conduits et placés entre les parois des fractures.

25 [0003] Pour transporter les agents de soutènement, il est nécessaire que le fluide de fracturation présente un comportement de fluidification par cisaillement : une viscosité élevée à faible cisaillement afin que les agents de soutènement ne se déposent pas dans les zones à faible turbulence du système d'injection et dans la formation souterraine, et une faible viscosité à cisaillement élevé afin de réduire l'énergie nécessaire pour pomper le fluide de fracturation.

30 [0004] « Fluidification par cisaillement » signifie la diminution de la viscosité sous l'effet d'une augmentation de la contrainte, du cisaillement et/ou de la déformation qui sont appliqués au système étudié.

35 [0005] La fracturation acide est une technique utilisée pour dissoudre des roches afin d'augmenter la perméabilité aux hydrocarbures. Lors d'une première étape, une solution

aqueuse visqueuse est injectée dans la formation souterraine pour briser les roches, afin de créer la hauteur, la largeur et la longueur de fracture souhaitées. Une fois les valeurs souhaitées des dimensions des fractures créées obtenues, l'acide est pompé et s'introduit dans la fracture par digitation pour attaquer les parois de la fracture et créer une
5 conductivité de la fracture. Les fluides sont ensuite pompés vers la surface avec le même puits et le pompage des hydrocarbures débute. L'acide est normalement visqueux ou gélifié ou réticulé ou émulsifié afin de maintenir la largeur de la fracture et minimiser les fuites de fluide, avec un comportement de fluidification par cisaillement. Le fluide utilisé le plus couramment pour la fracturation acide est l'acide chlorhydrique à 15 % (HCl). Pour
10 obtenir davantage de pénétration de l'acide et davantage d'attaque, une solution d'HCl plus concentrée est parfois utilisée en tant que fluide acide primaire.

[0006] Si nécessaire, de l'acide formique (HCOOH) ou de l'acide acétique (CH₃COOH) sont utilisés car la réaction de dissolution entre ces acides et les roches est plus facilement inhibée en conditions de température élevée. L'acide fluorhydrique (HF) peut
15 également être utilisé pour attaquer les formations souterraines de grès. Pendant l'attaque, la teneur en sels de l'eau augmente. Afin de réduire les fuites d'eau dans la porosité des roches pendant l'attaque, il est nécessaire que l'additif viscosifiant maintienne sa fonction lorsque la teneur en sels augmente.

[0007] Les fluides de détournement, les fluides de conformité et de contrôle de la
20 perméabilité visent à réduire la perméabilité de certaines parties de la formation souterraine. Les formations possèdent parfois des zones intéressantes contenant des hydrocarbures mais avec différentes perméabilités ou différentes fractions volumiques d'eau. Dans un tel cas et lorsqu'une pression supplémentaire est placée dans la formation souterraine avec l'injection d'eau pour produire des hydrocarbures, l'eau injectée trouve
25 parfois la trajectoire la plus rapide pour atteindre les puits de production, c'est-à-dire qu'elle traverse des zones présentant une fraction volumique d'eau élevée dans les vides et/ou présentant une perméabilité élevée, s'écoulant ainsi autour d'autres zones riches en hydrocarbures sans les pousser vers les puits de production.

[0008] Les fluides de conformité et de contrôle de la perméabilité sont injectés dans de
30 telles zones à perméabilité élevée et/ou à teneur en eau élevée pour remplacer les fluides en place et réduire leur perméabilité à l'eau grâce à leur viscosité élevée. Une viscosité élevée à faible cisaillement est nécessaire pour que les fluides arrivant de l'amont qui se déplacent lentement ne puissent pas pénétrer et une faible viscosité à cisaillement élevé est nécessaire pour réduire l'énergie nécessaire pour pomper les fluides de conformité et
35 de contrôle de la perméabilité. Les fluides de détournement sont injectés dans des zones à perméabilité élevée et/ou à teneur en eau élevée pour remplacer les fluides en place et

réduire leur perméabilité à l'eau grâce à leur viscosité élevée. Une viscosité élevée à faible cisaillement est nécessaire pour que les fluides de fracturation qui se déplacent lentement injectés ultérieurement ne puissent pas pénétrer et une faible viscosité à cisaillement élevé est nécessaire pour réduire l'énergie nécessaire pour pomper le fluide de détournement.

[0009] Pour contrôler la production de sable issu de la formation souterraine avec les hydrocarbures, une technique consiste à placer un filtre à gravier de taille spécifique dans l'espace annulaire entre la roche réservoir et l'ensemble de production. Le gravier agit comme un filtre permettant aux fluides de la formation de s'écouler depuis la formation vers le tube de production tout en filtrant les grains de sable et les autres fines de la formation. Pour transporter le gravier, il est nécessaire que le fluide de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable présente un comportement de fluidification par cisaillement : une viscosité élevée à faible cisaillement afin que le gravier ne se dépose pas dans les zones à faible turbulence du système d'injection, et une faible viscosité à cisaillement élevé afin de réduire l'énergie nécessaire pour pomper le fluide de placement.

[0010] Pour réguler la viscosité du fluide mentionné précédemment, l'art antérieur enseigne que des polymères hydrophiles sont ajoutés à l'eau. Lesdits polymères comprennent le polygalactomannane, le guar ou des polymères dérivés de guar tels que par exemple le carboxyméthylguar, l'hydroxyéthylguar, l'hydroxypropylguar. Des exemples sont donnés dans les brevets suivants : US5305832, US4488975 et US4579670.

[0011] Ces polymères ont toutefois des inconvénients, p. ex. la longue durée nécessaire pour l'hydratation complète dans de l'eau, et le colmatage partiel de la porosité créée en raison de leur adsorption sur les parois des fractures. D'autres solutions existent pour éviter ces problèmes, en utilisant des tensioactifs viscoélastiques. Kefi et al. dans « *Expanding applications for viscoelastic surfactants* », Oilfield Review, Winter 2004/2005, p 10-23, fournit un aperçu de l'utilisation potentielle de tensioactifs viscoélastiques dans l'industrie du pétrole et du gaz et les compare à l'hydroxyéthylcellulose pour les fluides de fracturation. Les fluides viscoélastiques permettent d'économiser de l'énergie en raison de la plus grande capacité de fluidification par cisaillement. US6637517 et US2007/0213232 donnent des exemples de tels fluides de fracturation viscoélastiques.

[0012] Pour protéger ces additifs contre la décomposition chimique, des capteurs d'oxygène connus peuvent être utilisés, tels que le thiosulfate de sodium, le méthanol, la thiourée, le thiosulfite de sodium. D'autres additifs, tels que les tampons du pH, les agents mouillants, les agents moussants, les inhibiteurs de corrosion, les démousseurs ou anti

mousses, les antitartres, les biocides, les agents de réticulation, les agents de rupture de gel, les non-émulsifiants, les additifs de contrôle de perte de fluide, peuvent être utilisés. Un gaz peut également être injecté pour produire des bulles de gaz dans le fluide de fracturation, tel que l'azote et le dioxyde de carbone.

5 **[0013]** Des stabilisateurs d'argiles sont utilisés pour éviter le gonflement et/ou le délogement d'argiles dans la formation. La formation contient de l'eau qui est équilibrée du point de vue thermodynamique avec les roches. Elle contient par conséquent des sels dissous. Les cations de ces sels sont équilibrés entre la phase aqueuse et les argiles. Si l'eau injectée ne contient pas suffisamment de cations dissous, lorsqu'elle rentre en
10 contact avec les roches de la formation, les cations présents dans les feuillets des argiles diffusent dans l'eau injectée, laissant les feuillets avec une charge cationique réduite. En conséquence, les feuillets qui sont chargés négativement se repoussent les uns les autres et on dit que les argiles gonflent, limitant la perméabilité qui a été créée par les fractures.

15 **[0014]** Par conséquent, il est nécessaire que l'eau injectée contienne suffisamment de sels pour éviter cette diffusion non équilibrée de cations entre l'eau et les argiles. En outre, les sels dissous agissent sur la viscosité du fluide de fracturation.

[0015] Les stabilisateurs d'argiles les plus courants sont KCl, NaCl, les sels d'ammonium quaternaire tels que NH_4Cl , utilisés à une dose d'environ 1 % à environ 5 %
20 en poids.

