



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2016/04/06  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/10/13  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2017/09/21  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2016/057544  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/162386  
(30) Priorité/Priority: 2015/04/07 (FR15 00700)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09K 8/035* (2006.01),  
*C04B 24/26* (2006.01), *C04B 28/02* (2006.01),  
*C09K 8/487* (2006.01), *C09K 8/508* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:  
RHODIA OPERATIONS, FR

(72) Inventeurs/Inventors:  
CADIX, ARNAUD, FR;  
WILSON, JAMES DAVID, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : POLYMERES SEQUENCES POUR LE CONTROLE DU FILTRAT ET DE LA RHEOLOGIE  
(54) Title: SEQUENCED POLYMERS FOR MONITORING THE FILTRATE AND THE RHEOLOGY

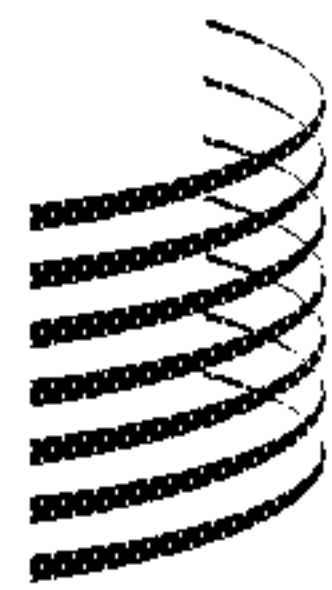
(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne l'utilisation d'un polymère séquencé comme agent de contrôle du filtrat et de la rhéologie dans un fluide injecté sous pression dans une roche pétrolière, où : le fluide comprend des particules solides et/ou est mis en contact avec des particules solides au sein de la roche pétrolière suite à son injection, le polymère comprend : - un premier bloc qui s'adsorbe sur au moins une partie des particules; et - un deuxième bloc, de composition distincte de celle du premier, et de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10 000 g/mol, par exemple supérieure à 100 000 g/mol, et soluble dans le fluide.



(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  
13 octobre 2016 (13.10.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/162386 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

**C09K 8/035** (2006.01) **C09K 8/487** (2006.01)  
**C04B 24/26** (2006.01) **C09K 8/508** (2006.01)  
**C04B 28/02** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2016/057544

(22) Date de dépôt international :

6 avril 2016 (06.04.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

15 00700 7 avril 2015 (07.04.2015) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 25 rue de Clichy, 75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs : CADIX, Arnaud; 10 Villa St Ange, 75017 Paris (FR). WILSON, James, David; 19 Route de Lamorlaye, 60580 Coye La Foret (FR).

(74) Mandataires : CORDIER, Pascal et al.; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, 93306 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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).

Publiée :

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

(54) Title : SEQUENCED POLYMERS FOR MONITORING THE FILTRATE AND THE RHEOLOGY

(54) Titre : POLYMÈRES SÉQUENCÉS POUR LE CONTRÔLE DU FILTRAT ET DE LA RHÉOLOGIE

(57) Abstract : The present invention relates to the use of a sequenced polymer as an agent for monitoring the filtrate and the rheology of a fluid injected under pressure into an oil rock, wherein the fluid comprises solid particles and/or is brought into contact with solid particles within the oil rock after being injected, the polymer comprising: a first block which is adsorbed onto at least some of the particles; and a second block having a composition other than that of the first block and a mean molecular weight of more than 10,000 g/mol, for example more than 100,000 g/mol, and which is soluble in the fluid.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un polymère séquencé comme agent de contrôle du filtrat et de la rhéologie dans un fluide injecté sous pression dans une roche pétrolière, où : le fluide comprend des particules solides et/ou est mis en contact avec des particules solides au sein de la roche pétrolière suite à son injection, le polymère comprend : - un premier bloc qui s'adsorbe sur au moins une partie des particules; et - un deuxième bloc, de composition distincte de celle du premier, et de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10 000 g/mol, par exemple supérieure à 100 000 g/mol, et soluble dans le fluide.



WO 2016/162386 A1

## Polymères séquencés pour le contrôle du filtrat et de la rhéologie

La présente invention a trait au domaine de l'extraction pétrolière. Plus précisément, elle concerne des agents assurant un effet de contrôle du filtrat dans des fluides injectés sous pression dans des formations souterraines.

5 Dans le domaine de l'extraction pétrolière, de nombreuses étapes sont conduites en injectant des fluides sous pression au sein de formations souterraines. Dans la présente description, la notion de « *formation souterraine* » s'entend dans son acception la plus large et inclut aussi bien une roche contenant des hydrocarbures, notamment du pétrole, que les différentes couches de roche traversées pour accéder à cette roche  
10 pétrolifère et assurer l'extraction des hydrocarbures. Au sens de la présente description, la notion de « *roche* » est utilisée pour désigner tout type de matériau constitutif d'une formation souterraine solide, que le matériau la constituant soit, ou non, une roche à proprement parler. Ainsi, en particulier, l'expression « roche pétrolifère » est employée ici comme synonyme de « *réservoir pétrolifère* » et désigne toute formation souterraine  
15 contenant des hydrocarbures, notamment du pétrole, quelle que soit la nature du matériau contenant ces hydrocarbures (roche ou sable par exemple).

Parmi les fluides injectés sous pression dans des formations souterraines, on peut notamment citer les différents fluides de complétion et reconditionnement des puits, notamment les fluides de forage, qu'ils soient utilisés pour accéder à la roche pétrolière  
20 ou bien pour forer le réservoir lui-même (« *drill in* ») ou bien les fluides de fracturation, ou bien encore les fluides de complétion, les fluides de contrôle ou de reconditionnement (« *workover fluids* ») ou les fluides d'annulaire ou fluides de « *packer* ».

Un cas spécifique est celui des coulis de ciment pétrolier, qui sont employés pour la cimentation de l'annulaire des puits pétroliers selon une méthode bien connue en soi,  
25 décrite par exemple dans *Le Forage* par J.P Nguyen (Editions Technip 1993). Ces coulis de ciment pétroliers sont injectés sous pression dans l'intérieur d'un tubage métallique (cuvelage) introduit dans le trou de forage des puits de pétrole puis remontent, sous l'effet de la pression par l'espace dit « annulaire » (« *annulus* » en anglais) situé entre le cuvelage et le trou de forage puis prennent et durcissent dans cet annulaire, assurant  
30 ainsi la stabilité du puits en cours de forage.

Au sein d'un puits d'extraction pétrolière, la mise en contact du fluide sous pression et de la formation souterraine (qui présente le plus souvent une porosité plus ou

moins élevée, voire des fissures) induit un effet dit de « *perte de fluide* » dit également de « *filtrat* » (phénomène désigné par le terme de « *fluid loss* » en anglais) : le liquide présent dans le fluide a tendance à pénétrer dans la roche constitutive de la formation souterraine, ce qui peut endommager le puits, voire nuire à son intégrité. Lorsque ces fluides employés sous pression contiennent des composés insolubles (ce qui est très souvent le cas, notamment pour les coulis de ciment pétrolier ou bien les fluides de forages ou de fracturation comprenant des polymères), l'effet de perte de fluide induit en parallèle une concentration du fluide, ce qui peut conduire à une augmentation de viscosité affectant la mobilité du fluide.

Dans le cas particulier d'un coulis de ciment, la perte de fluide peut en outre induire une prise trop rapide du ciment, avant que l'espace de l'annulaire soit cimenté, ce qui peut, entre autres, fragiliser la structure du puits et nuire à son étanchéité.

Pour plus de détails concernant l'effet de perte de fluide et ses effets en cimentation, on pourra notamment se reporter à *Well Cementing*, E.B. Nelson (Elsevier, 1990).

En vue d'inhiber le phénomène de perte de fluide, il a été décrit un certain nombre d'additifs qui permettent de limiter (voir d'empêcher totalement dans certains cas) la fuite du liquide présent dans le fluide vers la roche avec laquelle il entre en contact. Ces additifs, dits « *agents de contrôle du filtrat* » (ou « *fluid loss control agents* » en anglais) permettent en général d'obtenir, en parallèle, un effet de contrôle de la migration de gaz, à savoir une isolation du fluide vis-à-vis des gaz contenus dans la roche (gaz dont il convient d'éviter qu'ils ne pénètrent le fluide notamment dans le cas de coulis de ciment, ces gaz ayant tendance à fragiliser le ciment en cours de prise.

Divers agents de contrôle du filtrat du type précité ont été proposés, qui incluent notamment des dérivés cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, par exemple) ou bien encore des copolymères à base d'AMPS comme ceux décrits par exemple dans US 4,632,186 ou US 4,515,635. Ces additifs ne sont pas toujours pleinement adaptés pour assurer, en pratique, une limitation efficace de la perte de fluide. En particulier, et c'est notamment le cas dans le domaine des coulis de ciment pétrolier, la présence d'autres additifs peut inhiber l'effet des agents employés pour assurer le contrôle du filtrat. En particulier, en présence de certains agents dispersants ou agents retardateurs de prise, les agents de contrôle du filtrat précités voient en général leurs propriétés se dégrader.

Un but de la présente invention est de fournir de nouveaux agents de contrôle du filtrat pour des fluides injectés sous pression dans des formations souterraines, qui soient bien adaptés en pratique et qui permettent en outre de moduler d'autres propriétés des fluides et notamment leur rhéologie tout en contrôlant le filtrat.

5           A cet effet, la présente invention propose d'utiliser des copolymères particuliers, qui s'avèrent à la fois propres à assurer un effet de contrôle du filtrat lorsqu'ils sont employés avec des particules, avec lesquelles ils s'associent, ces particules pouvant être des particules présentes au sein de la formation souterraine ; et/ou des particules de ciment dans le cas d'un fluide employé en cimentation ; et/ou des particules injectées au  
10       sein de formations souterraines avec les copolymères et qui présente une grande modularité, permettant notamment une adaptation de leur masse pour obtenir des modifications des propriétés de rhéologie des fluides où ils sont mis en œuvre.

