(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
29 janvier 2015 (29.01.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/011412 A1

(51) Classification internationale des brevets :
*C08F 293/00* (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
*C09K 8/035* (2006.01) *A61K 8/90* (2006.01)
*C09K 8/588* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/051906

(22) Date de dépôt international :
23 juillet 2014 (23.07.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1357360 25 juillet 2013 (25.07.2013) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1** [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **CHARLEUX, Bernadette**; 3 rue André Philip, F-69003 Lyon (FR). **D'AGOSTO, Franck**; 2 rue Charlie Chaplin, F-69100 Villeurbanne (FR). **INOUBLI, Raber**; 23 rue du Syringa, F-64000 Pau (FR). **MAGNET, Stéphanie**; Maison Cabet, F-64370 Morlanne (FR).

(74) Mandataire : **ALBANI, Dalila**; Arkema France, DRD/Département Propriété Industrielle, 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, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée** :

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

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

WO 2015/011412 A1

(54) **Title** : VISCOSIFIER COMPRISING FILAMENTOUS POLYMER PARTICLES

(54) **Titre** : VISCOSIFIANT A BASE DE PARTICULES POLYMERIQUES FILAMENTEUSES

(57) **Abstract** : The invention relates to the use of polymer particles in the form of filaments formed by block copolymers, as viscosifiers or agents that modify the rheology of organic or aqueous solutions. More specifically, the invention relates to the use of said crosslinked filamentous polymer particles for improving the resistance to heat ageing of an organic or aqueous solution.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne l'utilisation de particules polymériques sous forme de filaments constitués de copolymères à blocs, comme viscosifiants ou modificateurs de rhéologie de solutions aqueuses ou organiques. Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation desdites particules polymériques filamenteuses réticulées pour améliorer la résistance au vieillissement thermique d'une solution aqueuse ou organique.

# VISCOSIFIANT A BASE DE PARTICULES POLYMERIQUES FILAMENTEUSES

La présente invention concerne l'utilisation de particules polymériques sous forme de filaments constitués de copolymères à blocs, comme viscosifiants ou modificateurs de rhéologie de solutions aqueuses ou organiques. Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation desdites particules polymériques filamenteuses réticulées pour améliorer la résistance au vieillissement thermique d'une solution aqueuse ou organique.

Il est connu par l'homme de l'art qu'une augmentation de la viscosité d'une solution aqueuse avec de très faibles taux d'additif peut être obtenue par l'utilisation de polymères hydrosolubles de très grande masse molaire et/ou possédant des unités monomérique chargées (notamment par des groupement acide) ou par l'utilisation de biopolymères hydrophiles donnant des structures rigides.

Les polymères hydrosolubles chargés (comme les HPMA ou « high molecular weight polyacrylamide » qui sont des acrylamides copolymérisés avec un monomère ionique) présentent un caractère viscosifiant par l'augmentation importante du rayon de giration de la molécule engendré par les interactions répulsives des charges présentes dans la molécule. La présence de sels ou une variation de pH du milieu peut «écranter » ces charges, supprimer ces interactions et ainsi supprimer l'effet viscosifiant. De plus, ces polymères ont tendance à se dégrader à des températures supérieures à 90°C et ainsi perdre leurs propriétés rhéologiques.

Les biopolymères hydrophiles tels que le scléroglucanne sont des modificateurs de rhéologie très efficaces, mais présentent une sensibilité très importante à la dégradation bactérienne. Ces molécules sont dégradées par certains micro-organismes et perdent ainsi toutes propriétés viscosifiantes et rhéo-fluidifiantes.

D'autres composés polymériques ont été utilisés comme modificateurs de rhéologie, par exemple les polymères hydrophobiquement associatifs (PHA) qui ont un squelette hydrophile et comportent le long des chaînes de faibles quantités de monomères hydrophobes susceptibles de s'associer dans l'eau sous la forme de nanodomaines hydrophobes. Ceux-ci agissent comme des points de réticulation temporaires et confèrent aux PHA un caractère rhéo-fluidifiant marqué.

De nouveaux composés polymériques aptes à modifier la rhéologie des solutions aqueuses ou organiques et qui pallient les inconvénients présentés ci-dessus ont été proposés par la Demanderesse dans les demandes WO 2012/085415 et WO 2012/085473. Ces documents décrivent des structures polymériques filamenteuses aptes à garder leur morphologie après une dilution importante dans l'eau et/ou dans un solvant organique. Ces particules polymériques sous forme de filaments constitués de copolymères à blocs présentent un caractère viscosifiant et rhéofluidifiant en milieu dispersé et ce, à une concentration très faible. De plus, l'effet viscosifiant et rhéofluidifiant desdites particules filamenteuses n'est pas affecté par la présence de sel ou par les variations de pH du milieu et lesdites particules ne sont pas sensibles à la dégradation bactérienne.