[0016] Des volumes d'eau élevés sont nécessaires pour la fracturation hydraulique de formations souterraines. Certaines zones où du gaz ou de l'huile de schiste sont présents ont des contraintes importantes au regard de l'alimentation en eau, p. ex. le Texas, d'autres zones se trouvent à proximité de terres cultivées ou d'habitations, rendant
25 nécessaire un traitement de qualité élevée des fluides de retour pompés à la surface après les opérations de fracturation et avant la libération, le déchargement de ces eaux. En outre, ces grandes quantités d'eau sont transportées. Ceci ajoute à l'impact sur l'environnement par les émissions pour la construction du réseau routier et le transport de l'eau. Il est par conséquent hautement souhaitable de réduire la consommation d'eau et
30 d'augmenter le recyclage de l'eau pour les opérations de fracturation hydraulique. Le recyclage de l'eau signifie le traitement d'une eau contenant de grandes quantités de sels, tels que NaCl, KCl, CaCl_2 , BaCl_2 et analogues.

[0017] US2009111716 décrit des polymères solubles dans l'eau, notamment des polyélectrolytes qui sont sensibles aux sels en termes d'effondrement de la rhéologie lors
35 de l'augmentation des sels, et décrit une solution pour augmenter la résistance aux sels de polymères solubles dans l'eau comprenant un polymère soluble dans l'eau, des

tensioactifs zwitterioniques et des sels inorganiques, et leur utilisation en tant que fluide de fracturation hydraulique. La Figure 8 d'US2009111716 montre l'impact de 5 % en poids de KCl sur la viscosité d'une solution aqueuse de guar anionique à 0,3 % en fonction du taux de cisaillement. La viscosité sans KCl est de 0,4 Pa.s à 0,5 Pa.s et est
5 égale à 0,09 Pa.s avec une concentration de 5 % en poids de KCl à un taux de cisaillement de 0,1 s⁻¹. La diminution est ainsi de 75 %. L'ajout de 2 % d'un tensioactif donné permet une augmentation de viscosité de 0,35 Pa.s à 0,1 s⁻¹ en présence de 5 % en poids de KCl. Ce brevet ne décrit toutefois pas la sensibilité du mélange polymère/tensioactif en fonction de la concentration de KCl, et l'ajout du tensioactif
10 constitue une autre étape pour préparer le fluide de fracturation.

[0018] P.E. Dresel et A.W. Rose (Pennsylvania Geological Survey, Fourth Series, Harrisburg, (2010) p. 11-12, enseignent que les eaux de la formation présentes dans les champs de pétrole et de gaz en Pennsylvanie sont difficiles à analyser car la quantité produite est parfois très faible, et les données ne sont donc pas disponibles ou sont de
15 mauvaise qualité.

[0019] P.E. Dresel et A.W. Rose (ibid.) enseignent également que la teneur en sels de l'eau de la formation peut grandement varier en Pennsylvanie de 7 % m/v à 35 % m/v et également sur des distances courtes de 2 à 3 kilomètres, par exemple pour les points 19 et 21 sur le diagramme de la page 11 pour une concentration en sodium allant de 3 g/L à
20 17,4 g/L et pour une concentration en calcium allant de 0,9 g/L à 6,1 g/L. Si nous considérons que le sodium et le calcium sont associés avec le chlorure qui est toujours l'anion dominant, les variations en termes de NaCl et de CaCl₂ sont respectivement de 7,5 g/L à 44 g/L et de 2,5 g/L à 16,8 g/L. Pour ces points 19 et 21, la quantité totale calculée de solides dissous varie entre 1 % et 6,7 %. Ceci signifie que le choix de la
25 teneur en sels du fluide de fracturation est difficile et le fluide de fracturation hydraulique courant peut se trouver en dessous de la salinité de l'eau de la formation exprimée en termes de solides dissous totaux.

[0020] D'un côté, il vaut mieux ne pas avoir une teneur en sels trop basse afin d'éviter le gonflement des argiles à un emplacement quelconque dans la formation accessible avec
30 les puits, qui réduit la perméabilité, et d'un autre côté, une teneur élevée en sels signifie une viscosité réduite avec les polyélectrolytes et un transport réduit des agents de soutènement. Dans les deux cas, l'efficacité de l'opération de fracturation est réduite en raison des sels et une grande quantité d'eau est nécessaire pour la fracturation. Il serait bénéfique de travailler avec une teneur en sels élevée dans l'intérêt d'éviter le gonflement
35 des argiles, avec des additifs de fluidification par cisaillement capables de résister à ces niveaux de sels.

[0021] US2007213232 enseigne l'ajout d'une amine ou d'un alcool à un gel viscoélastique afin d'augmenter la température critique à laquelle la viscosité commence à chuter. Cette solution est dite être intéressante pour se débarrasser du sel tout en maintenant la même viscosité. La Figure 8 d'US2007213232 montre toutefois la sensibilité des fluides revendiqués à KCl en termes de viscosité à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} .

[0022] WO2012/085415 décrit la préparation de particules filamenteuses spécifiques par polymérisation en émulsion radicalaire contrôlée de monomères hydrophobes, en utilisant en tant qu'initiateurs des macroinitiateurs vivants dérivés de nitroxyde. Les particules peuvent être réticulées. US2007213232 décrit également une technique directe pour la préparation de particules filamenteuses qui ne nécessite pas l'utilisation d'un co-solvant organique. Les agrégats polymères filamenteux sont dits présenter un attrait croissant, notamment dans les applications biomédicales en tant que systèmes pour l'administration de médicaments. Ces particules polymères filamenteuses sont illustrées avec 35 g/L de NaCl dans de l'eau. Aucune utilisation pour l'extraction de pétrole et de gaz de réservoirs souterrains n'est toutefois décrite.

[0023] WO2012/085473 décrit l'augmentation de viscosité de l'eau injectée dans un puits pour la récupération améliorée d'hydrocarbures à l'aide de particules polymères filamenteuses spécifiques. La phase aqueuse injectée maintient la pression dans le réservoir et déplace les hydrocarbures vers les puits de production. Les particules peuvent être réticulées. La forme et la structure des particules polymères filamenteuses selon WO2012/085473 sont maintenues dans un milieu dispersé, indépendamment de leur concentration dans le milieu, de variations de son pH ou de sa salinité.

[0024] L'exemple donné sur la Figure 10 a une concentration en NaCl de 35 g/L d'eau. WO2012/085473 enseigne par conséquent que la forme et la structure des particules polymères ne sont pas modifiées jusqu'à une salinité de 35 g/L (3,5 %) de NaCl. La fraction en masse des particules est comprise entre 100 ppm et 10 000 ppm (c'est-à-dire un maximum de 1 %). Le terme « saumure » est utilisé, mais sans définition, et le comportement avec une quantité de sel plus élevée ou différents sels et une quantité de particules plus élevée est donc inconnu.

[0025] WO2012/085473 ne montre pas de modification de la rhéologie en fonction de la concentration en sel, car il enseigne que la forme et la structure ne sont pas modifiées avec le sel. WO2012/085473 revendique un procédé d'extraction d'hydrocarbures améliorée. Ceci signifie que les roches produisent déjà des hydrocarbures et que la technique revendiquée augmente le rendement. Le procédé de l'invention citée ci-dessus est mis en œuvre au moyen d'un additif polymère, ledit additif étant mélangé avec de

l'eau ou de la saumure en une proportion d'au moins 500 ppm d'additif, et ce mélange étant ensuite injecté sous pression dans la roche.

[0026] Il n'est toutefois pas mentionné que la pression est suffisamment élevée pour fracturer les roches souterraines et que des agents de soutènement sont utilisés. Par ailleurs, l'utilisation de puits d'injection et de production est mentionnée, mais le fait que chaque puits peut être utilisé alternativement pour l'injection d'une solution aqueuse et la production d'hydrocarbures n'est toutefois pas mentionné.

[0027] US8347960 décrit un traitement d'électrocoagulation au-dessus de la surface de l'eau de retour ou de l'eau source provenant d'une opération de fracturation hydraulique pour éliminer les contaminants, réutiliser l'eau et réduire le transport de l'eau. Ce procédé permet le recyclage de l'eau pour les opérations de fracturation hydraulique suivantes. Il est toutefois dit que les contaminants chlorure et sodium ne sont pas réduits par ce procédé. Les autres contaminants sont extraits de l'eau de retour, mais doivent être éliminés.

[0028] Il existe par conséquent un besoin d'un fluide de fracturation hydraulique à fluidification par cisaillement contenant des agents de soutènement dont la viscosité à un taux de cisaillement faible (par exemple $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 1 s^{-1}) diminue plus lentement que la viscosité des fluides existants, voire augmente lorsque sa teneur en sel augmente jusqu'à 30 % avec les sels généralement trouvés dans l'eau de la formation, à une concentration constante de l'additif de fluidification par cisaillement.

[0029] Cette sensibilité réduite permettrait une augmentation de la teneur en sel, tel que par exemple NaCl, KCl, CaCl_2 , BaCl_2 et/ou les sels d'ammonium, dans le fluide de fracturation hydraulique tout en maintenant un comportement de fluidification par cisaillement. Par ailleurs, la densité du fluide serait augmentée, ce qui augmenterait la pression dans la formation souterraine à une puissance de pompage constante et par conséquent l'efficacité de la fracturation.