Plus précisément, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation, à titre d'agent de contrôle du filtrat et de rhéologie dans un fluide (F) injecté  
15       sous pression dans une formation souterraine

où ledit fluide (F) comprend des particules solides (p) et/ou est mis en contact avec des particules solides (p) au sein de la formation souterraine suite à son injection,

d'un polymère séquencé (P) comprenant au moins :

- 20       - un premier bloc (A), dit aussi ci-après « bloc court », de masse moléculaire moyenne en poids typiquement inférieure à 30 000 g/mol, qui s'adsorbe, de préférence irréversiblement, sur au moins une partie des particules (p); et
- un deuxième bloc (B), dit aussi ci-après « bloc long », de composition distincte de celle dudit premier bloc et de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10 000 g/mol, et soluble dans le fluide (F).

25       Le polymère spécifique employé dans le cadre de la présente invention, de par la présence des deux blocs spécifiques (A) et (B) s'avère fournir un effet de contrôle du fluide particulièrement efficace : la présence du bloc (A) assure un ancrage du polymère sur les particules, et la présence du bloc long (B), de taille élevée et soluble, assure schématiquement un effet d'augmentation locale de la viscosité du fluide (F) autour des  
30       particules.

On obtient ainsi, à la surface des particules (p), la formation d'une couche polymère à base des blocs longs (B) ancrés sur les particules à l'aide des blocs (A),

l'association particules/polymères ainsi réalisée permettent de réduire très fortement les perméabilités de gâteaux de filtration ce qui permet de limiter, voire de bloquer totalement, le phénomène de filtration.

Il est à noter que l'emploi de polymères à base de blocs longs (B) uniquement  
5 n'assurerait pas un contrôle du filtrat selon l'invention, qui nécessite un ancrage des blocs longs (B) sur les particules (p) *via* les blocs courts (A).

Notamment pour que cet ancrage soit le plus efficace possible, il est préférable que l'interaction entre le bloc court (A) et les particules (p) soit la plus forte possible et, avantageusement, que cette interaction soit irréversible. De préférence, le bloc court (A)  
10 d'un polymère (P) utile selon l'invention comporte :

- au moins un groupement chimique formant au moins une liaison de type ionique, covalente ou iono-covalente entre polymère et particule ;

et/ou

- plusieurs groupements chimiques formant chacun au moins une liaison  
15 hydrogène et/ou de Van der Waals entre polymère et particule, l'ensemble de ces liaisons formant ensemble une liaison globale de force au moins dans la gamme de celle d'une liaison de type ionique, covalente, iono-covalente.

Les interactions fortes entre particules et polymères permettent en outre, au  
20 besoin, d'employer le polymère (P) en présence d'additifs qui, habituellement, nuisent à l'efficacité des agents de contrôle du filtrat. En particulier, les polymères (P) tels qu'employés selon l'invention peuvent être mis en œuvre dans la plupart des formulations de fluides destinés à être injectés dans des roches pétrolières, notamment des coulis de ciment pétrolier comprenant des additifs de type dispersants ou agents retardateur de  
25 prise aussi bien que dans des fluides de forage et de fracturation.

Selon une première variante de l'invention, le fluide (F) injecté comprend le polymère (P) mais ne comprend pas de particules solides (p), et il rencontre lesdites  
30 particules (p) au sein de la formation souterraine suite à son injection. L'association entre particules et polymères se fait alors *in situ*. Un tel fluide peut par exemple être injecté lors d'une opération de forage, et les déblais de roche formés lors du forage assurent alors le rôle des particules (p) *in situ*.

Selon une variante alternative, le fluide (F) injecté comporte avant l'injection au moins une partie, et en général la totalité, des particules (p) associées au polymère (P), étant entendu qu'il peut éventuellement rencontrer d'autres particules (p) au sein de la formation souterraine.

5 Deux modes sont notamment envisageables dans ce cadre :

- mode 1 : le polymère (P) et les particules (p) sont mélangés lors de la formulation du fluide (F), sur le lieu de l'exploitation ou en amont, typiquement en additionnant les particules (p), à l'état sec ou éventuellement à l'état dispersé, à une composition comprenant le polymère (P) en solution. Selon cette variante, le fluide  
10 (F) peut par exemple être un coulis de ciment pétrolier, que l'on prépare en ajoutant de la poudre de ciment à titre de particules (p) dans une composition aqueuse comprenant le polymère (P) en solution.
- mode 2 : le fluide (F) est fabriqué, avantageusement sur le lieu de l'exploitation, à partir d'une composition (pré-mélange) préparée en amont (désignée ci-après par  
15 le terme de « *blend* ») comprenant le polymère (P) et au moins une partie des particules (p), en général au sein d'un liquide dispersant. Pour former le fluide (F), ce *blend* est mélangé aux autres constituants du fluide (F).

Dans le cadre de ces modes 1 et 2, le polymère (P) présente accessoirement l'avantage non négligeable d'améliorer la dispersibilité et la mise en suspension des particules (p).

20 Dans certains modes de réalisation, les polymères (P) associés aux particules (p) peuvent être employés principalement en tant qu'agent dispersant et stabilisant de la dispersion des particules (p), en assurant dans le même temps un effet d'agent de contrôle du filtrat.

De façon plus générale, les inventeurs ont mis en évidence que les polymères (P) utiles selon l'invention sont propres à fournir un effet de rhéologie en plus de l'effet de contrôle  
25 du filtrat. Il est notamment possible, sans affecter l'effet de contrôle de filtrat, d'obtenir soit une fluidification du fluide où sont introduits les polymères (P), soit l'obtention d'un seuil de viscosité permettant d'éviter la sédimentation des particules contenues dans le fluide.

Plus précisément, les inventeurs ont mis en évidence que :

- lorsque le polymère (P) présente une haute masse, typiquement une masse moyenne  
30 en poids supérieure à 500 000 g/mol , il assure, en plus de son rôle de contrôle du filtrat, un effet de maintien des particules en suspension. L'utilisation des polymères ayant une

masse moyenne en poids supérieures à 500 000 g/mol pour réduire, voire inhiber, la sédimentation des particules solides (p) tout en assurant un effet de contrôle du filtrat constitue un objet particulier de la présente invention.

▪ lorsque le polymère (P) présente une faible masse, typiquement une masse moyenne en poids inférieure à 200 000 g/mol, il assure, en plus de son rôle de contrôle du filtrat, un effet d'abaissement de la viscosité du fluide où il est introduit. L'utilisation des polymères ayant une masse moyenne en poids inférieure à 200 000 g/mol pour réduire la viscosité tout en assurant néanmoins un effet de contrôle du filtrat constitue encore un objet particulier de la présente invention.

Par ailleurs, les inventeurs ont mis en évidence un autre avantage des polymères (P), toujours lié à leur grande flexibilité. Il s'avère que ces polymères autorisent la mise en œuvre conjointe de nombreux adjuvants dont l'emploi est généralement difficile voire impossible lorsqu'on emploie des agents de contrôle du filtrat de type usuel. Parmi les adjuvants que les polymères (P) autorisent ainsi à mettre en œuvre, on peut notamment citer :

▪ à titre d'accélérateurs : sels inorganiques en particulier les chlorures NaCl ou CaCl<sub>2</sub> par exemple

▪ à titre de retardateurs : lignosulfonates de sodium ou de calcium, acides hydrocarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide glucoheptonique, acide gluconique, les composés saccharidiques tels que le glucose, le sucrose, le raffinose, les dérivés cellulosiques tels que les carboxyméthyl cellulose ou le carboxyhydroxyéthyl cellulose, les organophosphonates tels que les dérivés de l'acide methyl phosphonique, les retardateurs inorganiques tels que les sels d'acide borique, phosphorique ou hydrofluorique ou les oxydes de zinc.

▪ à titre de dispersants : lignosulfonate, polymélaamine sulfonate, polynaphtalene sulfonate, polystyrenesulfonate ou des polycarboxylates et les polycarboxylate comprenant des groupes latéraux polyoxyde d'éthylène.

▪ à titre d'« Extenders » : Minéraux tels que les argiles, les silicates de sodium, les pozzolans ou les diatomaceous earth ou les cendres volantes, des silices, perlites ou gilsonites

- à titre d'alourdissants : particules d'ilménite, d'hématite, de barite ou de tétraoxyde de manganèse

Sans vouloir être lié à une théorie particulière, il semble que cette possibilité d'employer des adjuvants habituellement interdite ou au-delà des taux habituellement recommandés  
5 est, au moins en partie, liée à la présence du bloc A des polymères.

Différents avantages et modes de réalisation particuliers de l'invention vont maintenant être décrits plus en détails.

***Le fluide (F) et le bloc long (B)***

Par « *fluide* », on entend, au sens de la description tout milieu, homogène ou non, comprenant un vecteur liquide ou visqueux transportant éventuellement une phase dispersée, liquide ou gélifiée, et/ou des particules solides, ledit milieu étant globalement  
5 pompable au moyen des dispositifs d'injection sous pression utilisés dans l'application considérée.

Par « *vecteur liquide ou visqueux* » du fluide (F), on entend le fluide lui-même ; ou bien le solvant dans le cas où le fluide comprend des composés dissous et/ou la phase continue dans le cas où le fluide contient des éléments dispersés (gouttelettes de phase  
10 dispersée liquide ou gélifiée, particules solides...).

La nature du fluide (F) et du bloc long (B) des polymères (P) utilisés selon la présente invention peut varier en une assez large mesure, sous réserve de la compatibilité du vecteur liquide ou visqueux du fluide (F) et du bloc long (B). En particulier, on emploie un bloc long (B) de nature hydrophile lorsque le vecteur liquide ou  
15 visqueux présent dans le fluide (F) est de nature hydrophile ; inversement, lorsque le vecteur liquide ou visqueux du fluide (F) est hydrophobe, on emploie un bloc long (B) de nature hydrophobe.