Il a maintenant été trouvé qu'une composition comprenant lesdites particules polymériques filamenteuses obtenues en présence d'un agent de réticulation, présente une résistance accrue au vieillissement thermique, ce qui lui permet de garder son comportement rhéologique plus longtemps et dans une plage de températures plus large que les compositions de l'art antérieur, et ce, même à un taux très faible desdites particules.

L'invention a pour objet l'utilisation d'un latex de particules polymériques filamenteuses constituées de copolymères à blocs synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion, pour améliorer la résistance au vieillissement thermique d'une solution aqueuse ou organique. De manière caractéristique, ces particules polymériques sont réticulées et se présentent sous forme de cylindres ayant un ratio longueur/diamètre supérieur à 100. Une composition obtenue par l'ajout d'au moins 100 ppm, de préférence de 500 à 10 000 ppm de ces particules à une solution aqueuse ou organique conservera son caractère viscosifiant plusieurs jours à une température supérieure à 100°C, alors que des compositions à base de particules polymériques filamenteuses non réticulées perdent leur caractère viscosifiant au bout d'un jour à plus de 100°C en raison de la dégradation desdites particules non réticulées.

Selon un mode de réalisation, l'utilisation dudit latex de particules polymériques filamenteuses réticulées à un taux massique de 1% permet de conserver le caractère viscosifiant d'une composition pendant 4 jours à 140°C.

Selon un mode de réalisation, la synthèse desdites particules est effectuée à partir d'au moins un monomère hydrophobe et d'un agent réticulant en présence d'un macroamorceur vivant dérivé d'un nitroxyde, caractérisé en ce que :

- lesdites particules filamenteuses sont obtenues en milieu aqueux directement lors de la synthèse desdits copolymères à blocs effectuée en chauffant le milieu de réaction à une température de 60 à 120°C,
- ledit macroamorceur est hydrosoluble,
- le pourcentage de la masse molaire du macroamorceur hydrosoluble dans le copolymère à blocs final est compris entre 10 et 50%, et en ce que
- le taux de conversion du monomère hydrophobe est d'au moins 50%.

Cette méthode directe de préparation de particules filamenteuses réticulées ne nécessite pas l'emploi de co-solvant organique.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « particules filamenteuses » correspond à des assemblages de macromolécules amphiphiles qui, lorsqu'elles sont en suspension dans l'eau (autrement dit, lorsqu'elles forment une dispersion aqueuse), prennent la forme de filaments (autrement dit, de cylindres pleins et flexibles) dont le cœur est constitué des éléments hydrophobes et la surface des éléments hydrophiles desdites macromolécules. Ces particules filamenteuses sont observables au microscope électronique en transmission (TEM). Les images de microscopie montrent des filaments dont le diamètre est supérieur ou égal à 5 nm et la longueur est supérieure à 500 nm, de préférence supérieure à 1 micron, avantageusement supérieure à 5 microns. Selon un mode de réalisation, la longueur des particules filamenteuses selon l'invention est d'au moins 10 micromètres.

Selon un autre mode de réalisation, la synthèse desdites particules filamenteuses est effectuée par polymérisation radicalaire par transfert réversible par addition fragmentation (RAFT) dans l'eau en présence d'un agent RAFT macromoléculaire (ou macroagent RAFT) hydrophile.

Les compositions visées par la présente invention sont obtenues par l'ajout desdites particules polymériques filamenteuses réticulées à une solution aqueuse ou organique à un taux massique de minimum 100 ppm, de préférence de 500 à 10000 ppm. Lesdites compositions dont la résistance au vieillissement, notamment au vieillissement thermique est améliorée, sont particulièrement adaptées à l'extraction

renforcées d'hydrocarbures. A cet effet, la composition selon l'invention contenant au moins 500 ppm desdites particules et mélangée avec de l'eau ou de la saumure est injectée sous pression dans la roche. D'autres applications de ces compositions visent le domaine cosmétique, celui des peintures et les épaississants.

L'invention et les avantages qu'elle procure seront mieux compris à la lumière de la description détaillée qui va suivre et de la figure 1 annexée qui illustre l'effet du vieillissement thermique sur le comportement rhéologique d'une composition aqueuse comprenant des particules polymériques filamenteuses réticulées en comparaison avec une composition aqueuse comprenant des particules polymériques filamenteuses non réticulées.