[0030] Par ailleurs, puisque l'eau de la formation peut présenter différentes salinités à différents emplacements d'un même réservoir souterrain et puisque l'eau de la formation se mélange avec le fluide de fracturation hydraulique, modifiant ainsi sa salinité, et puisque la salinité aurait un impact réduit sur la viscosité du nouveau fluide de fracturation hydraulique à des taux de cisaillement faibles (par exemple $0,1$ à 1 s^{-1}) en comparaison des fluides classiques, alors la viscosité du nouveau fluide de fracturation aurait une réduction réduite et, par conséquent, la capacité du nouveau fluide de fracturation hydraulique à transporter les agents de soutènement dans les fractures serait plus grande et les fractures seraient maintenues à une ouverture plus large ou ceci réduirait la

quantité d'eau et d'additifs de fracturation nécessaires pour obtenir les mêmes quantités et débits (rendements) d'hydrocarbures.

[0031] Cette sensibilité réduite ou sensibilité inversée (dans le cas d'une augmentation de viscosité lors de l'ajout des sels) permettrait également de réutiliser l'eau de retour qui est un mélange de fluide de fracturation hydraulique et d'eau de la formation pour les opérations de fracturation suivantes, c'est-à-dire sous la forme d'une véritable opération de recyclage :

1- par exemple en partant d'une quantité de sel dans le fluide de fracturation proche de la teneur en sel estimée de l'eau de la formation généralement élevée (supérieure à 5 % en poids), la viscosité du fluide de retour diminue essentiellement en raison de la dilution de l'additif de fluidification par cisaillement. Il est alors nécessaire d'ajouter la concentration manquante de l'additif de fluidification par cisaillement. Dans le cas d'un fluide de fracturation hydraulique de l'art antérieur, puisque la viscosité est faible lorsque la salinité est élevée et en raison de la dilution par l'eau de la formation, la concentration manquante relative est plus élevée que pour les particules polymères filamenteuses qui ont une sensibilité plus faible au sel.

2- par exemple en partant d'une quantité de sel dans le fluide de fracturation inférieure à la teneur en sel estimée de l'eau de la formation, et en utilisant un additif de fluidification par cisaillement ayant une sensibilité inverse au sel, la viscosité du fluide de retour diminue en raison de la dilution de l'additif de fluidification par cisaillement. Mais cet effet sera limité en raison de l'augmentation de la teneur en sel provenant de l'eau de la formation et qui a tendance à augmenter la viscosité.

[0032] Après avoir augmenté sa viscosité par ajout d'additifs, la réutilisation de l'eau de retour, provenant du mélange de fluides de fracturation hydraulique connus ou provenant du mélange du fluide de fracturation hydraulique qui pourrait résoudre le problème de salinité décrit précédemment, avec l'eau de la formation sans séparer les contaminants tels que les sels serait bénéfique de plusieurs points de vue : moins d'énergie serait utilisée et ces contaminants resteraient sur le site de fracturation ou en dessous, limitant la dissémination due au transport.

[0033] Dans le cas de fluides de détournement, de fluides de conformité ou de contrôle de la perméabilité, d'un fluide de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable, de fluides de fracturation acide, il existe le même besoin d'un fluide à fluidification par cisaillement (contenant du gravier dans le cas d'un fluide de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable) dont la viscosité à un taux de cisaillement faible ($0,1 \text{ s}^{-1}$ à 1 s^{-1}) diminue plus lentement que la viscosité des fluides existants, voire augmente lorsque sa

teneur en sel augmente jusqu'à 30 % avec les sels généralement trouvés dans l'eau de la formation, à une concentration constante de l'additif de fluidification par cisaillement.

[0033a] Un premier objet de la présente invention est une composition comprenant de l'eau, des sels dissous, des particules polymères filamenteuses et des particules solides, dans laquelle les particules polymères filamenteuses sont des fibres cylindriques ayant un diamètre allant de 5 nm à 200 nm inclus, et une longueur allant de 500 nm à 200 µm ; et les particules solides sont des agents de soutènement.

[0033b] Brève description des Figures :

La Figure 1 est un graphe montrant la viscosité d'une composition aqueuse contenant 5 % en poids de particules polymères filamenteuses non réticulées, en fonction du taux de cisaillement ; et

La Figure 2 est un graphe montrant la viscosité de compositions aqueuses contenant 5 % en poids de EG227 seul, EG227 avec 4 % de KCl, et EG227 avec 4% de KCl et 15 % d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), en fonction du taux de cisaillement.

[0034] Les sels peuvent être des sels minéraux tels que ceux trouvés dans une eau de formation souterraine, tels que NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, ou des sels synthétiques tels que les sels d'ammonium. Les particules solides sont des particules solides spécifiques nommées agents de soutènement par l'homme du métier, et sont de petites particules inorganiques, p. ex. des particules de roche, par exemple du sable, du gravier, du sable revêtu, de la bauxite, des minerais, des résidus ou des particules métalliques. La synthèse et la structure des particules polymères filamenteuses sont décrites dans les demandes WO 2012/085415 et WO 2012/085473 et sont indiquées ici plus loin.

[0035] Selon un mode de réalisation préféré, dans la composition de la présente invention, le pourcentage en poids des particules polymères filamenteuses comparé au poids de la composition sans les solides et les agents de soutènement est compris entre 0,05 % et 20 % et le pourcentage en poids des sels dissous est de 0,1 % à la concentration de saturation en sels.

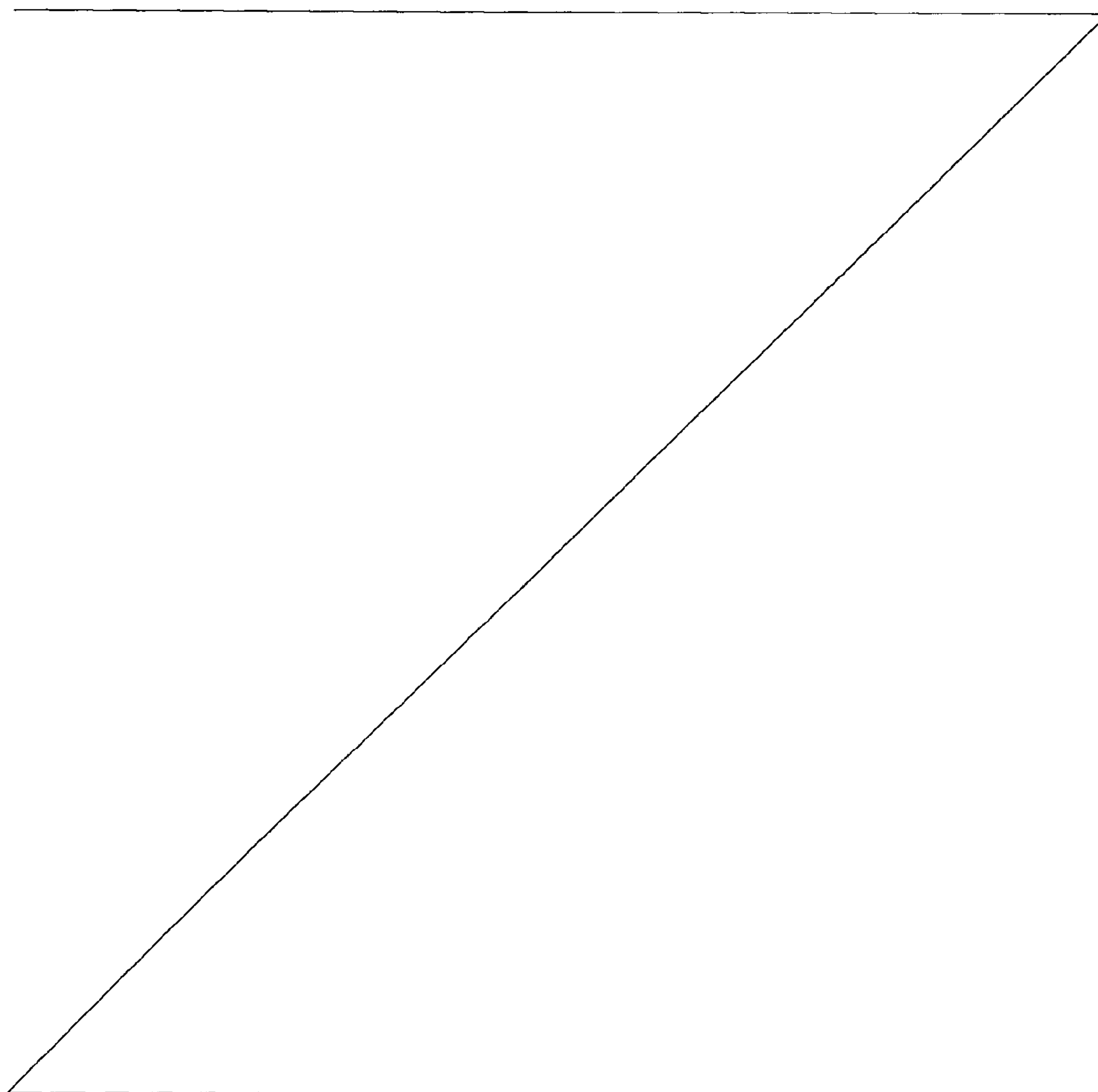
[0036] Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne une composition comprenant de l'eau, des sels dissous, des particules polymères filamenteuses et des acides dissous, tels que ceux décrits précédemment dans le présent document. Les sels dissous peuvent être des sels minéraux tels que ceux trouvés dans une eau de formation souterraine, p. ex. des ions monovalents et/ou bivalents et/ou trivalents, tels que NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, ou des sels synthétiques tels que les sels d'ammonium. Les acides sont choisis parmi l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, l'acide formique, l'acide acétique. La synthèse et la structure des particules

polymères filamenteuses sont décrites dans les demandes WO 2012/085415 et WO 2012/085473 et sont indiquées ici plus loin.