Le bloc long (B) des polymères utiles selon l'invention est spécifiquement soluble dans le fluide (F). On entend par là que le bloc long (B) pris isolément peut être dissous  
20 dans le vecteur liquide ou visqueux du fluide (F). De préférence, le bloc long (B) est soluble à 25°C et à 1% en masse dans le vecteur liquide ou visqueux du fluide (F). La notion de « solubilité à 25°C » implique uniquement qu'on peut obtenir une solution plus ou moins visqueuse, voire gélifiée qui, à 25°C, ne conduit pas à une précipitation. Cette notion n'exclut pas que la mise en solution du bloc (B) puisse impliquer un chauffage  
25 préalable à plus de 25°C pour obtenir cette solution. En d'autres termes, la notion de « solubilité à 25°C » implique la possibilité de former une solution qui ne précipite pas à 25°C, et non pas la possibilité de former à 25°C une solution qui ne précipite pas.

Par ailleurs, il est préférable que le bloc long (B) développe le moins possible d'interactions, voire pas du tout d'interactions, avec les particules (p). Il est par ailleurs  
30 préférable que le bloc long (B) des polymères (P) utiles selon l'invention développe moins d'interactions avec les particules que le bloc court (A).

En tout état de cause, le bloc (A) et le bloc (B) ont des compositions distinctes. On entend par là que:

- les blocs (A) et (B) comprennent des unités monomères distinctes ;

ou

- 5
- au moins certains des monomères présents sur le bloc (A) ne sont pas présents sur le bloc (B); et/ou au moins certains des monomères présents sur le bloc (B) ne sont pas présents sur le bloc (A)

ou

- 10
- le bloc (A) et le bloc (B) comprennent les mêmes unités monomères, mais dans des proportions distinctes.

Selon un mode de réalisation bien adapté, le fluide (F) est un fluide aqueux. Par « aqueux », on entend ici que le fluide comprend à titre de vecteur liquide ou visqueux de l'eau, soit à titre d'unique constituant du vecteur liquide ou visqueux, soit en association avec d'autres solvants hydrosolubles.

- 15
- En cas de présence de solvants autres que l'eau dans le vecteur liquide ou visqueux du fluide (F), l'eau reste avantageusement le solvant majoritaire au sein du vecteur liquide ou visqueux, présent avantageusement à raison d'au moins 50% en masse, voire d'au moins 75% en masse par rapport à la masse totale des solvants dans le vecteur liquide ou visqueux.

- 20
- Lorsque le fluide (F) est un fluide aqueux, le bloc (B) est avantageusement un bloc de nature hydrophile. Par « *bloc de nature hydrophile* », on entend ici un bloc polymère qui, à l'état isolé, est soluble dans l'eau pure à raison de 1% en masse à 25°C (la mise en solution pouvant éventuellement impliquer un chauffage), en formant une solution plus ou moins visqueuse, voire gélifiée, mais sans formation de précipité à 25°C.

- 25
- Avantageusement, le bloc (B) de nature hydrophile employé lorsque le fluide (F) est un fluide aqueux est constitué au moins majoritairement par des unités monomères choisies dans le groupe consistant en les unités monomères U1 à U5 définies ci-après, et les mélanges de ces unités monomères :

- **unités monomères U1** : unités monomères comprenant un groupement fonctionnel acrylamide, notamment diméthylacrylamide (DMA) ou bien encore (méth)acrylamide, morpholine N–oxide acrylamide, diacétone acrylamide ; le bloc (B) comprend avantageusement des unités monomères de ce type
- 5 - **unités monomères U2** : unités monomères comprenant un groupement fonctionnel acide sulfonique ou sulfonate, incluant notamment les unités (méth)acrylate de 3-sulfopropyle, acide 2-propène-1-sulfonique, 1-allyloxy-2-hydroxypropyle sulfonate de sodium (COPS1), notamment acide 2-acrylamido-2-méthyle propane sulfonique (AMPS), sulfonate de (méth)allyle, vinyle sulfonate de sodium, sodium styrène sulfonate, 3-sulfopropyldiméthyl-3-méthacrylamidopropylammonium, N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-N,N-diméthyl-N-(3-sulfopropyl)ammoniumbétaine, N-(2-1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumbétaine.
- 10 - **unités monomères U3** : unités monomères neutres incluant entre autres :
  - 15 les esters d'acides mono- ou di- carboxyliques [alpha],[beta]-éthyléniquement insaturés avec des alcanediols en C2-C30 ou des polyéthylèneglycol, par exemple les 2-hydroxyéthylacrylate, 2-hydroxyéthylméthacrylate, 2-hydroxyéthyléthacrylate, 2-hydroxypropylacrylate, 2-hydroxypropylméthacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropylméthacrylate, 3-hydroxybutylacrylate, 3-hydroxybutylméthacrylate, 4-hydroxybutylacrylate, 4-hydroxybutylméthacrylate, 6-hydroxyhexylacrylate, 6-hydroxyhexylméthacrylate, 3-hydroxy-2-éthylhexyl acrylate, 3-hydroxy-2-éthylhexylméthacrylate, N-(hydroxyméthyl)acrylamide, N-(2-hydroxypropyl)méthacrylamide, N-hydroxyéthylacrylamide, N-[tris(hydroxyméthyl)méthacrylamide, 4-acryloylmorpholine, 2-N-morpholinoéthyle méthacrylate, méth(acrylate) de polyéthylèneglycol, (méth)acrylate de diéthylène glycol, éthylène glycol méthyl éther (méth)acrylate, acrylate de 2-hydroxyéthyle, acrylate d'hydroxypropyle, acrylate de poly(propylène glycol), acrylate de 2-chloroéthyle,
  - 20
  - 25
  - 30 les acrylate de tétrahydrofurfuryle, vinyl acétamide, vinyl pyrrolidone, N-vinyl pipéridone, N-vinyl caprolactam, N-vinyl-5-méthyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-5-éthyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-6-méthyl-2-pipéridone, N-vinyl-6-éthyl-2-pipéridone, N-vinyl-7-méthyl-2-caprolactam, N-vinyl-7-éthyl-2-caprolactame.

- **unités monomères U4** : unités monomères porteuses de groupements ammonium, notamment des esters d'acides mono- ou di- carboxyliques [alpha],[beta]-éthyléniquement insaturés avec des aminoalcools, comme les N,N-diméthylaminométhyl(méth)acrylate, N,N-diméthylaminoéthyl(méth)acrylate, N,N-diéthylaminoethyl acrylate, N,N-diméthylaminopropyl(méth)acrylate, N,N-diéthylaminopropyl(méth)acrylate et N,N-diméthylaminocyclohexyl(méth)acrylate ;

amides d'acides mono- ou di- carboxyliques [alpha],[beta]-éthyléniquement insaturés avec des diamines ayant au moins un groupe amine primaire ou secondaire, tels que les N-[2-(diméthylamino)ethyl]acrylamide, N[2-(diméthylamino)ethyl]methacrylamide, N-[3-(diméthylamino)propyl]acrylamide, N-[3-(diméthylamino)propyl]methacrylamide, N-[4-(diméthylamino)butyl]acrylamide, N-[4-(diméthylamino)butyl]méthacrylamide, N-[2-(diéthylamino)ethyl]acrylamide, N-[4-(diméthylamino)cyclohexyl]acrylamide, N-[4-(diméthylamino)cyclohexyl]méthacrylamide

N,N-diallylamines et N,N-diallyl-N-alkylamines incluant notamment les 3-sulfopropyldiméthyl-3-méthacrylamidopropylammonium, N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-N,N-diméthyl-N-(3-sulfopropyl)ammoniumbétaine, N-(2-1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumbétaine, et N-(2-1-(3-sulfopropyl)-4-vinylpyridiniumbétaine

- **unités monomères U5** : unités monomères acrylate, porteuses de groupement COOH ou COO-, incluant notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide éthacrylique, l'acide [alpha]-chloro-acrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, l'acide glutaconique, l'acide aconitique, l'acide fumarique ; les monoesters d'acide dicarboxylique monoéthyléniquement insaturés en C4-C10 et de préférence en C4 à C6, comme le maléate de monométhyle. Selon un mode de réalisation possible, le bloc (B) de nature hydrophile employé lorsque le fluide (F) est un fluide aqueux est constitué essentiellement, voire exclusivement, par des unités monomères du type précités,

où, dans les unités précitées, les groupes acides peuvent être en tout ou partie sous la forme d'acide libre et/ou sous forme de sel par exemple de potassium, sodium ou ammonium (forme neutralisée).

Au sens où elle est employée dans la présente description, l'expression « *polymère ou bloc polymère constitué au moins majoritairement par des unités monomères 'x'* » désigne un (bloc) homopolymère ou copolymère résultant de la polymérisation d'un mélange de monomères incluant des monomères x, ce (bloc) homopolymère ou copolymère comprenant moins de 25% en mole, de préférence moins de 15% et encore plus avantageusement moins de 10% en mole d'unités monomères autres que les unités 'x'.

L'expression « *polymère ou bloc polymère constitué essentiellement par des unités monomères 'x'* » désigne quant à elle, au sens de la présente description, un (bloc) homopolymère ou copolymère constitué au moins majoritairement par des unités monomères 'x' du type précité, comprenant plus spécifiquement moins de 5% en mole, de préférence moins de 2% et encore plus avantageusement moins de 1% en mole d'unités monomères autres que les unités 'x'.

Selon un mode de réalisation particulier, compatibles avec les modes précédents, le bloc (B) de nature hydrophile employé lorsque le fluide (F) est un fluide aqueux peut comprendre des monomères hydrophobes en faibles proportions, typiquement à raison d'au moins 0,05%, notamment au moins 0,1%, voire au moins 0,5%, le cas échéant ; cette teneur en monomères hydrophobes restant de préférence inférieure à 10 %, par exemple inférieure à 5%, notamment moins inférieure à 3%, voire à 2%, ces pourcentages étant exprimés en masse par rapport à la masse totale d'unité monomères dans le bloc (B). Lorsque des monomères hydrophobes de ce type sont présents, ils peuvent typiquement (mais non limitativement) être choisis parmi les acrylates d'alkyle (comme l'acrylate de méthyle) ; le styrène ; les méthacrylates d'alkyle ; et/ou l'acétate de vinyle.