L'objet de la présente invention concerne les propriétés rhéologiques (caractère viscosifiant et rhéofluidifiant) en milieu dispersé de particules de copolymères ayant une forme bien spécifique de fibrille allongée. Il a maintenant été trouvé qu'une composition comprenant lesdites particules polymériques filamenteuses réticulées même à de très faibles concentrations, présente une résistance accrue au vieillissement, notamment au vieillissement thermique, ce qui lui permet de garder son comportement rhéologique plus longtemps et dans une plage de températures plus large que les compositions de l'art antérieur.

Le caractère viscosifiant à de très faibles concentrations est apporté par une pseudo-percolation de la structure en milieu dispersé obtenue à des très faibles concentrations. Le caractère rhéofluidiant est obtenu par une pseudo-désenchevetrement obtenu très rapidement (en fonction du gradient de déformation ou de cisaillement) grâce la rigidité et au très grand rapport entre la longueur et le rayon de la structure. De plus, grâce à son caractère gelé, cette structure de copolymère n'est pas sensible à la salinité ou à des variations de pH du milieu aqueux ou organique à viscosifier.

Par « rhéofluidification » on entend la diminution des propriétés rhéologiques (viscosité) sous l'effet d'une augmentation de la contrainte, du cisaillement ou de la déformation appliqués au système étudié.

A cet effet, l'invention a pour objet l'utilisation d'un latex de particules polymériques filamenteuses constituées de copolymères à blocs synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion, pour améliorer la résistance au

vieillissement thermique d'une solution aqueuse ou organique. De manière caractéristique, ces particules polymériques sont réticulées et se présentent sous forme de cylindres ayant un ratio longueur/diamètre supérieur à 100. Par le terme « latex » on comprend ici une phase continue, aqueuse ou organique, dans laquelle sont dispersées les fibres ou particules polymériques filamenteuses constituées de copolymères à blocs.

Selon un mode de réalisation, la synthèse desdites particules est effectuée à partir d'au moins un monomère hydrophobe et d'un agent réticulant en présence d'un macroamorceur vivant dérivé d'un nitroxyde.

De manière caractéristique, lesdites particules filamenteuses réticulées sont obtenues en milieu aqueux de synthèse desdits copolymères à blocs effectuée en chauffant le milieu de réaction à une température de 60 à 120°C, avec un pourcentage de la masse molaire du macroamorceur hydrophile dans le copolymère à blocs final compris entre 10 et 50%, le taux de conversion du monomère hydrophobe et d'agent réticulant étant d'au moins 50%. L'agent réticulant est introduit avantageusement dans le milieu réactionnel à une teneur d'au moins 1% et de préférence entre 5 et 15% en poids par rapport au poids de monomère hydrophobe. Le pH initial du milieu aqueux peut varier entre 5 et 10. Cette méthode directe de préparation de particules filamenteuses réticulées ne nécessite pas l'emploi de co-solvant organique.

Par « macroamorceur vivant » on entend un polymère comprenant au moins une extrémité apte à être réengagée dans une réaction de polymérisation par ajout de monomères à une température et pression appropriées. Avantageusement, ledit macroamorceur est préparé par PRC. Par « macroamorceur hydrosoluble » on entend un polymère soluble dans l'eau comportant à son extrémité une fonction réactive capable de réamorcer une polymérisation radicalaire. Ce macroamorceur est composé majoritairement de monomères hydrophiles, c'est à dire des monomères présentant une ou plusieurs fonctions aptes à établir des liaisons hydrogène avec l'eau. Dans le cas de la polymérisation d'un monomère hydrophobe, on formera un copolymère amphiphile dont le bloc hydrophile sera constitué par le macroamorceur alors que le bloc hydrophobe sera issu de la polymérisation du (des) monomère(s) hydrophobes. Selon une variante de réalisation, ledit macroamorceur hydrosoluble préformé est ajouté au milieu de réaction comprenant au moins un monomère hydrophobe.

Selon une autre variante à l'intérieur du premier mode de réalisation, ledit macroamorceur hydrosoluble est synthétisé dans le milieu de réaction aqueux en une étape préliminaire, sans isolement du macroamorceur formé ni élimination des éventuels monomères hydrophiles résiduels Cette deuxième variante est une polymérisation « one-pot ».

Les monomères hydrophobes peuvent être choisis parmi :

- les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués,
- les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthyl-2 hexyle ou de phényle,
- les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de butyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle, d'éthyl-2 hexyle ou de phényle
- et la vinylpyridine.

Ces monomères hydrophobes sont ajoutés au milieu de réaction, qui comprend majoritairement de l'eau.

L'agent réticulant employé est un comonomère réticulant différent des monomères hydrophobes précités.