[0037] Les particules filamenteuses ont un rapport longueur/diamètre supérieur à 100, lesdites particules étant composées de copolymères séquencés synthétisés par polymérisation en émulsion radicalaire contrôlée réalisée à partir d'au moins un monomère hydrophobe en présence d'un macro-initiateur soluble dans l'eau.

[0038] Selon un premier mode de réalisation des deux premiers objets de l'invention, lesdites particules sont synthétisées à partir d'au moins un monomère hydrophobe en présence d'un macro-initiateur vivant dérivé d'un nitroxyde.

[0039] De manière caractéristique, lesdites particules filamenteuses sont obtenues dans un milieu aqueux à partir de la synthèse desdits copolymères séquencés réalisée par



chauffage du mélange réactionnel à une température de 60 °C à 120 °C, avec un pourcentage de la masse molaire du macro-initiateur hydrophile dans le copolymère séquencé final compris entre 10 % et 50 %, le degré de conversion du monomère hydrophobe étant d'au moins 50 %. Le pH initial du milieu aqueux peut varier entre 5 et 10. Cette technique directe pour la préparation de particules filamenteuses ne nécessite pas l'utilisation d'un co-solvant organique.

[0040] Un « macro-initiateur vivant » est un polymère comprenant au moins une extrémité appropriée pour le réengagement dans une réaction de polymérisation par ajout de monomères à une température appropriée et une pression appropriée. Ledit macro-initiateur est avantageusement préparé par polymérisation radicalaire contrôlée (CRP). Un « macro-initiateur soluble dans l'eau » est un polymère qui est soluble dans l'eau et comprend à son extrémité une fonction réactive capable de ré-initier une polymérisation radicalaire.

[0041] Ce macro-initiateur est principalement composé de monomères hydrophiles, ceux-ci étant des monomères comprenant une ou plusieurs fonctions capables d'établir des liaisons hydrogène ou une interaction ion-dipôle avec l'eau. Dans le cas de la polymérisation d'un monomère hydrophobe, un copolymère amphiphile sera formé, avec une séquence hydrophile composée du macro-initiateur, tandis que la séquence hydrophobe sera obtenue par la polymérisation du ou des monomères hydrophobes.

[0042] Selon une variante du mode de réalisation, ledit macro-initiateur soluble dans l'eau préformé est ajouté au milieu réactionnel comprenant au moins un monomère hydrophobe.

[0043] Selon une autre variante du premier mode de réalisation, ledit macro-initiateur soluble dans l'eau est synthétisé dans le milieu réactionnel aqueux lors d'une étape préliminaire, sans isolement du macro-initiateur formé et sans élimination de tout monomère hydrophile résiduel. Cette seconde variante est une réaction de polymérisation « monotope ».

[0044] Les monomères hydrophobes peuvent être choisis parmi les monomères suivants :

- les monomères aromatiques de vinyle tels que le styrène ou les styrènes substitués,
- les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle et d'aryle, tels que les acrylates de méthyle, d'éthyle, de butyle, de 2-éthylhexyle ou de phényle,
- les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alcényle ou d'aryle, tels que les méthacrylates de méthyle, de butyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle, de 2-éthylhexyle ou de phényle, et
- la vinylpyridine.

[0045] Selon un mode de réalisation préféré, lesdites particules polymères filamenteuses sont obtenues :

- dans un milieu aqueux pendant la synthèse desdits copolymères séquencés, formés par chauffage du milieu réactionnel à une température de 60 à 120 °C,
- 5 - en utilisant un macro-initiateur soluble dans l'eau,
- le pourcentage de la masse molaire du macro-initiateur soluble dans l'eau dans le copolymère séquencé final étant compris entre 10 % et 30 %, et
- le degré de conversion du monomère hydrophobe étant d'au moins 50 %,
- le monomère hydrophobe étant choisi parmi les monomères aromatiques de vinyle,
- 10 et
- un comonomère réticulant étant éventuellement utilisé, le monomère réticulant comprenant les divinylbenzènes, les trivinylbenzènes, les (méth)acrylates d'allyle, le maléate de diallyle, les (méth)acrylates de polyol, les di(méth)acrylates d'alkylène glycol qui contiennent de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne carbonée, les
- 15 di(méth)acrylates de 1,4-butanediol, les di(méth)acrylates de 1,6-hexanediol et les N,N'-alkylènebisacrylamides.

[0046] Ces monomères hydrophobes sont ajoutés au milieu réactionnel qui comprend principalement de l'eau.

[0047] Le pourcentage de la masse molaire du macro-initiateur soluble dans l'eau dans le copolymère séquencé final est de préférence compris entre 10 % et 30 % en poids.

[0048] La mise en œuvre du procédé selon l'invention produit des particules polymères filamenteuses dans lesquelles la fraction en masse de la fraction hydrophile constituant le copolymère séquencé est inférieure à 25 %.

[0049] Selon un mode de réalisation, lorsque le milieu réactionnel est mélangé avec un agent de réticulation, des particules filamenteuses réticulées sont obtenues. Ledit agent de réticulation est un comonomère réticulant autre que les monomères hydrophobes susmentionnés.

[0050] Un comonomère réticulant est un monomère qui, grâce à sa réactivité avec les autres monomères présents dans le milieu de polymérisation, est capable de générer un réseau tridimensionnel covalent. D'un point de vue chimique, un comonomère réticulant comprend généralement au moins deux fonctions éthyléniques polymérisables qui, en réagissant, sont capables de produire des ponts entre un certain nombre de chaînes polymères.

[0051] Ces comonomères réticulants peuvent être capables de réagir avec les monomères hydrophobes insaturés pendant la synthèse desdites particules.

[0052] Les comonomères réticulants comprennent les divinylbenzènes, les trivinylbenzènes, les (méth)acrylates d'allyle, le maléate de diallyle, les (méth)acrylates de polyol tels que les tri(méth)acrylates de triméthylolpropane, les di(méth)acrylates d'alkylène glycol contenant de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne carbonée, tels que les di(méth)acrylates d'éthylène glycol, les di(méth)acrylates de 1,4-butanediol, les di(méth)acrylates de 1,6-hexanediol et les N,N'-alkylène-bisacrylamides, tels que le N,N'-méthylène bisacrylamide. La préférence sera donnée à l'utilisation de divinylbenzène ou d'un diméthacrylate en tant qu'agent de réticulation.

[0053] Les particules filamenteuses selon l'invention ont de manière caractéristique un pourcentage de la masse molaire du macro-initiateur hydrophile dans le copolymère séquencé final compris entre 10 % en poids et 50 % en poids. Tel qu'observé par microscopie électronique en transmission (MET), ces particules peuvent prendre la forme de fibres cylindriques ayant un rapport longueur/diamètre supérieur à 100 ; leur diamètre est constant sur l'ensemble de leur longueur et est supérieur ou égal à 5 nm, tandis que leur longueur est supérieure à 500 nm, de préférence supérieure à 1 µm, avantageusement supérieure à 5 µm et, de manière encore davantage préférée, supérieure ou égale à 10 µm. Selon un aspect préféré, les particules polymères filamenteuses sont des fibres cylindriques ayant un diamètre allant de 5 nm à 200 nm inclus, une longueur allant de 500 nm à 200 µm, de préférence supérieure à 1 µm, avantageusement supérieure à 5 µm et mieux encore supérieure ou égale à 10 µm.

[0054] Les particules filamenteuses selon l'invention maintiennent leur forme et leur structure dans un milieu dispersé, indépendamment de leur concentration dans le milieu et/ou de changements au niveau de son pH ou de sa salinité.