Le bloc long (B) présent dans les polymères employés selon la présente invention a par ailleurs une masse suffisamment élevée pour assurer l'effet de contrôle du filtrat recherché. A cet effet, le bloc (B) a typiquement une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10 000 g/mol, de préférence supérieure à 150 000 g/mol, par exemple supérieur à 200 000 g/mol, notamment supérieur à 250 000 g/mol, et ce notamment lorsque le bloc (B) est de l'un des types précités. En pratique, cette masse moléculaire moyenne en poids reste le plus souvent inférieure à 3 000 000 g/mol (et typiquement comprise entre 150 000 et 2 000 000 g/mol), mais des masses plus élevées peuvent être envisagées dans l'absolu, hormis dans le cas particulier d'un fluide (F) utilisé dans le cadre d'une opération de cimentation, où il est préférable que la masse moléculaire

moyenne en poids du bloc long (B) reste inférieure à 1 000 000 g/mol, et avantageusement inférieure à 800 000 g/mol.

Dans le cadre de la présente invention, il a par ailleurs été mis en évidence, que, de façon surprenante, l'effet de contrôle du filtrat recherché est obtenu pour des blocs (B) ayant une masse moléculaire moyenne en poids plus faible que 100 000 g/mol. Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le bloc (B) a une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 10 000 et à 100 000 g/mol, de préférence d'au moins 20 000 g/mol, par exemple d'au moins 25 000 g/mol, cette masse moléculaire moyenne en poids pouvant typiquement être inférieure à 90 000, par exemple inférieure à 75 000, voire inférieure à 50 000 .

Une estimation de la masse moléculaire moyenne en poids du bloc long (B) peut être mesurée par une chromatographie d'exclusion stérique et mesure de masse utilisant une calibration externe avec des étalons de polyoxyde d'éthylène (CES relative), ce qui conduit à une valeur légèrement majorée de la masse moléculaire moyenne en poids désignée dans la présente description par  $M_w(\text{CES relative})$ .

Cette  $M_w$  (CES relative) est typiquement mesurée dans les conditions suivantes :

Phase mobile : Mélange de 80% en masse d'eau dé-ionisée additionnée de 0,1M  $\text{NaNO}_3$  et 20% en masse d'acetonitrile,.

Débit : 1 ml/min

Colonnes : Shodex OHpak SB 806 MHQ (3 colonnes de 30 cm)

Détection: Indice de réfraction (détecteur de concentration Agilent)

Concentration des échantillons: environ 0,5 % en masse de matière sèche dans la phase mobile

Injection: 100  $\mu\text{l}$

Référence interne: éthyléneglycol

Etalonnage : polyoxyde d'éthylène PEO

La Mw(CES relative) du bloc long (B) des polymères (P) utiles selon l'invention est en général supérieure ou égale à 125 000 g/mol de préférence supérieure ou égale à 150 000 g/mol, cette Mw(CES relative) étant typiquement entre 200 000 et 2 500 000 g/mol, notamment entre 250 000 et 2 000 000 g/mol. Selon un mode de réalisation plus particulier, elle peut être inférieure à 125 000 g/mol, par exemple comprise entre 12 500 et 100 000 g/mol.

Dans le cas d'un fluide (F) utilisé dans le cadre d'une opération de cimentation, la Mw(CES relative) du bloc long (B) des polymères (P) est typiquement (mais non limitativement) entre 25 000 et 900 000 g/mol, par exemple entre 250 000 et 900 000 g/mol.

En pratique, on mesure la Mw (CES relative) du polymère (P), qui, du fait de la faible masse du bloc (A) représente également une assez bonne approximation, majorée, de la masse moléculaire moyenne en masse du bloc (B). La Mw(CES relative) du polymère (P) est en général supérieure ou égale à 15 000 g/mol, et par exemple supérieure ou égale à 150 000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 200 000 g/mol, par exemple supérieure ou égale à 300 000 g/mol, notamment supérieur ou égale à 400 000 g/mol, cette Mw(CES relative) du polymère (P) étant typiquement entre 200 000 g/mol et 2 500 000 g/mol, notamment entre 250 000 g/mol et 2 000 000 g/mol. Elle est plus particulièrement entre 25 000 et 900 000 g/mol, par exemple entre 250 000 g/mol et 800 000 g/mol dans le cas d'un fluide (F) utilisé dans le cadre d'une opération de cimentation.

Dans le cas particulier où le fluide (F) est utilisé dans une opération de cimentation

(coulis de ciment pétrolier, typiquement) :

- le bloc (B) est avantageusement un bloc de nature hydrophile, de préférence comprenant des unités U1 du type précité, notamment des unités diméthylacrylamide DMA, éventuellement, mais non nécessairement, en association avec des unités U2, notamment des unités acide acrylamidométhylpropanesulfonique (AMPS), éventuellement en tout ou partie sous forme de sulfonate, par exemple sous la forme de son sel de sodium.

Selon un mode de réalisation particulier, le bloc (B) est constitué au moins majoritairement (par exemple essentiellement, voire exclusivement) par un mélange d'unités DMA et AMPS, avec un rapport molaire DMA/AMPS par exemple

compris entre 60/40 et 90/10, notamment entre 75/25 et 85/15 et typiquement de l'ordre de 80/20.

- le bloc (B) a typiquement une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 150 000 et 750 000 g/mol, de préférence entre 200 000 et 700 000 g/mol. Alternativement, le bloc (B) peut avoir une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 15 000 et 150 000 g/mol, de préférence entre 20 000 et 100 000 g/mol.
- le bloc (B) a typiquement une Mw(GPC relative) comprise entre 200 000 et 800 000 , de préférence entre 250 000 et 900 000 g/mol , par exemple 300 000 à 600 000 g/mol le polymère (P) ayant en général une Mw(CES relative) comprise dans ces gammes. Le bloc (B) peut alternativement avoir une Mw(GPC relative) comprise entre 20 000 et 200 000 , de préférence entre 25 000 et 180 000 g/mol , par exemple 30 000 et 150 000 g/mol, le polymère (P) ayant en général une Mw(CES relative) comprise dans ces gammes.

15

Le bloc long (B) employé lorsque le fluide (F) est un coulis de ciment pétrolier est typiquement un bloc statistique DMA/AMPS, avec un ratio molaire DMA/AMPS entre 75/25 et 85/15 (typiquement de l'ordre de 80/20), et une Mw(GPC-MALS) comprise entre 20 000 et 7500 000, notamment entre 200 000 et 750 0000, par exemple entre 400 000 et 600 000.

20

***Les particules (p) et le bloc court (A)***

La notion de « particule » au sens où elle est employée dans la présente description ne se cantonne pas à celle de particules individualisées. Elle désigne de façon plus générale des entités solides dispersables au sein d'un fluide, sous la forme d'objets  
5 (particules individuelles, agrégats ...) dont toutes les dimensions sont inférieures à 5 mm, de préférence à 2 mm, par exemple inférieures à 1 mm.

La nature des particules (p) et du bloc court (A) des polymères (P) utilisés selon la présente invention peuvent varier en une assez large mesure, sous réserve que le bloc (A) interagisse avec les particules (p) et conduise à une immobilisation, de préférence  
10 irréversible, de polymère (P) sur la surface des particules (p).

Pour ce faire, le bloc (A) comprend en général des unités monomères porteuses de groupements développant avec les particules (p) des interactions plus fortes que le bloc long (B).

Selon un mode de réalisation bien adapté, les particules (p) sont des particules  
15 minérales introduites au sein du fluide (F) ou avec lesquelles le fluide (F) entre en contact suite à son injection. Ces particules (p) sont alors typiquement des particules de ciment, de carbonate de calcium, d'argile, de barite, de silice, de sable ou de noir de carbone. Selon ce mode de réalisation, le bloc (A) est de préférence constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par des unités  
20 monomères choisies dans les groupes préférentiels définis ci-après, à adapter au cas par cas en fonction de la nature des particules (p). :

- pour des particules (p) de carbonate de calcium ou de ciment :

le bloc (A) peut notamment être constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par :

- 25
- des unités monomères U5 du type précité, avantageusement présentes dans le bloc (A) ; et/ou
  - des unités monomères U3 du type précité ; et/ou

- 5                   ▪ des unités monomères U6 porteuses de groupements phosphate, phosphonate ou phosphinate (sous forme d'acide libre et/ou sous forme saline), comme par exemple des unités phosphate de monoacryloxyéthyle, phosphate de bis(2-méthacryloxyéthyle), les unités monomères introduites en employant les Sipomer PAM 100, 200, 400 ou 5000 disponibles auprès de la société Solvay, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylphosphonique, l'acide isopropylphosphonique, le phosphonate de diallyle aminométhylène et leurs sels.

10           Le bloc (B) est alors typiquement constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par des unités U1 et/ou U2 du type précité

- pour des particules (p) de silice ou de sable :

15           le bloc (A) peut notamment être constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par :

- des unités monomères U3 du type précité ; et/ou
  - des unités monomères U4 du type précité ; et/ou
  - des unités monomères U7 (méth)acrylate fonctionnalisé par des polydimethylsiloxanes comme le triméthylsiloxyle PEG 4-5 methacrylate, ou le(3-triméthoxysilyl)propyl methacrylate
- 20

Le bloc (B) est alors typiquement constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par des unités U1 et/ou U2 et/ou U5 du type précité

- pour des particules (p) d'argile :

25           le bloc (A) peut notamment être constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par

- des unités monomères U4 du type précité ; et/ou
- des unités monomères U6 du type précité.