Par comonomère réticulant, on entend un monomère qui, de par 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 polymérisables éthyléniques, qui en réagissant, sont susceptibles de créer des ponts entre plusieurs chaînes polymériques.

Ces comonomères réticulants peuvent être susceptibles de réagir avec les monomères hydrophobes insaturés lors de la synthèse desdites particules.

Parmi les comonomères réticulants, on peut citer les divinylbenzènes, les trivinylbenzènes, les (méth)acrylates allyliques, les (méth)acrylates de diallylmaléatepolyol tels que les tri(méth)acrylates de triméthylolpropane, les di(méth)acrylates d'alkylèneglycol qui ont de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne carbonée tels que les di(méth)acrylates d'éthylèneglycol, les di(méth)acrylates de 1,4-butanediol, les di(méth)acrylates de 1,6-hexanediol, les N,N'-alkylène bisacrylamides,

tels que le N,N'-méthylène bisacrylamide. De préférence, on utilisera comme agent réticulant le divinylbenzène ou un diméthacrylate.

La mise en œuvre dudit procédé permet d'obtenir des particules polymériques filamenteuses réticulées dans lesquelles le taux massique de la partie hydrophile composant le copolymère à bloc est inférieur à 25%.

De manière caractéristique, les particules filamenteuses réticulées selon l'invention présentent un pourcentage de la masse molaire du macroamorceur hydrophile dans le copolymère à blocs final compris entre 10 et 50%. De manière préférée, le pourcentage de la masse molaire du macroamorceur hydrosoluble dans le copolymère à blocs final est compris entre 10 et 30%.

Telles qu'observées par TEM, les particules filamenteuses réticulées selon l'invention se présentent sous forme de fibres cylindriques ayant un ratio longueur/diamètre supérieur à 100 ; leur diamètre est constant sur toute leur longueur et est supérieur ou égal à 5 nm, tandis que leur longueur est supérieure à 500 nm, de préférence supérieure à 1 micron, avantageusement supérieure à 5 microns et de manière encore plus préférée elle est supérieure ou égale à 10 micromètres. Les particules filamenteuses selon l'invention voient leurs forme et structure se maintenir en milieu dispersé, indépendamment de leur concentration dans le milieu et/ou des variations de pH ou de salinité de celui-ci.

Selon un deuxième mode de réalisation, la synthèse desdites particules filamenteuses réticulées est effectuée par polymérisation radicalaire par transfert réversible par addition fragmentation (RAFT) dans l'eau en présence d'un agent RAFT macromoléculaire (ou macroagent RAFT) hydrophile.

L'invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

**Exemple 1. Préparation des particules polymériques filamenteuses réticulées selon l'invention (échantillon A)**

Cet exemple illustre la préparation d'un copolymère vivant poly(acide méthacrylique-*co*-styrène sulfonate de sodium), utilisé comme macroamorceur, agent de contrôle et stabilisant, en pied de cuve, pour la synthèse de nanoparticules chevelues sous formes

de micelles filamenteuses réticulées de copolymères à blocs poly(méthacrylate de sodium-*co*-styrène sulfonate de sodium)-*b*-poly(méthacrylate de *n*-butyle-*co*-styrène). Le copolymère amphiphile est synthétisé en une seule étape.

Les conditions de synthèse du macroamorceur peuvent être variées (durée de la polymérisation, teneur en styrène sulfonate de sodium, concentration et pH) pour adapter et faire varier la composition du macroamorceur.

Pour ce faire, un mélange contenant 6,569 g d'acide méthacrylique (0,84 mol.$L_{aq}^{-1}$ ou 0,79 mol.$L^{-1}$), 1,444 g de styrène sulfonate de sodium (6,97 $\times 10^{-2}$ mol.$L_{aq}^{-1}$ ou 6,51 $\times 10^{-2}$ mol.$L^{-1}$ soit $f_{0,SS}$ = 0,076 ; $f_{0,SS} = n_{SS} / (n_{ss} + n_{MAA})$), 0,3594 g de $Na_2CO_3$ (3,75 $\times 10^{-2}$ mol.$L_{aq}^{-1}$ ou 3,50 $\times 10^{-2}$ mol.$L^{-1}$) et 87,1 g d'eau déionisée est dégazé à température ambiante par un bullage d'azote pendant 15 min. En parallèle, 0,3162 g (9,18 $\times 10^{-3}$ mol.$L_{aq}^{-1}$ ou 8,57 $\times 10^{-3}$ mol.$L_{aq}^{-1}$) de l'alcoxyamine BlocBuilder®-MA est solubilisé dans 3,3442 g de soude 0,4M (1,6 équivalent par rapport aux unités acide méthacrylique du BlocBuilder®-MA) et dégazé pendant 5 minutes.