[0055] Selon un second mode de réalisation, lesdites particules filamenteuses sont synthétisées par polymérisation radicalaire par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) dans de l'eau en présence d'un agent RAFT macromoléculaire (ou d'un macroagent RAFT) qui est hydrophile.

[0056] D'autres additifs peuvent être ajoutés tels que des polymères hydrosolubles à fluidification par cisaillement tels que par exemple des polysaccharides, du guar, des dérivés de guar contenant des fonctions hydropropyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle, carboxyméthyle, des copolymères contenant des monomères acrylamide, du polyacrylamide partiellement hydrolysé, des (co)polymères contenant des monomères (méth)acryliques, des capteurs d'oxygène, des tampons du pH, des agents mouillants, des agents moussants, des inhibiteurs de corrosion, des démousseurs ou antimousses, des antitartres, des biocides, des agents de réticulation, des agents de rupture de gel, des non-émulsifiants, des additifs de contrôle de perte de fluide, des stabilisateurs d'argiles.

Un gaz peut également être injecté pour produire des bulles de gaz dans le fluide de fracturation, tel que l'azote et/ou le dioxyde de carbone.

[0057] Un autre objet de l'invention est l'utilisation des compositions mentionnées précédemment en tant que fluides de stimulation pour la production de pétrole, d'un condensat et de gaz, en tant que fluides de fracturation hydraulique, fluides de détournement, fluides de conformité ou de contrôle de la perméabilité, fluide de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable, fluides de fracturation acide.

[0058] Étonnamment, il a été découvert que les particules polymères filamenteuses mentionnées précédemment utilisées en tant qu'additif de fluidification par cisaillement permettent d'obtenir des solutions avec de l'eau qui se fluidifient par cisaillement et présentent une diminution de viscosité limitée à un cisaillement inférieur ou égal à 1 s^{-1} lorsque la teneur en sel augmente jusqu'à la concentration de saturation, voire dont la viscosité augmente en fonction du sel utilisé. La concentration de saturation est définie comme la concentration à laquelle les premiers cristaux de sel solide apparaissent. Ces variations de viscosité sont également intéressantes pour des concentrations en sels inférieures à la saturation, par exemple de 10 % en poids à 40 % en poids.

[0059] La faible sensibilité de la viscosité aux variations de la salinité à des taux de cisaillement faibles (par exemple inférieurs à 1 s^{-1}) pour la solution contenant les particules polymères filamenteuses permet d'augmenter la teneur en sels, tels que par exemple NaCl, KCl, CaCl_2 , BaCl_2 , et les sels d'ammonium, dans le fluide de fracturation hydraulique tout en maintenant un comportement de fluidification par cisaillement. Par ailleurs, la densité du fluide est augmentée, ce qui augmente la pression dans la formation souterraine à une puissance de pompage constante et par conséquent l'efficacité de la fracturation.

[0060] Par ailleurs, puisque l'eau de la formation peut présenter différentes salinités à différents emplacements d'un même réservoir souterrain et puisque l'eau de la formation se mélange avec le fluide de fracturation hydraulique, modifiant ainsi sa salinité, et puisque la salinité a un impact réduit sur la viscosité du nouveau fluide de fracturation hydraulique à des taux de cisaillement faibles (par exemple inférieurs à 1 s^{-1}) en comparaison des fluides classiques, alors la viscosité du nouveau fluide de fracturation présente une réduction réduite et, par conséquent, la capacité du nouveau fluide de fracturation hydraulique à transporter les agents de soutènement dans les fractures est plus grande et les fractures sont maintenues à une ouverture plus large ou ceci réduit la quantité d'eau et d'additifs de fracturation nécessaires pour obtenir le même rendement d'hydrocarbures.

[0061] Cette sensibilité réduite ou sensibilité inversée (dans le cas d'une augmentation de viscosité lors de l'ajout des sels) permet également de réutiliser l'eau de retour qui est un mélange de fluide de fracturation hydraulique et d'eau de la formation pour les opérations de fracturation suivantes, c'est-à-dire sous la forme d'une véritable opération
5 de recyclage :

1- par exemple en partant d'une quantité de sel dans le fluide de fracturation proche de la teneur en sel estimée de l'eau de la formation, la viscosité du fluide de retour diminue essentiellement en raison de la dilution de l'additif de fluidification par cisaillement. Il est alors nécessaire d'ajouter la concentration manquante de l'additif de fluidification par
10 cisaillement. Dans le cas d'un fluide de fracturation hydraulique de l'art antérieur, puisque la viscosité diminue en raison de l'augmentation de la teneur en sels et de la dilution par l'eau, la concentration manquante relative est plus élevée.

2- par exemple en partant d'une quantité de sel dans le fluide de fracturation inférieure à la teneur en sel estimée de l'eau de la formation, et en utilisant un additif de fluidification
15 par cisaillement ayant une sensibilité inverse au sel, la viscosité du fluide de retour diminue en raison de la dilution de l'additif de fluidification par cisaillement. Mais cet effet sera limité en raison de l'augmentation de la teneur en sel provenant de l'eau de la formation.

[0062] La réutilisation de l'eau de retour sans séparation des contaminants tels que les
20 sels est bénéfique de plusieurs points de vue : moins d'énergie est utilisée et ces contaminants restent au niveau du site de fracturation ou en dessous, limitant ainsi la dissémination due au transport. En tant que tel, un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'une composition aqueuse extraite par un puits d'une formation souterraine pour la préparation d'une composition de la présente invention pour la préparation d'un
25 fluide hydraulique pour la fracturation d'une formation souterraine.

[0063] Dans le cas de fluides de détournement, de fluides de conformité ou de contrôle de la perméabilité, d'un fluide de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable, de fluides de fracturation acide, il existe le même avantage en termes d'efficacité pour un fluide à fluidification par cisaillement (contenant du gravier dans le cas d'un fluide de
30 placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable) dont la viscosité à un taux de cisaillement faible ($0,1 \text{ s}^{-1}$ à 1 s^{-1}) diminue plus lentement que la viscosité des fluides existants, voire augmente lorsque sa teneur en sel augmente jusqu'à 30 % en poids avec les sels généralement trouvés dans l'eau de la formation, à une concentration constante de l'additif de fluidification par cisaillement.

[0064] Un autre objet de l'invention concerne un fluide de fracturation hydraulique, un
35 fluide de détournement, un fluide de conformité, un fluide de contrôle de la perméabilité,

un fluide de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable, un fluide de fracturation acide contenant une composition de la présente invention telle que décrite précédemment. L'invention concerne également l'utilisation d'une composition de la présente invention telle que décrite précédemment en tant que fluide de fracturation hydraulique, ainsi qu'un procédé de fracturation d'une formation souterraine utilisant ladite composition selon la présente invention.

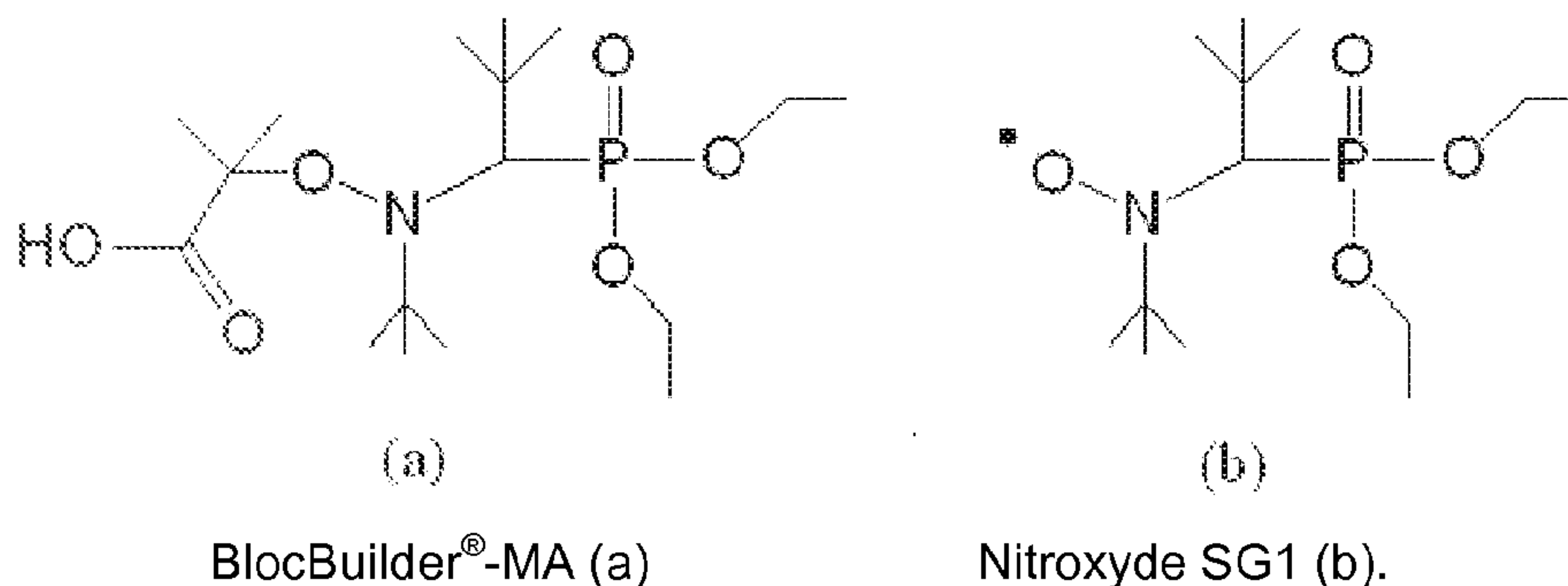
[0065] L'invention sera davantage illustrée par les exemples suivants qui n'ont pas pour but de limiter la portée de la protection recherchée.