Le bloc (B) est alors typiquement constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par des unités U1 et/ou U2 du type précité

- pour des particules (p) de noir de carbone

5 le bloc (A) peut notamment être constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par des unités U8 hydrophobes, incluant notamment

les esters d'acides mono ou di-carboxylique [alpha],[beta]-éthyléniquement insaturés avec des alcools en C1-C20, comme par exemple les méthyl  
10 (méth)acrylate, méthyl éthacrylate, éthyl (méth)acrylate, éthyl éthacrylate, n-propyl (méth)acrylate, isopropyl (méth)acrylate, n-butyl (méth)acrylate, sec-butyl (méth)acrylate, tert-butyl (méth)acrylate, tert-butyl éthacrylate, n-hexyl (méth)acrylate, n-heptyl (méth)acrylate, n-octyl (méth)acrylate, 1,1,3,3-tetraméthylbutyl (méth)acrylate, éthylhexyl (méth)acrylate, n-nonyl (méth)acrylate,  
15 n-decyl (méth)acrylate, n-undecyl (méth)acrylate, tridecyl(méth)acrylate, myristyl (méth)acrylate, pentadecyl (méth)acrylate, palmityl (méth)acrylate, heptadecyl (méth)acrylate, nonadecyl (méth)acrylate, arachinyl (méth)acrylate, béhényl (méth)acrylate, lignoceryl (méth)acrylate, cérotinyl (méth)acrylate, mélissinyl (méth)acrylate, palmitoléoyl (meth)acrylate, oléyl (méth)acrylate, linoléyl  
20 (méth)acrylate, linolényl (méth)acrylate, stéaryl (méth)acrylate, lauryl (méth)acrylate, les mono, di or tristeryl phényl (meth)acrylates éventuellement éthoxylés entre les groupes aromatique et méthacrylate ; et/ou

- les unités monomères vinylaromatiques comme le styrène, le 2-méthylstyrène, 4-méthylstyrène, 2-(n-butyl)styrène, 4-(n-butyl)styrène, 4-(n-decyl)styrène
- 25 - les unités monomères fluorées, comme les (méth)acrylates d'alkyle perfluorés ou hautement fluorés.

Le bloc (B) est alors typiquement constitué au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) par des unités des unités U1 et/ou U2 et/ou U5 du type précité

Quelle que soit sa nature chimique, le bloc court (A) présent dans les polymères employés selon la présente invention a, en général, une masse moléculaire moyenne en poids entre 500 et 30 000 g/mol, par exemple entre 1000 et 25 000 g/mol et ce notamment lorsque le bloc (A) est de l'un des types précités.

5 Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, employé lorsque les particules (p) sont des particules de ciment ou de carbonate de calcium, le bloc court (A) est un bloc homopolymère poly(acide acrylique) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 20 000 g/mol.

10 La masse moléculaire en poids du bloc court (A) peut être mesurée notamment par une chromatographie par perméation de gel suivie d'une analyse par diffusion de la lumière multiangle (GPC-MALS)

### ***Les polymères (P)***

15 Les polymères utiles selon la présente invention sont des polymères particuliers, qui comprennent au moins deux blocs de taille très différente, incluant un bloc (B) de taille élevée.

Les polymères (P) sont de préférence préparés par polymérisation radicalaire contrôlée, ce qui permet de contrôler finement la taille des deux blocs.

20 La technique de polymérisation radicalaire contrôlée est une technique bien connue en soi, qui permet, à l'aide d'agent de contrôle de la polymérisation, d'obtenir des polymères de masses contrôlées et notamment des polymères séquencés dont on peut contrôler à la fois l'architecture et la taille de chacun des blocs.

25 Des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée bien adaptés pour la synthèse des polymères (P) utiles selon l'invention sont les procédés dit RAFT ou MADIX, qui mettent typiquement en œuvre un procédé de transfert réversible par addition-fragmentation employant des agents de contrôle (dits également de transfert réversible), par exemple de type xanthate (composés porteurs de fonctions -SC=SO-). A titre d'exemples de tels procédés, il peut notamment être fait mention de ceux décrits dans WO96/30421, WO 98/01478, WO 99/35178, WO 98/58974, WO 00/75207, WO 01/42312, WO 99/35177, WO 99/31144, FR2794464 ou WO 02/26836.

Ces procédés dits de « polymérisation radicalaire contrôlée » conduisent de façon bien connue à la formation de chaînes polymères qui croissent sensiblement toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par une augmentation sensiblement linéaire des masses moléculaires avec la conversion et une distribution des masses resserrée, avec un  
 5 nombre de chaînes qui reste typiquement sensiblement fixe pendant toute la durée de la réaction, ce qui permet de contrôler très aisément la masse molaire moyenne du polymère synthétisé (le rapport initial monomère/agent de contrôle définit le degré de polymérisation obtenu pour les chaînes synthétisé). Les chaînes obtenues présentent par ailleurs en général un caractère « vivant » : elles présentent en bout de chaîne le  
 10 groupement réactif présent sur l'agent de contrôle. On peut de ce fait poursuivre la polymérisation sur la chaîne polymère obtenue, en conservant le caractère contrôlé de la polymérisation, ce qui peut notamment être utilisé pour synthétiser à l'extrémité d'un premier bloc polymère de taille contrôlée un autre bloc de composition différente et également de taille contrôlée .

15 Dans ce cadre, les polymères (P) utiles selon l'invention peuvent être des polymères du type préparés selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

(E1) on synthétise le bloc (A) –ou plus rarement le bloc (B)- des polymères (P) en mettant en contact en milieu aqueux :

- les monomères éthyléniquement insaturés, identiques ou différents choisis pour la  
 20 constitution du bloc (A) - respectivement du bloc (B) - ;
- une source de radicaux libres adaptée à la polymérisation desdits monomères; et
- un agent de contrôle de la polymérisation radicalaire, de préférence comprenant un groupe thiocarbonylthio –S(C=S)- ;

(E2) on synthétise le bloc (B) - respectivement le bloc (A) - à l'extrémité du bloc  
 25 (A) - respectivement à l'extrémité du bloc (B) - formé dans l'étape (1) en mettant en contact :

- les monomères éthyléniquement insaturés, identiques ou différents, choisis pour la constitution du bloc (B) - respectivement du bloc (A) -;
- une source de radicaux libres adaptée à la polymérisation desdits monomères; et

- le polymère obtenu à l'issue de l'étape (E1), qui joue le rôle d'agent de contrôle de la polymérisation radicalaire et sur lequel se greffe le bloc (B) -respectivement le bloc (A).

Dans chacune des étapes (E1) et (E2), la taille du bloc polymère en formation est contrôlée par le rapport molaire monomère/agent de contrôle correspondant à la quantité initiale de monomères rapportée à la quantité d'agent de contrôle : schématiquement, toutes les chaînes croissent à partir de chacun des agents de contrôle présent et les monomères se répartissent de façon homogène sur toutes les chaînes en croissance. Le rapport molaire monomère/agent de contrôle dicte de ce fait le degré de polymérisation du bloc synthétisé dans chacune des étapes, et permet donc de définir la masse moléculaire moyenne en nombre théorique attendue pour chacun des blocs.

Typiquement, les rapports molaire monomère/agent de contrôle dans les étapes (E1) et (E2) sont choisis de façon à ce que :

- La masse moléculaire moyenne en nombre théorique du bloc (A) est comprise entre 250 et 25 000 g/mol, de préférence entre 500 et 15 000 g/mol, notamment entre 1 000 et 10000g/mol.
- La masse moléculaire moyenne en nombre théorique du bloc (B) est comprise entre 70 000 et 5 000 000 g/mol, de préférence entre 80 000 et 3 000 000 g/mol, notamment entre 90 000 et 2 000 000 g/mol. Lorsque le polymère est destiné à une opération de cimentation, cette masse moléculaire moyenne en nombre théorique du bloc (B) est plus préférentiellement entre 90 000 et 1 000 000 g/mol, avantageusement entre 100 000 et 500 000 g/mol.

Le bloc (B) peut avantageusement être préparé dans l'étape (E2) en mettant en contact :

- les monomères éthyléniquement insaturés, identiques ou différents, choisis pour la constitution du bloc (B) ;
- une source de radicaux libres adaptée à la polymérisation desdits monomères; et
- le bloc (A) préparé selon l'étape (E1) précitée, qui joue le rôle d'agent de contrôle de la polymérisation radicalaire, de préférence comprenant un groupe thiocarbonylthio – S(C=S)-, et sur lequel se greffe le bloc (B)

avec une concentration en monomères au sein du milieu réactionnel de l'étape (E) qui est suffisamment élevée pour induire la gélification du milieu si la polymérisation était conduite en l'absence de l'agent de contrôle.

5 Cette technique de polymérisation permet d'accéder à des blocs (B) de tailles élevées. Avantageusement, la synthèse du bloc (B) peut être réalisée dans les conditions de polymérisation décrites dans la demande WO 2012/042167.

Alternativement, lorsque le bloc (B) est hydrophile, le bloc (B) peut être synthétisé: en mettant en contact, au sein d'un milieu aqueux (M) dans lequel le bloc (B) formé n'est pas soluble :

- 10 - les monomères éthyléniquement insaturés, identiques ou différents, choisis pour la constitution du bloc (B), choisis solubles dans le milieu aqueux (M)
- au moins une source de radicaux libres ; et
- un stabilisant réactif qui comprend :
  - une chaîne polymère (CP) soluble dans le milieu (M)
  - 15 - un groupe (G) assurant un caractère vivant et contrôlé à la polymérisation radicalaire de l'étape (E), tel que, par exemple, un groupe porteur d'un groupe thiocarbonylthio  $-S(C=S)-$

20 De façon générale, les conditions à mettre en œuvre dans les étapes de polymérisation précitées peuvent être celles typiquement mises en œuvre dans les polymérisations radicalaires contrôlées.