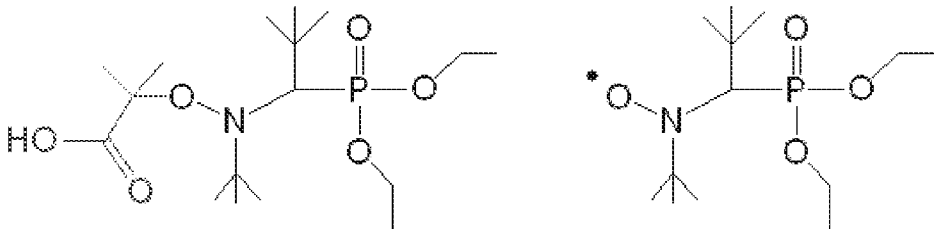



Schéma de l'amorceur BlocBuilder®-MA (a) et du nitroxyde SG1 (b).

La solution de BlocBuilder®-MA est introduite dans le réacteur à température ambiante sous une agitation à 250 rpm. La solution de monomère est ensuit introduite lentement dans le réacteur. Le réacteur est soumis à une pression de 1,1 bar en azote et toujours sous agitation. Le temps t=0 est déclenché lorsque la température atteint 60 °C. La température du milieu réactionnel atteint 65 °C au bout de 15 minutes.

Pendant cette réaction, dans un erlenmeyer sont introduits 18,01 g de méthacrylate de *n*-butyle et 2,01 g de styrène (taux de solide = 24%) et le mélange est dégazé par un bullage d'azote à température ambiante pendant 10 minutes.

Après 15 minutes de synthèse, c'est-à-dire, la synthèse du macroamorceur du type poly(acide méthacrylique-co-styrène sulfonate de sodium)-SG1, le second milieu de réaction contenant les monomères hydrophobes est introduit à pression ambiante puis une pression de 3 bar en azote et une agitation à 250 rpm. Le réacteur est maintenu à 90°C tout le long de la polymérisation.

Au bout de 54 minutes, 2,06 g d'éthylène glycol diméthacrylate ($f_{0,EGDMA}$ = 0,066 mol) ($f_{0,EGDMA} = n_{EGMDA} / \left(n_{EGMDA} + n_{MABu} + n_{Sty}\right)$) (taux de solide = 25%) sont introduits dans le réacteur pour réticuler les fibres après leur formation.

Des prélèvements sont réalisés à intervalles réguliers afin de déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extrait sec).

Le tableau 1 ci-dessous présente les caractéristiques des latex prélevés à partir de la seconde étape de la synthèse des nanoparticules.

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

Tableau 1

Le diamètre des fibres mesuré par Microscopie Electronique à Transmission TEM (logiciel ImageJ) est de 45,3 nm. Ce microscope est de type JEOL 100 Cx II à 100 keV équipé avec une caméra haute résolution CCD camera Keen View de SIS.

**Exemple 2 comparatif : Préparation des particules polymériques filamenteuses non- réticulées (échantillon B)**

Cet exemple illustre la synthèse de particules filamenteuses de copolymères blocs poly(méthacrylate de sodium-*co*-styrène sulfonate de sodium)-*b*-poly(méthacrylate de

méthyle-*co*-styrène) à partir du macroamorceur poly(méthacrylate de sodium-*co*-styrène sulfonate de sodium) préparé comme suit :

Un mélange contenant 75,2 g d'acide méthacrylique (2,0 mol.$L^{-1}$), 17,32 g de styrène sulfonate de sodium (0,18 mol.$L^{-1}$ soit $f_{0,SS}$ = 0,087 et 398 g de DMSO est dégazé à température ambiante par un bullage d'azote. 3,782 g (2,27×10-2 mol.$L^{-1}$) de l'alcoxyamine BlocBuilder®-MA (*N*-(2-methylpropyl)-*N*-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-*O*-(2-carboxylprop-2-yl) hydroxylamine) est ensuite ajouté.

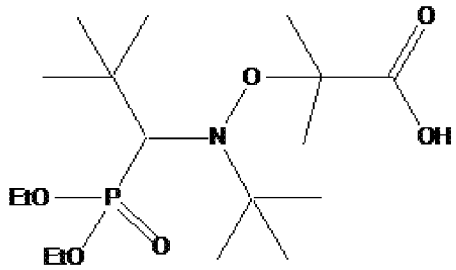



Schéma de l'amorceur BlocBuilder®-MA.