10 **Exemple 1** : Préparation de particules polymères filamenteuses EG227 et ECLR5-13.06

[0066] Cet exemple détaille la synthèse d'un copolymère vivant poly(acide méthacrylique-co-sulfonate de styrène sodique) utilisé en tant que macro-initiateur, agent de régulation et stabilisateur pour la synthèse de particules chevelues sous la forme de micelles fibrillaires réticulées du copolymère séquencé poly(acide méthacrylique-co-sulfonate de styrène sodique)-b-poly(méthacrylate de n-butyle-co-styrène). Ce copolymère amphiphile est synthétisé selon une réaction monotope.

[0067] Les conditions de synthèse du macro-initiateur peuvent être modifiées (pendant la polymérisation, concentration de sulfonate de styrène sodique et pH) pour adapter et modifier la composition du macro-initiateur.

20 **[0068]** Pour cela, un mélange contenant 6,569 g d'acide méthacrylique ($0,84 \text{ mol.L}_{\text{aq}}^{-1}$ ou $0,79 \text{ mol.L}^{-1}$), 1,444 g de sulfonate de styrène sodique ($6,97 \times 10^{-2} \text{ mol.L}_{\text{aq}}^{-1}$ ou $6,51 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $f_{0,SS} = 0,076$; $f_{0,SS} = \frac{n_{SS}}{(n_{SS} + n_{MAA})}$), 0,3594 g de Na_2CO_3 ($3,75 \times 10^{-2} \text{ mol.L}_{\text{aq}}^{-1}$ ou $3,50 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et 87,1 g d'eau déminéralisée est placé sous flux de N_2 à température ambiante pendant 15 min. En parallèle, 0,3162 g ($9,18 \times 10^{-3} \text{ mol.L}_{\text{aq}}^{-1}$ ou $8,57 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) d'alcoxyamine BlocBuilder[®] MA (Arkema) est solubilisé dans 3,3442 g d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,4 M (1,6 équivalent par rapport aux unités acide méthacrylique BlocBuilder[®] MA) et barboté avec N_2 pendant 15 min.



[0069] La solution BlocBuilder® MA est introduite dans un réacteur à température ambiante sous agitation à 250 tours/min. La solution de monomères est introduite lentement dans le réacteur. La pression du réacteur est ajustée à 1,1 bar avec du N₂, toujours sous agitation. Le temps t=0 est fixé lorsque la température est à 60 °C. La température est à 65 °C après 15 min. Pendant cette réaction, dans une fiole Erlenmeyer, sont introduits 18,01 g de méthacrylate de n-butyle et 2,01 g de styrène (teneur en solides = 24 %) et le mélange est placé sous flux de N₂ à température ambiante pendant 10 min.

[0070] Après 15 min de synthèse, c'est-à-dire de synthèse du macro-initiateur poly(acide méthacrylique-co-sulfonate de styrène sodique)-SG1, un second système réactif contenant des monomères hydrophiles est introduit à pression ambiante, et 3 bar de pression de N₂ et une agitation à 205 tours/min sont appliqués. La température est fixée à 90 °C pour la polymérisation.

[0071] Après 54 minutes, 2,06 g de diméthacrylate d'éthylène glycol ($f_{0,EGDMA} = 0,066 \text{ mol}$) (où $f_{0,EGDMA} = \frac{n_{EGDMA}}{(n_{EGDMA} + n_{MABu} + n_{Sty})}$) (teneur en solides = 25 %) sont introduits dans le réacteur pour la réticulation des fibres après leur formation.

[0072] Des échantillons sont prélevés à intervalles réguliers pour déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie.

[0073] Le Tableau 1 présente les caractéristiques d'un échantillon de latex préparé pendant la seconde étape de la synthèse des nanoparticules.

-- Tableau 1 --

<i>Temps (h)</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>pH</i>
0,25	6,4	-
0,58	34,6	4,41
0,9	66,1	-
1,25	88,7	-
3,0	94,9	4,54

[0074] Le diamètre des fibres mesuré par microscopie électronique en transmission MET (logiciel ImageJ) est de 45,3 nm. Ce microscope est JEOL 100 Cx II 100 keV avec une caméra haute résolution CDD Camera Keen View de SIS.

[0075] Tests rhéologiques : des solutions de particules polymères filamenteuses sont préparées à 40 °C en utilisant de l'eau du robinet et différents sels. Le sel est tout d'abord introduit dans l'eau du robinet, puis la solution polymère résultant de la synthèse. Le mélange est agité doucement à 40 °C pendant 60 min. Le mélange est ensuite versé dans un dispositif Couette (entrefer 2 mm) d'un rhéomètre MCR301 Anton Paar et laissé s'équilibrer à 20 °C. Le mélange est ensuite cisailé en commençant à 10⁻² s⁻¹ et en finissant à 10³ s⁻¹.

[0076] Dans tous les exemples ci-dessous, le dosage de polymère indiqué est le dosage du polymère sans l'eau provenant de la synthèse.

Exemple 2: Composition aqueuse contenant 5 % en poids de particules polymères filamenteuses non réticulées

[0077] La synthèse de la solution aqueuse de particules polymères filamenteuses non réticulées EG216 suit la même procédure (voir exemple 1) que les particules réticulées, mais sans agent de réticulation.

[0078] La composition se fluidifie par cisaillement comme le montre la Figure 1.

10

Exemple 3: Composition aqueuse contenant 5 % en poids de particules polymères filamenteuses non réticulées avec KCl en comparaison de la figure 8 d'US2007213232

[0079] La synthèse de la solution aqueuse de particules polymères filamenteuses non réticulées EG216 suit la même procédure (voir exemple 1) que les particules réticulées, mais sans agent de réticulation.

15

[0080] Des tests rhéologiques sont réalisés tel que décrit précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous :

-- Tableau 2 --

Teneur en KCl (% en poids)	Viscosité à 1 s⁻¹ avec EG216 à 5 % à 20 °C (cPo)	Comparatif : viscosité à 1 s⁻¹ avec EHAC/IPA 4,5 % dans de l'eau à 40 °C (US2007213232) (cPo)
Pas d'ajout, eau du robinet	6 690	< 300
1 %	5 460	6 000
4 %	3 750	22 000
12 %	2 160	-

[0081] La composition avec 5 % en poids d'EG216 est moins sensible à KCl que le mélange EHAC/IPA à 4,5 % en poids. Dans le cas d'EHAC/IPA à 4,5 % en poids, la viscosité commence à diminuer à une dose supérieure à 3 % en poids de KCl.

Exemple 4: Compositions aqueuses contenant 5 % en poids de particules polymères filamenteuses non réticulées avec ou sans CaCl₂ ou avec BaCl₂.

25

[0082] La solution aqueuse de particules polymères filamenteuses non réticulées ECL 13-04 est préparée de la même manière qu'EG 216 précédemment.

[0083] Des tests rhéologiques sont réalisés tel que décrit précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous :

-- Tableau 3 --

Composition	Viscosité (Pa.s) à 0,1 s⁻¹
5 % EG227 dans de l'eau du robinet	12
5 % EG227 + 1 % BaCl ₂ + eau du robinet	20
5 % EG227 + 12 % BaCl ₂ + eau du robinet	19
5 % EG227 + 40 % CaCl ₂ + eau du robinet	13

[0084] Étonnamment, ECL 13-04 permet de maintenir constante ou d'augmenter la viscosité à un taux de cisaillement faible avec des quantités jusqu'à 40 % de sel, en fonction du sel. Cet effet n'est pas enseigné, ni même suggéré par WO 2012/085415 et WO 2012/085473.