En particulier, on peut utiliser dans l'étape (E) du procédé de l'invention toute source de radicaux libres connue en soi. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- 25 - les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

- les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,

- les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs, et

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

Notamment dans le cas de polymérisation effectuées en milieu aqueux, il peut d'utiliser un amorceur radicalaire de type redox, qui présente l'avantage de ne pas nécessiter un chauffage du milieu réactionnel (pas d'amorçage thermique), ce qui permet de mieux gérer encore l'exothermie de la réaction.

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

L'agent oxydant présent dans le système redox est de préférence un agent hydrosoluble. Cet agent oxydant peut par exemple être choisi parmi les peroxydes, tels que : le peroxyde d'hydrogène, l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-

butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle ; le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, ou bien encore le bromate de potassium.

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

Des systèmes redox possibles comportent des combinaisons telles que :

- les mélanges de persulfates hydrosolubles avec des amines tertiaires hydrosolubles,
- 15 - les mélanges de bromates hydrosolubles (bromate de métaux alcalins par exemple) avec des sulfites hydrosolubles (sulfites de métaux alcalins par exemple) ,
- les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux,  
20 formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,
- les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs, et
- 25 - les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

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

De façon générale, et en particulier dans le cas de l'utilisation d'un système redox du type persulfate d'ammonium/formaldéhyde sulfoxylate de sodium, il s'avère préférable

que le milieu réactionnel de l'étape (E) soit exempt de cuivre. En cas de présence de cuivre, il est en général souhaitable d'ajouter un complexant du cuivre, tel que de l'EDTA.

La nature de l'agent de contrôle mis en œuvre dans les étapes de synthèse des blocs (A) et (B) peut quant à elle varier en une large mesure.

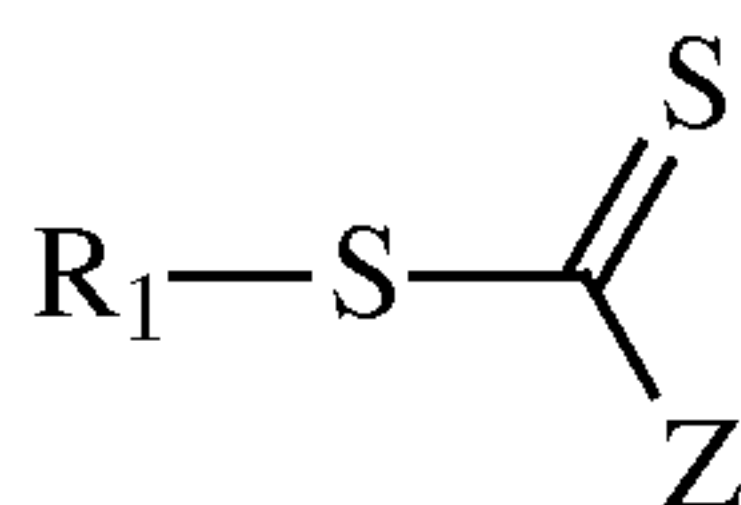
5 Selon une variante intéressante, l'agent de contrôle utilisé est un composé porteur d'un groupe thiocarbonylthio  $-S(C=S)-$ . Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de contrôle peut être porteur de plusieurs groupes thiocarbonylthio.

10 Il peut éventuellement s'agir d'une chaîne polymère porteuse d'un tel groupe. Ainsi, l'agent de contrôle employé dans l'étape (E2) est un polymère vivant issu de l'étape (E1). On peut de même envisager que l'agent de contrôle de l'étape (E1) soit issu d'une étape (E0) préalable dans laquelle on a réalisé la polymérisation radicalaire d'une composition comprenant :

- des monomères éthyléniquement insaturés ;
- un agent de contrôle de la polymérisation radicalaire comprenant au moins un
- 15 groupe thiocarbonylthio  $-S(C=S)-$  ; et
- un amorceur de la polymérisation radicalaire (source de radicaux libres).

Plus généralement, un agent de contrôle adapté à la synthèse du polymère (P) utile selon l'invention répond avantageusement à la formule (A) ci-dessous :

20



dans laquelle :

25 - Z représente :

- . un atome d'hydrogène,
- . un atome de Chlore,
- . un radical alkyl éventuellement substitué, aryl éventuellement substitué,

- . un hétérocycle éventuellement substitué,
  - . un radical alkylthio éventuellement substitué,
  - . un radical arylthio éventuellement substitué,
  - . un radical alkoxy éventuellement substitué,
  - 5 . un radical aryloxy éventuellement substitué,
  - . un radical amino éventuellement substitué,
  - . un radical hydrazine éventuellement substitué,
  - . un radical alkoxycarbonyl éventuellement substitué,
  - . un radical aryloxycarbonyl éventuellement substitué,
  - 10 . un radical carboxy, acyloxy éventuellement substitué,
  - . un radical aroyloxy éventuellement substitué,
  - . un radical carbamoyle éventuellement substitué,
  - . un radical cyano,
  - . un radical dialkyl- ou diaryl-phosphonato,
  - 15 . un radical dialkyl-phosphinato ou diaryl-phosphinato, ou
  - . une chaîne polymère,
- et
- $R_1$  représente :
    - . un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement
    - 20 substitué,
    - . un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique
    - éventuellement substitué, ou
    - . une chaîne polymère.
- 25 Les groupes  $R_1$  ou Z, lorsqu'ils sont substitués, peuvent l'être par des groupes phényles éventuellement substitués, des groupes aromatiques éventuellement substitués, des cycles carbonés saturés ou non, des hétérocycles saturé ou non, ou des groupes : alkoxycarbonyle ou aryloxycarbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR), carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcabonyle, arylcarbonyle,
- 30 arylalkylcarbonyle, phtalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, perfluoroalkyle C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les

sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (PEO, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère.

5 Selon un mode de réalisation particulier,  $R_1$  est un groupe alkyle substitué ou non, de préférence substitué.

10 Les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle ou alcyne éventuellement substitués présentent généralement 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 12, et plus préférentiellement 1 à 9 atomes de carbone. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être également substitués par des atomes d'oxygène, sous forme notamment d'esters, des atomes de soufre ou d'azote.

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

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

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

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

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

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

25 Dans le cadre de la présente invention, il est notamment intéressant d'employer à titre d'agents de contrôle des xanthates, des trithiocarbonates, des dithiocarbamates, ou des dithiocarbazates.

Avantageusement, on utilise comme agent de contrôle des composés porteurs d'une fonction xanthate  $-S(C=S)O-$ , par exemple porteur d'une fonction O-ethyl xanthate de formule  $-S(C=S)OCH_2CH_3$ , comme par exemple le O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate de formule  $(CH_3CH(CO_2CH_3))S(C=S)OEt$ .

30

Un autre agent de contrôle possible dans l'étape (E) est le dibenzyltrithiocarbonate de formule  $\text{PhCH}_2\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{SCH}_2\text{Ph}$  (où Ph=phényle).

Les polymères (P) utiles selon l'invention comprennent en général uniquement les blocs (B) et (A). Il s'agit typiquement de polymères dibloc (A)-(B), mais des polymères comportant davantage de blocs sont envisageables, notamment des copolymères comportant un bloc long (B) sur lequel sont greffés deux blocs courts ou plus (polymères triblocs de type (A)-(B)-(A) notamment), ou bien encore des copolymères comprenant un bloc espaceur entre le bloc (B) et le bloc (A).

Certains des polymères utiles selon la présente invention sont des polymères qui, à la connaissance des inventeurs n'ont jamais été décrits par le passé.

Ces polymères comprennent en particulier les polymères séquencés contenant, de préférence à titre d' uniques blocs :

- au moins un premier bloc pAA au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) constitué par des unités acide acrylique, de masse moléculaire moyenne en poids entre 500 et 30 000 g/mol, notamment entre 1 000 et 20 000; et

- un deuxième bloc p(DMA/AMPS) au moins majoritairement (et de préférence essentiellement, voire exclusivement) constitué par un mélange statistique d'unités DMA et AMPS, avec un rapport molaire DMA/AMPS compris entre 60/40 et 90/10, de masse moléculaire en poids supérieure à 150 000 g/mol, typiquement entre 200 000 et 2 000 000 g/mol et notamment entre 250 000 et 750 000 g/mol.

Ces polymères constituent un objet particulier de la présente invention, ainsi que

- les coulis de ciment pétrolier les comprenant
- les fluides aqueux pour injection sous pression au sein d'une roche pétrolière, notamment les fluides de forage et fluides de fracturation, les comprenant en association avec des particules minérales, ainsi que les blends pour la préparation de ces fluides..

***Applications pratiques***

Les polymères utiles selon l'invention peuvent être employés dans la quasi-totalité des fluides mis en œuvre en extraction pétrolière et potentiellement sujet à la perte de fluide.

- 5            Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le fluide (F) est un coulis de ciment pétrolier, qui comprend le polymère (P) comme additif. Dans ce cas, le polymère (P), associé aux particules présentes dans ciment, assure l'effet de contrôle du filtrat lors de la cimentation.

- 10           Selon un autre mode de réalisation, le fluide (F) est un fluide de forage ou un fluide de fracturation, qui comprend le polymère (P) associé à des particules (p). Les particules (p) sont alors le plus souvent introduites conjointement au polymère dans le fluide (F) avant l'injection du fluide. Le polymère assure alors en général une stabilisation de la dispersion des particules dans le fluide (F), en maintenant en suspension dans le fluide au moins une partie des particules (p).

- 15           Les concentrations en polymère et particules à employer dans ces différents fluides sont à adapter au cas par cas en fonction de l'application visée et de la rhéologie recherchée.

- 20           Différents aspects et avantages de l'invention seront encore illustrés par les exemples ci-après dans lesquels des polymères ont été préparés selon le procédé de l'invention.