Le dégazage est poursuivi pendant 10 minutes. Le mélange dégazé est introduit dans un tricol de 1L, préchauffé à 75°C, surmonté d'un réfrigérant muni d'un bulleur, d'une entrée d'azote et d'un thermomètre. La polymérisation est réalisée à 76°C et le temps t=0 est déclenché lorsque la température atteint 35°C dans le milieu réactionnel. Le macroamorceur obtenu est le P(MAA-*co*-SS)-$SG_1$. La manipulation est stoppée après 16 minutes de réaction en plongeant le milieu sous agitation dans un erlenmeyer refroidit avec un bain de glace. Le milieu de réaction est ensuite précipité gouttes à gouttes, en deux fois, dans un volume total de 4,5 litres de dichlorométhane refroidit soumis à une vive agitation. Un précipité blanc apparaît dans le milieu. Le milieu est filtré sous fritté de porosité n°4 puis séché pendant 3 jours sous vide.

Des prélèvements sont réalisés au temps initial et final afin de :

- déterminer la cinétique de polymérisation (détermination de la conversion molaire et massique par RMN $^1H$ (DMSO $d_6$, 300 MHz) ;
- suivre l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (Mn) en fonction de la conversion en monomères.

Le tableau 2 ci-dessous présente les caractéristiques du macroamorceur poly(méthacrylate de sodium-*co*-styrène sulfonate de sodium) synthétisé après purification.

| Temps (min) | Conversion (%) | $M_{n,}$ [a] expérimental ($g.mol^{-1}$) | $M_{n,}$ [b] théorique ($g.mol^{-1}$) | $I_p$ | Mn, [c] expérimental ($g.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 10 | 7 200 | 1 300 | 1,5 | 6 350 |

Tableau 2

(a) Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF avec $1g.L^{-1}$ de LiBr, avec une calibration au polyméthacrylate de méthyle, après méthylation des unités acide méthacryliques en unités méthacrylate de méthyle après purification;

(b) Calculée à partir d'unités méthacrylate de méthyle ;

(c) Calculée à partir d'unités acide méthacrylique après purification.

La $M_n$ expérimentale est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF contenant 1g/L de LiBr, avec calibration au polyméthacrylate de méthyle, après méthylation des unités acide méthacryliques en unités méthacrylate de méthyle. Le débit est à 0,8 mL/min avec le toluène comme marqueur de débit. Les échantillons sont préparés à une concentration de 5 mg/mL, sont filtrés sur des filtres de 0,45 µm et sont analysés sur des colonnes Polymer Standards Service Columns (GRAM de 30 - 1 000 Å).

L'indice de polydispersité $I_p$ est calculé à partir d'unités méthacrylates de méthyle.

Dans un second temps, sont introduits dans un ballon monocol de 250 mL 55,7 g d'eau permutée, 2,29 g de macroamorceur macroamorceur poly(méthacrylate de sodium-*co*-styrène sulfonate de sodium) ($4,54\times10^{-3}$ $mol.L^{-1}_{eau}$), 23,7 g de soude 1M (1 équivalent par rapport aux unités acide méthacrylique) et 0,295 g de $Na_2CO_3$ ($3,5 \times 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$). Ce mélange est agité à température ambiante, pendant 15 minutes environ, jusqu'à dissolution complète du macroamorceur, qui est alors sous la forme poly(méthacrylate de sodium-*co*-styrène sulfonate de sodium). 18,2 g de méthacrylate de méthyle et 1,8 g de styrène sont ensuite ajoutés (taux de solide = 19,5%) et le mélange est dégazé par un bullage d'azote à température ambiante pendant 30 minutes.

Le milieu est alors introduit dans un réacteur Parr®, série 5100, muni d'une cuve en verre simple enveloppe de 300 mL d'un diamètre intérieur de 63 mm et d'une hauteur utile de 102 mm. L'agitation est maintenue par un agitateur à entraînement magnétique munie d'une turbine à 250 rpm. La cuve du réacteur est préalablement chauffée.

Le milieu est introduit dans le réacteur chaud sous une pression de 3 bar en azote et le temps t=0 est déclenché à 60°C et est maintenu à 90°C tout le long de la polymérisation. Des prélèvements sont réalisés à intervalles réguliers afin de :

- déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extrait sec) ;
- suivre l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (Mn) avec la conversion en monomères ;
- évaluer les caractéristiques colloïdales du latex (par TEM).