Exemple 5 : Composition aqueuse contenant 5 % en poids de particules polymères filamenteuses réticulées avec 4 % de KCl et 15 % d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA)

[0085] EG227 peut être considéré comme un polymère covalent en raison de la réticulation, comme le guar et ses dérivés. Étonnamment, la viscosité d'EG227 augmente avec l'ajout d'un sel, contrairement à ce qui est enseigné dans US2009111716 au regard des polyélectrolytes. Les compositions se fluidifient par cisaillement, la viscosité à taux de cisaillement faible augmente avec 4 % de KCl et est indépendante de la présence de l'antitartre EDTA, comme le montre la Figure 2.

Exemple 6 : Compositions aqueuses contenant 0,3 % en poids de particules polymères filamenteuses réticulées de la composition aqueuse ECLR5-13.06, ou avec KCl, en comparaison d'US2009111716

[0086] Des tests rhéologiques sont réalisés tel que décrit précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4 ci-dessous :

-- Tableau 4 --

Composition	Viscosité (Pa.s) à 0,1 s⁻¹
0,3 %ECLR5-13.06 dans l'eau du robinet	0,11
0,3 %ECLR5-13.06 + 5 % KCl + eau du robinet	0,57
0,3 % guar anionique dans l'eau du robinet (US2009111716, Fig. 8)	0,45
0,3 % guar anionique + 5 % KCl + eau du robinet (US2009111716, Fig. 8)	0,09
0,3 % guar anionique + 2 % BET-O-30 + 5 % KCl + eau du robinet (US2009111716 Fig. 8)	0,35

[0087] Le guar anionique est utile avec l'eau du robinet pour produire un fluide de fracturation hydraulique qui suspend des solides. Mais une fois que ce fluide est rentré en contact avec une eau de formation souterraine salée, il peut perdre sa viscosité en raison de l'augmentation des sels (-75 % si la concentration de KCl est de 5 % en poids dans l'eau) et de la dilution avec l'eau et par conséquent une partie de sa capacité à transporter des agents de soutènement dans les zones présentant une telle teneur en sels. En revanche, et étonnamment, avec ECLR5-13.06, la viscosité est multipliée par 5 avec l'ajout de 5 % de KCl, et le risque de perdre sa capacité à transporter des agents de soutènement est réduit car elle ne dépend que de la dilution du polymère par l'eau. Cette solution est meilleure que l'ajout de BET-O-30 car elle évite la manipulation d'un produit chimique supplémentaire et la viscosité est plus élevée à une dose plus faible.

Exemple 7 : Composition aqueuse contenant 5 % en poids de particules polymères filamenteuses réticulées de la composition aqueuse ECLR5-13.06 et BaCl₂ ou CaCl₂

[0088] Des tests rhéologiques sont réalisés tel que décrit précédemment. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 ci-dessous :

-- Tableau 5 --

Composition dans l'eau du robinet	5 % ECLR5-13.06	5 % ECLR5-13.06 + 1 % CaCl ₂	5 % ECLR5-13.06 + 4 % CaCl ₂	5 % ECLR5-13.06 + 12 % CaCl ₂	5 % ECLR5-13.06 + 40 % CaCl ₂
Viscosité (Pa.s) à 0,1 s ⁻¹	66	160	100	181	100

Composition	5 % ECLR5-13.06	5 % ECLR5-13.06 + 1 % BaCl ₂	5 % ECLR5-13.06 + 4 % BaCl ₂	5 % ECLR5-13.06 + 40 % BaCl ₂
Viscosité (Pa.s) à 0,1 s ⁻¹	66	191	199	634

[0089] Étonnamment, la viscosité avec 5 % d'ECLR5-13.06 et 40 % de CaCl₂ ou BaCl₂ est supérieure à celle dans l'eau du robinet. Elle permet de réaliser une fracturation hydraulique dans des zones présentant des salinités élevées, c'est-à-dire supérieures à 5 % des solides dissous totaux, de manière davantage préférée supérieures à 10 % des solides dissous totaux. Par ailleurs, elle facilite l'utilisation de l'eau de retour qui a souvent une salinité élevée et qui est pompée à la surface après une opération de fracturation. Sa salinité élevée n'est en effet pas néfaste pour une utilisation en tant que nouveau fluide de fracturation hydraulique avec les particules polymères filamenteuses de l'invention. L'eau

de surface est ainsi économisée et remplacée par l'eau de la formation dans le fluide de fracturation hydraulique.

Abréviations :

- AA : acide acrylique
- CRP : polymérisation radicalaire contrôlée
- DMF : diméthylformamide
- DMSO : diméthylsulfoxyde
- EGDMA : diméthacrylate d'éthylène glycol
- MAA : acide méthacrylique
- MABu : méthacrylate de n-butyle
- MET : microscopie électronique en transmission
- P4VP : poly(4-vinylpyridine)
- PEGA : éther acrylate de méthyle de poly(éthylène glycol)
- PNaA : poly(acrylate de sodium)
- RAFT : polymérisation par addition-fragmentation (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer)
- SG1 : N-tert-butyl-N-[1-diéthylphosphono(2,2-diméthylpropyl)]
- S ou Sty : styrène
- SS : sulfonate de styrène sodique
- n : nombre de moles
- trs/min : tours par minute
- $f_{0,sty}$: fraction molaire initiale de styrène dans le mélange de monomères
- $f_{0,ss}$: fraction molaire initiale de sulfonate de sodium dans le mélange de monomères
- $f_{0,DVP}$: fraction molaire initiale de divinylbenzène dans le mélange de monomères
- $f_{0,EGDMA}$: fraction molaire initiale de diméthacrylate d'éthylène glycol dans le mélange de monomères

5

BlocBuilder®-MA est la (N-(2-méthylpropyl)-N-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-O-(2-carboxylprop-2-yl)hydroxylamine, disponible auprès d'Arkema.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant de l'eau, des sels dissous, des particules polymères
5 filamenteuses et des particules solides dans laquelle :
 - les particules polymères filamenteuses sont des fibres cylindriques ayant un diamètre allant de 5 nm à 200 nm inclus, et une longueur allant de 500 nm à 200 µm ; et
 - les particules solides sont des agents de soutènement.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, comprenant également des acides dissous.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans laquelle ladite longueur est supérieure à 1 µm.
- 15 4. Composition selon l'une quelconque des revendication 1 à 3, dans laquelle ladite longueur est supérieure à 5 µm.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle
20 ladite longueur est supérieure ou égale à 10 µm.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les particules polymères filamenteuses sont composées de copolymères séquencés préparés par polymérisation en émulsion radicalaire contrôlée réalisée à partir d'au moins un
25 monomère hydrophobe en présence d'eau et d'un macro-initiateur soluble dans l'eau dérivé d'un nitroxyde, ou synthétisés par polymérisation radicalaire avec transfert réversible par addition-fragmentation réalisée à partir d'au moins un monomère hydrophobe en présence d'eau et d'un agent RAFT macromoléculaire soluble dans l'eau.
- 30 7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle :
 - lesdites particules polymères filamenteuses sont obtenues dans un milieu aqueux pendant la synthèse desdits copolymères séquencés, formés par chauffage du milieu réactionnel à une température de 60 à 120 °C,
 - ledit macro-initiateur est soluble dans l'eau,
 - 35 - le pourcentage de la masse molaire du macro-initiateur soluble dans l'eau dans le copolymère séquencé final est compris entre 10 % et 30 %, et

- le degré de conversion du monomère hydrophobe est d'au moins 50 %,
 - le monomère hydrophobe est choisi parmi les monomères aromatiques de vinyle, et
 - un comonomère réticulant est éventuellement utilisé, le comonomère réticulant étant choisi du groupe comprenant les divinylbenzènes, les trivinylbenzènes, les (méth)acrylates d'allyle, le maléate de diallyle, les (méth)acrylates de polyol, les di(méth)acrylates d'alkylène glycol qui contiennent de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne carbonée, les di(méth)acrylates de 1,4-butanediol, les di(méth)acrylates de 1,6-hexanediol et les N,N'-alkylènebisacrylamides.
8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le monomère hydrophobe est choisi du groupe comprenant le styrène, les styrènes substitués, les acrylates d'alkyle, les acrylates de cycloalkyle, les acrylates d'aryle, les méthacrylates d'alkyle, les méthacrylates de cycloalkyle, les méthacrylates d'aryle et la vinylpyridine.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle les sels comprennent des ions monovalents, des ions bivalents et/ou des ions trivalents.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le pourcentage en poids des particules polymères filamenteuses comparé au poids de la composition sans les solides et les agents de soutènement est compris entre 0,05 % et 20 % et le pourcentage en poids des sels dissous est de 0,1 % de la concentration de saturation en sels.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant également des capteurs d'oxygène, des tampons du pH, des agents mouillants, des agents moussants, des inhibiteurs de corrosion, des démousseurs ou antimousses, des antitartres, des biocides, des agents de réticulation, des agents de rupture de gel, des non-émulsifiants, des additifs de contrôle de perte de fluide et/ou des bulles de gaz injectées.
12. Fluide de fracturation hydraulique contenant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
13. Fluide de détournement contenant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

14. Fluide de conformité contenant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
15. Fluide de contrôle de la perméabilité contenant la composition selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 11.
16. Fluide de placement de filtre à gravier pour le contrôle du sable contenant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 10 17. Fluide de fracturation acide contenant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
18. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 en tant que fluide de fracturation hydraulique.
- 15 19. Utilisation d'une composition aqueuse extraite par un puits à partir d'une formation souterraine pour la préparation d'un fluide selon l'une quelconque des revendications 12 à 17.
- 20 20. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans un procédé de fracturation d'une formation souterraine.