Exemple 1 :

Synthèse de copolymères diblocs

poly(acide acrylique)-b-poly(N,N-dimethylacrylamide-co-AMPS)

5    1.1: Synthèse de blocs poly(acide acrylique) vivant à terminaison xanthate  
      (bloc court A)

10    Dans un ballon de 250 mL à température ambiante, on a introduit 30 g d'acide acrylique,  
      dans un solvant aqueux(à savoir 70 g d'eau distillée pour les blocs A1-A3 - un mélange  
      de 35 g d'eau distillée et 28 g d'éthanol pour le blocs A4), et du O-ethyl-S-(1-  
15    methoxycarbonyl ethyl) xanthate de formule (CH<sub>3</sub>CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))S(C=S)OEt (dans les  
      quantités indiquées donné dans le Tableau 1 ci-dessous, où est également indiqué la  
      valeur de la masse moléculaire ne nombre théorique attendue (M<sub>n</sub>, th) calculée par le  
      rapport de la quantité de monomère à la quantité de xanthate) et 312 mg de 2,2'-  
15    Azobis(2-methylpropionamidine)di chlorhydrate. Le mélange a été dégazé par bullage  
      d'azote pendant 20 minutes.

      Le ballon a ensuite été placé dans un bain d'huile thermostaté à 60°C, et le milieu  
      réactionnel a été laissé sous agitation pendant 4 heures à 60°C.

      A l'issue de ces quatre heures, la conversion a été déterminée par RMN <sup>1</sup>H.

20    Une analyse en chromatographie d'exclusion stérique dans un mélange de l'eau et de  
      l'acétonitrile (80/20) additivé de NaNO<sub>3</sub> (0,1N) avec un détecteur MALLS dix-huit angles et  
      fournit les valeurs de masse molaire moyenne en poids (M<sub>w</sub>) et d'indice de  
      polymolécularité (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) reporté dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1: bloc court A

25

| Bloc synthétisé | M <sub>n</sub> ,th | Xanthate (g) | Conversion (RMN <sup>1</sup> H) | M <sub>w</sub> (g/mol) | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|-----------------|--------------------|--------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| A               | 1000               | 6.24         | >99.9%                          | 2100                   | 1.8                            |

1.2 : Synthèse de copolymères dibloc à partir du bloc court A

Polymères P1 à P7

- Le bloc A préparé comme indiqué dans le paragraphe 1.1 a été employé dans son milieu réactionnel obtenu, sans purification, avec une masse de polymère  $m_A$  reportée dans le tableau 2 ci-dessous. Le bloc a été introduit dans un ballon de 250 mL, à température ambiante, puis on a ajouté (dans des quantités reportées dans le tableau 2 ci-dessous) du N,N-diméthylacrylamide DMA, une solution aqueuse d'AMPS à 50% massique (25% par rapport molaire au quantité de N,N-diméthylacrylamide), et de l'eau distillée, avec un extrait sec final d'environ 20% massique, et du persulfate d'ammonium en solution aqueuse à 5,0 % en masse.
- 10 Le mélange a été dégazé par bullage d'azote pendant 20 minutes. On a ajouté au milieu du formaldéhyde sulfoxyaté de sodium, sous forme d'une solution aqueuse à 1,0 % en masse, la même masse de cette solution étant introduite que celle de la solution de persulfate d'ammonium (voir Tableau 2).
- On a laissé la réaction de polymérisation se dérouler sans agitation pendant 24 heures à température ambiante (20°C).
- A l'issue des 24 heures de réaction, on a mesuré la conversion par RMN  $^1\text{H}$  (résultats dans le tableau 3).
- 20 Une analyse en chromatographie d'exclusion stérique dans un mélange de l'eau et de l'acétonitrile (80/20 v/v) additivé de  $\text{NaNO}_3$  (0,1N) avec un détecteur indice de réfraction fournit les valeurs de masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) et d'indice de polymolécularité ( $M_w/M_n$ ) qui sont répertoriés dans le Tableau 3:

Tableau 2: polymères P1 à P7 : quantités de réactifs employés lors de la synthèse

| Polymer reference | M target (kg/mol) | m bloc court AA (g) | m <sub>DMA</sub> (g) | m <sub>AMPS</sub> (g) | m <sub>eau</sub> (g) | m <sub>persulf</sub> (g) | m <sub>fss</sub> (g) |
|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| P7                | 10                | 12.5                | 28.7                 | 33.2                  | 171.4                | 2.04                     | 2.04                 |
| P6                | 25                | 42.5                | 243.5                | 281.5                 | 1403                 | 5.76                     | 5.76                 |
| P5                | 50                | 5.33                | 25.3                 | 29.3                  | 138.7                | 0.5                      | 0.5                  |
| P4                | 100               | 0.709               | 25.3                 | 29.3                  | 138.7                | 3.0                      | 3.0                  |
| P3                | 200               | 0.287               | 25.6                 | 29.6                  | 139                  | 3.0                      | 3.0                  |
| P2                | 500               | 0.177               | 31.7                 | 36.6                  | 157.5                | 12.0                     | 12.0                 |
| P1                | 1000              | 0.14                | 31.6                 | 36.6                  | 180.4                | 0.4                      | 0.82                 |

5            m<sub>eau</sub> : masse de l'eau distillée ajoutée, à l'exclusion de l'eau ajoutée dans les autres solution

             m<sub>persulf</sub> : masse de la solution aqueuse à 5% massique d'ammonium persulfate ajoutée

10           m<sub>fss</sub> : masse de la solution aqueuse à 1% massique de formaldéhyde sulfoxyate de sodium  
             Tableau 3: caractérisation par SEC des polymères P1 à P7

| Polymer reference | M target (kg/mol) | Mw (kg/mol) | Ip  |
|-------------------|-------------------|-------------|-----|
| P7                | 10                | 33          | 1.8 |
| P6                | 25                | 66          | 1.5 |
| P5                | 50                | 121         | 1.8 |
| P4                | 100               | 286         | 2.0 |
| P3                | 200               | 394         | 1.4 |
| P2                | 500               | 1090        | 2.2 |
| P1                | 1000              | 2500        | 2.1 |

Exemple 2 :

15    Synthèse de copolymères diblocs  
      poly(acide acrylique)-b-poly(Acrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide-co-AMPS)

1.1: Synthèse de blocs poly(acide acrylique) vivant à terminaison xanthate

(bloc court A)

Dans un ballon de 250 mL à température ambiante, on a introduit 30 g d'acide acrylique, dans un solvant aqueux(à savoir 70 g d'eau distillée pour les blocs A1-A3 - un mélange de 35 g d'eau distillée et 28 g d'éthanol pour le blocs A4), et du O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate de formule  $(CH_3CH(CO_2CH_3))S(C=S)OEt$  (dans les quantités indiquées donné dans le Tableau 1 ci-dessous, où est également indiqué la valeur de la masse moléculaire ne nombre théorique attendue ( $M_n$ , th) calculée par le rapport de la quantité de monomère à la quantité de xanthate) et 312 mg de 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine)di chlorhydrate. Le mélange a été dégazé par bullage d'azote pendant 20 minutes.

Le ballon a ensuite été placé dans un bain d'huile thermostaté à 60°C, et le milieu réactionnel a été laissé sous agitation pendant 4 heures à 60°C.

A l'issue de ces quatre heures, la conversion a été déterminée par RMN  $^1H$ .

Une analyse en chromatographie d'exclusion stérique dans un mélange de l'eau et de l'acétonitrile (80/20) additivé de  $NaNO_3$  (0,1N) avec un détecteur MALLS dix-huit angles et fournit les valeurs de masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) et d'indice de polymolécularité ( $M_w/M_n$ ) reporté dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1: bloc court A

| Bloc synthétisé | $M_{n,th}$ | Xanthate (g) | Conversion (RMN $^1H$ ) | $M_w$ (g/mol) | $M_w/M_n$ |
|-----------------|------------|--------------|-------------------------|---------------|-----------|
| A               | 1000       | 6.24         | >99.9%                  | 2100          | 1.8       |

1.2 : Synthèse de copolymères dibloc à partir du bloc court A

Polymères P8 à P15

Le bloc A préparé comme indiqué dans le paragraphe 1.1 a été employé dans son milieu réactionnel obtenu, sans purification, avec une masse de polymère  $m_A$  reportée dans le tableau 2 ci-dessous. Le bloc a été introduit dans un ballon de 250 mL, à température ambiante, puis on a ajouté (dans des quantités reportées dans le tableau 2 ci-dessous)

une solution aqueuse d'acrylamide à 50% massique, du N,N-diméthylacrylamide DMA, une solution aqueuse d'AMPS à 50% massique, et de l'eau distillée, avec un extrait sec final d'environ 20% massique, et du persulfate d'ammonium en solution aqueuse à 5,0 % en masse.

- 5 Le mélange a été dégazé par bullage d'azote pendant 20 minutes. On a ajouté au milieu du formaldéhyde sulfoxyate de sodium, sous forme d'une solution aqueuse à 1,0 % en masse, la même masse de cette solution étant introduite que celle de la solution de persulfate d'ammonium (voir Tableau 2).

- 10 On a laissé la réaction de polymérisation se dérouler sans agitation pendant 24 heures à température ambiante (20°C).