Le tableau 3 ci-dessous présente les caractéristiques des latex prélevés.

| Temps (h) | Conversion (%) | $M_{n,\,exp}$[a] g.mol$^{-1}$ | $M_n$, théo[b] g.mol$^{-1}$ | $I_p$[a] | pH |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,25 | 18 | 23 900 | 17 200 | 1,3 | 7,9 |
| 0,5 | 25,5 | 31 600 | 21 350 | 1,24 | - |
| 0,75 | 43,6 | 42 850 | 31 400 | 1,13 | 7,55 |
| 1 | 52 | 46 700 | 36 000 | 1,13 | - |
| 3,1 | 68 | 53 700 | 44 900 | 1,2 | 6,7 |

Tableau 3

(a) Déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF avec 1g.L$^{-1}$ de LiBr, avec une calibration au polyméthacrylate de méthyle, après méthylation des unités acide méthacryliques en unités méthacrylate de méthyle ;

(b) Calculées à partir d'unités méthacrylate de méthyle.

Le latex obtenu en fin de polymérisation est blanc est très visqueux.

L'aspect des particules est analysé par microscopie électronique à transmission (TEM). Ce microscope est de type JEOL 100 Cx II à 100 keV équipé avec une caméra haute résolution CCD camera Keen View de SIS.

**Exemple 3. Vieillissement thermique d**es latex de particules polymériques filamenteuses réticulées et non réticulées

Des latex à 1% massique de particules polymériques filamenteuses réticulées (échantillon A) et non réticulées (échantillon B) sont soumis à un vieillissement thermique à 140°C en milieu aqueux confiné pendant plusieurs jours. Les propriétés rhéologiques et la structure des particules sont suivies au cours du temps. Les propriétés rhéologiques de ces compositions sont mesurées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée type AtonPaar MCR301. Les mesures d'écoulement (viscosité en fonction de taux de cisaillement) sont réalisées à température ambiante (25°C) avec une géométrie couette ou plan-plan (en fonction de la gamme de viscosité). Les tests de vieillissement thermique sont réalisés dans un réacteur fermé, sous pression afin de conserver l'eau sous étant liquide.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 1 annexée et dans le Tableau 4.

La figure 1 représente la variation de la viscosité (Pa.s à 20°C) en fonction de la vitesse de cisaillement ($s^{-1}$). Les symboles utilisés dans la figure 1 ont les significations suivantes :

Δ échantillon A 1% dans l'eau

□ échantillon A 1% dans l'eau après 2 jours à 140°C

○ échantillon A 1% dans l'eau après 4 jours à 140°C

♦ échantillon B 1% dans l'eau

▲ échantillon B 1% dans l'eau après 1 jour à 140°C

× : eau

| échantillons | Vieillissement thermique | Viscosité des latex (1% de micelles fibrillaires) à 25°C (mPa.s) en fonction du taux de cisaillement | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $0,1s^{-1}$ | $1s^{-1}$ | $10s^{-1}$ | $100s^{-1}$ |
| **échantillon B** | sans | 829 | 171 | 34 | 13 |
| | 1 jour à 140°C | - | - | 2 | 1,8 |
| **échantillon A** | sans | 1130 | 95 | 17 | 7 |
| | 2 jours à 140°C | 1420 | 161 | 32 | 9 |
| | 4 jours à 140°C | 1100 | 55 | 19 | 6 |

Tableau 4

Ces résultats (tableau 4 et figure 1) montrent que l'intégrité structurelle de la fibre réticulée est conservée même après un vieillissement thermique de plusieurs jours en milieu aqueux. Apres 4 jours passés à 140°C, le latex conserve le même comportement rhéologique que le latex initial (viscosité élevée aux faible taux de cisaillement et même évolution des cette viscosité en fonction du taux de cisaillement). Le facteur réticulation est très important puisque dans le cas d'un latex constitué de fibres non réticulés (obtenues selon l'exemple comparatif 2), le vieillissement thermique dégrade la structure fibrillaire du latex et les propriétés rhéologiques (viscosifiantes et rhéofluidifiantes) sont perdues (la viscosité chute de deux ordres de grandeur et devient constante en fonction du taux de cisaillement.

Abréviations :

PRC – polymérisation radicalaire contrôlée

P4VP – poly(4-vinylpyridine)

PNaA – poly(acrylate de sodium)

SG1 –N-tertiobutyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)]

S ou Sty – styrene

SS - styrène sulfonate de sodium

AA – acide acrylique

PEGA – méthyl éther acrylate de poly(ethylene glycol)

TEM – microscopie électronique en transmission

RAFT – polymérisation par addition fragmentation (« Reversible Addition Fragmentation chain Transfer »)

MAA - acide méthacrylique

DMSO – dimethylsulfoxyde

DMF – diméthylformamide

Rpm – rotations par minute

$f_{0,sty}$ - fraction molaire initiale de styrène dans le mélange des monomères

$f_{0,SS}$ - fraction molaire initiale de styrène dans le mélange des monomères

$f_{0,DVP}$ - fraction molaire initiale de divinylbenzène dans le mélange des monomères

BlocBuilder®-MA - (*N*-(2-methylpropyl)-*N*-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-*O*-(2-carboxylprop-2-yl) hydroxylamine

## REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un latex de particules polymériques filamenteuses pour améliorer la résistance au vieillissement thermique d'une solution aqueuse ou organique, caractérisée en ce que lesdites particules sont réticulées, sont constituées de copolymères à blocs synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et se présentent sous forme de cylindres ayant un ratio longueur/diamètre supérieur à 100 et en ce qu'elles sont ajoutées à ladite solution à un taux massique de minimum 100 ppm.

2. Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle lesdites particules sont synthétisées à partir d'au moins un monomère hydrophobe et d'un agent réticulant en présence d'un macroamorceur vivant dérivé d'un nitroxyde, dans les conditions suivantes :
   - lesdites particules filamenteuses réticulées sont obtenues en milieu aqueux lors de la synthèse desdits copolymères à blocs effectuée en chauffant le milieu de réaction à une température de 60 à 120°C,
   - ledit macroamorceur est hydrosoluble,
   - le pourcentage de la masse molaire du macroamorceur hydrosoluble dans le copolymère à blocs final est compris entre 10 et 50%, et en ce que
   - le taux de conversion du monomère hydrophobe est d'au moins 50%.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2 dans laquelle lesdites particules ont une longueur supérieure à 500 nm, de préférence supérieure à 1 micron, avantageusement supérieure à 5 microns.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle le monomère hydrophobe est choisi parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels

que le méthacrylate de méthyle, de butyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle et la vinylpyridine.

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle le pourcentage de la masse molaire du macroamorceur hydrosoluble dans le copolymère à blocs final est compris entre 10 et 30%.

6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle le taux massique de la partie hydrophile composant le copolymère à bloc final est inférieur à 25%.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6 dans ledit comonomère réticulant est choisi parmi les divinylbenzènes, les trivinylbenzènes, les (méth)acrylates allyliques, les (méth)acrylates de diallylmaléatepolyol et les di(méth)acrylates d'alkylèneglycol qui ont de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne carbonée.

8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes dans laquelle l'agent réticulant est introduit dans le milieu réactionnel à une teneur d'au moins 1% et de préférence entre 5 et 15% en poids par rapport au poids de monomère hydrophobe.

9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes dans laquelle ladite composition viscosifiante est obtenue par l'ajout desdites particules polymériques filamenteuses à une solution aqueuse ou organique à un taux massique de 500 à 10000 ppm.

10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle ladite composition viscosifiante, contenant au moins 500 ppm desdites particules et mélangée avec de l'eau ou de la saumure est injectée sous pression dans la roche afin d'y extraire des hydrocarbures.

11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle ladite composition viscosifiante est une composition épaississante.

12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle ladite composition viscosifiante est une composition destinée à la préparation de peintures.

13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle ladite composition viscosifiante est une composition cosmétique.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/051906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F293/00 C09K8/035 C09K8/588 C09D7/12 A61K8/90
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C09K C09D A61K

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. |
|---|---|---|
| A | WO 2012/085473 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PARIS CURIE [FR]) 28 June 2012 (2012-06-28) cited in the application claims; examples<br>----- | 1-13 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 24 October 2014 | 17/11/2014 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Degrendel, Magali |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2014/051906

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| WO 2012085473 A1 | 28-06-2012 | CN 103403048 A | 20-11-2013 |
| | | EP 2655454 A1 | 30-10-2013 |
| | | FR 2969665 A1 | 29-06-2012 |
| | | US 2014039067 A1 | 06-02-2014 |
| | | WO 2012085473 A1 | 28-06-2012 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2014/051906

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F293/00 C09K8/035 C09K8/588 C09D7/12 A61K8/90
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08F C09K C09D A61K

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 |
|---|---|---|
| A | WO 2012/085473 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV PARIS CURIE [FR]) 28 juin 2012 (2012-06-28) cité dans la demande revendications; exemples<br>----- | 1-13 |

☐ 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 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
|---|---|
| 24 octobre 2014 | 17/11/2014 |

| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé |
|---|---|
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Degrendel, Magali |



Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

**Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets**

**Demande internationale n°**
PCT/FR2014/051906

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|---|---|
| WO 2012085473 A1 | 28-06-2012 | CN 103403048 A | 20-11-2013 |
| | | EP 2655454 A1 | 30-10-2013 |
| | | FR 2969665 A1 | 29-06-2012 |
| | | US 2014039067 A1 | 06-02-2014 |
| | | WO 2012085473 A1 | 28-06-2012 |