1/1

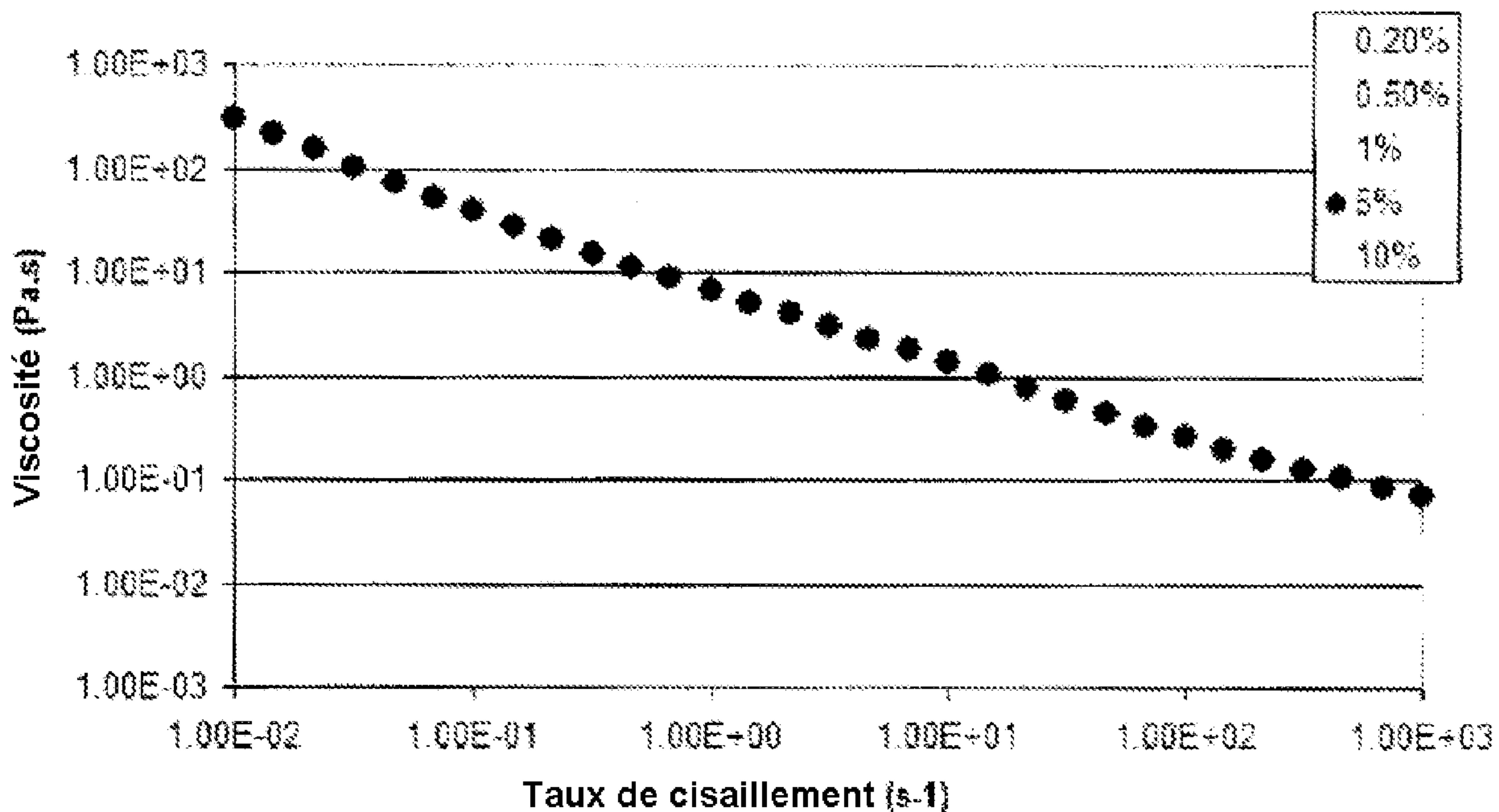


Figure 1

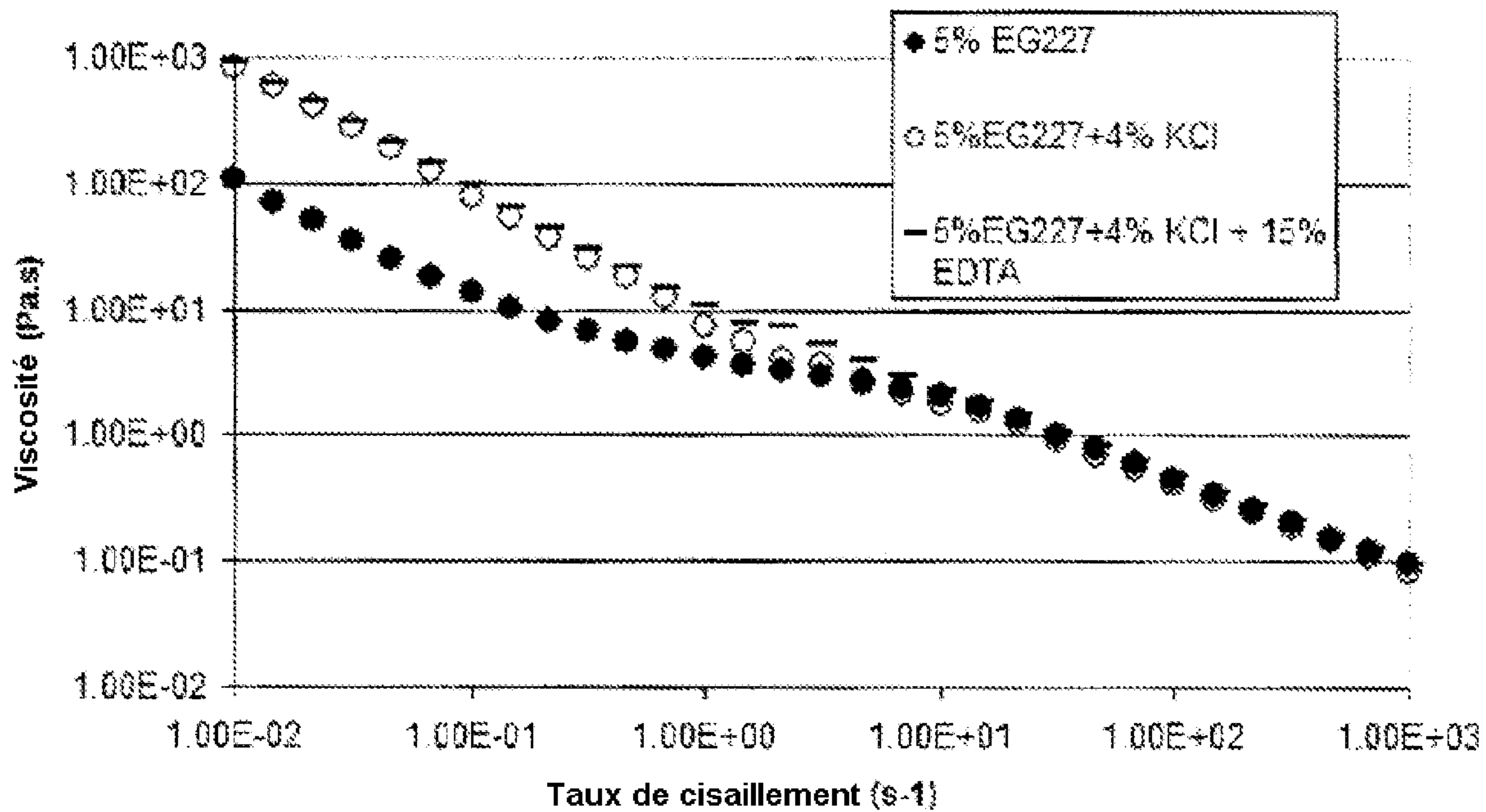


Figure 2