- 15 Une analyse en chromatographie d'exclusion stérique dans un mélange de l'eau et de l'acétonitrile (80/20 v/v) additivé de  $\text{NaNO}_3$  (0,1N) avec un détecteur indice de réfraction fournit les valeurs de masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) et d'indice de polymolécularité ( $M_w/M_n$ ) qui sont répertoriés dans le Tableau 3:

Tableau 2: polymères P8 à P15 : quantités de réactifs employés lors de la synthèse

| Polymer reference | M target (kg/mol) | m bloc court AA (g) | m <sub>Am</sub> (g) | m <sub>DMA</sub> (g) | m <sub>AMPS</sub> (g) | m <sub>eau</sub> (g) | m <sub>persulf</sub> (g) | m <sub>fss</sub> (g) |
|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| P10               | 200               | 1.63                | 67.8                | 15.8                 | 72.93                 | 269.5                | 1.29                     | 5.17                 |
| P12               | 200               | 1.63                | 43.0                | 30.0                 | 69.3                  | 283.6                | 1.29                     | 5.17                 |
| P13               | 200               | 1.63                | 20.5                | 42.9                 | 66.1                  | 296.5                | 1.29                     | 5.17                 |
| P14               | 200               | 1.63                | 10.1                | 48.9                 | 64.6                  | 302.5                | 1.29                     | 5.17                 |
| P15               | 200               | 1.63                | 4.95                | 51.8                 | 63.8                  | 305.4                | 1.29                     | 5.17                 |

5

m<sub>eau</sub> : masse de l'eau distillée ajoutée, à l'exclusion de l'eau ajoutée dans les autres solution

m<sub>persulf</sub> : masse de la solution aqueuse à 5% massique d'ammonium persulfate ajoutée

m<sub>fss</sub> : masse de la solution aqueuse à 0.25% massique de formaldéhyde sulfoxylate de sodium

10

| Polymer reference | M target (kg/mol) | m bloc court AA (g) | m <sub>Am</sub> (g) | m <sub>DMA</sub> (g) | m <sub>AMPS</sub> (g) | m <sub>eau</sub> (g) | m <sub>persulf</sub> (g) | M <sub>mbs</sub> (g) |
|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| P8                | 50                | 2.49                | 29.7                | 6.9                  | 32.0                  | 115.5                | 0.56                     | 2.87                 |
| P9                | 100               | 1.25                | 49.6                | 6.9                  | 32.0                  | 96.9                 | 0.56                     | 2.87                 |
| P11               | 300               | 0.36                | 29.7                | 6.9                  | 32.0                  | 117.6                | 0.56                     | 2.87                 |

M<sub>mbs</sub> : masse de la solution aqueuse à 0.25% massique de metabisulfite de sodium

15

Tableau 3: caractérisation par SEC des polymères P8 à P11

| Polymer reference | M target (kg/mol) | Mw (kg/mol) | Ip  |
|-------------------|-------------------|-------------|-----|
| P8                | 50                | 94          | 1.3 |
| P9                | 100               | 185         | 1.3 |
| P10               | 200               | 320         | 1.3 |
| P11               | 300               | 630         | 1.4 |

**Exemple 3****Evaluation des polymères dibloc dans des coulis de ciment**

Les polymères diblocs P2 à P7 préparés dans les exemples 1 et le témoin préparé dans l'exemple 2 ont été utilisés pour réaliser des coulis de ciment pétrolier de densité conventionnelle de 15.8ppg (1ppg=0.1205kg/L) ayant la formulation suivante :

|                                               |         |
|-----------------------------------------------|---------|
| Eau de ville :                                | 334,4 g |
| Polymère dibloc (à 20% en solution aqueuse) : | 19.5g   |
| Anti-mousse organique :                       | 2,1 g   |
| Ciment Dykheroff black label (API Class G) :  | 781,5 g |

10 L'agent de contrôle de filtrat est mélangé aux additifs liquides et à l'eau de ville avant incorporation du ciment.

La formulation et le test de filtration ont été réalisés selon la norme de l'American Petroleum Institute (API recommended practice for testing well cements 10B, 2nd edition  
15 April 2013).

Après mélange et dispersion de l'ensemble des constituants de la formulation, le coulis obtenu a été conditionné à 88°C pendant 20 minutes dans un consistomètre atmosphérique (modèle 1250 fourni par Chandler Engineering Inc.) préalablement stabilisé à cette température, ce qui permet de simuler les conditions subies par le coulis  
20 de ciment lors de la descente dans un puits.

La rhéologie des coulis de ciment est ensuite évaluée au moyen d'un viscosimètre rotatif Chandler (model Chann 35) à la température de conditionnement du laitier de ciment. La viscosité est mesurée en fonction du gradient de cisaillement et le profil rhéologique du laitier de ciment est interprété en considérant qu'il s'agit d'un fluide de Bingham. Les  
25 grandeurs caractéristiques extraites sont donc la viscosité plastique (PV exprimé en mPa.s) et le seuil d'écoulement (Yield stress exprimé en lb/100ft<sup>2</sup>). La performance en contrôle de filtrat a été déterminée par une filtration statique à 88°C dans une cellule double ouverture de capacité 175mL équipée de grille métallique 325meshx60mesh (fourni par OFITE Inc., référence 170-45). Les performances des polymères dans les  
30 formulations de ciment sont reportées dans le tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4 : performances

| Polymer reference | Mw (kg/mol) | FL API vol (mL) | PV (mPa.s) | yield stress (lb/100ft2) |
|-------------------|-------------|-----------------|------------|--------------------------|
| P7                | 33          | 55              | 7.5        | 0                        |
| P6                | 66          | 55              | 23         | 0                        |
| P5                | 121         | 46              | 36         | 0                        |
| P4                | 286         | 58              | 81         | 5                        |
| P3                | 394         | 44              | 129        | 37                       |
| P2                | 1090        | 52              | 62         | 43                       |

Les polymères de masse molaire faibles agissent comme des agents dispersants avec de viscosités et des seuils d’écoulements très faibles à nul. A contrario, des polymères de masses molaires élevées agissent comme des épaississants et renforcent la viscosité et le seuil d’écoulement. Ces modulations de rhéologie se font tout en assurant un bon contrôle de filtrat avec un volume API restant très faible, proche de 50mL.

Exemple 4

Evaluation des polymères dibloc en tant qu’agent de suspension dans des coulis de ciments de basse densité

Les polymères dibloc de haute masse (P1 et P2) sont formulés dans des laitiers de ciment de basse densité pour évaluer leur capacité à contrôler la rhéologie et éviter la décantation du ciment tout en assurant un bon contrôle de filtrat. Comme dans l’exemple 3, les slurry sont préparés selon la norme de l’American Petroleum Institute (API recommended practice for testing well cements 10B, 2nd edition April 2013). Les formulations sont réalisées en utilisant les masses rapportées dans le tableau 5 ci-dessous

Tableau 5 : formulations ciments basse densité

| Densité coulis de ciment (ppg) | FLA concentration (%bwoc) | m ciment (g) | m eau (g) | m polymère dibloc (g) |
|--------------------------------|---------------------------|--------------|-----------|-----------------------|
| 15                             | 0.5                       | 756.9        | 407.6     | 3.78                  |
| 13.75                          | 0.5                       | 614.9        | 453.1     | 3.07                  |
| 12.5                           | 0.5                       | 472.5        | 498.7     | 2.36                  |
| 12.5                           | 0.75                      | 472.5        | 498.3     | 3.54                  |
| 12.5                           | 1                         | 472.5        | 498.6     | 4.72                  |

Après mélange et dispersion de l'ensemble des constituants de la formulation, le coulis obtenu a été conditionné à 25°C pendant 20 minutes dans un consistomètre atmosphérique (modèle 1250 fourni par Chandler Engineering Inc.) préalablement stabilisé à cette température.

La rhéologie des coulis de ciment est ensuite évaluée au moyen d'un viscosimètre rotatif Chandler (model Chann 35) à la température de conditionnement du laitier de ciment. La viscosité est mesurée en fonction du gradient de cisaillement et le profil rhéologique du laitier de ciment est interprété en considérant qu'il s'agit d'un fluide de Bingham. Les grandeurs caractéristiques extraites sont donc la viscosité plastique (PV exprimé en mPa.s) et le seuil d'écoulement (Yield stress exprimé en lb/100ft<sup>2</sup>).

La prévention de la sédimentation au sein du laitier de ciment est évaluée par un test « d'eau libre » qui consiste à laisser sédimenter le laitier de ciment dans une éprouvette graduée pendant 2 heures à la température de test. La procédure de réalisation de ce test est référencée dans la norme API recommended practice for testing well cements 10B, (2nd edition April 2013).

La performance en contrôle de filtrat a été déterminée par une filtration statique à 25°C dans une cellule double ouverture de capacité 175mL équipée de grille métallique 325meshx60mesh (fourni par OFITE Inc., référence 170-45). Les performances des polymères dans les formulations de ciment sont reportées dans le tableau 4 ci-dessous :

Tableau 6 : performances polymères diblocs ciments basse densité

| Polymère | Densité coulis de ciment (ppg) | FLA concentration (%bwoc) | PV (mPa.s) | Yield stress (lb/100ft <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> | V <sub>API</sub> (mL) | free fluid (mL/100mL) |
|----------|--------------------------------|---------------------------|------------|----------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| P2       | 15                             | 0.5                       | 75         | 17                                                 | 37                    | 0                     |
| P2       | 13.75                          | 0.5                       | 48         | 4                                                  | 42                    | 1                     |
| P2       | 12.5                           | 0.5                       | 18         | 1                                                  | 70                    | 50                    |
| P2       | 12.5                           | 0.75                      | 27         | 3                                                  | 47                    | 40                    |
| P2       | 12.5                           | 1                         | 42         | 3                                                  | 36                    | 20                    |
| P1       | 12.5                           | 0.5                       | 27         | 3                                                  | 91                    | 15                    |
| P1       | 12.5                           | 0.75                      | 32         | 9                                                  | 49                    | 0                     |
| P1       | 12.5                           | 1                         | 39         | 12                                                 | 38                    | 0                     |

L'exemple ci-dessus permet de démontrer la capacité de suspension des diblocs de masse molaire élevée permettant d'assurer une bonne suspension du laitier de ciment en

permettant de réduire ou de faire disparaître le free fluid sur des laitiers de ciment de basse densité. Cette suspension est réalisée tout en assurant un bon contrôle de filtrat avec des volumes V API faibles.

**REVENDICATIONS**

1.- Utilisation, à titre d'agent de contrôle du filtrat et de rhéologie dans un fluide (F) injecté sous pression dans une formation souterraine,

où ledit fluide (F) comprend des particules solides (p) et/ou est mis en contact avec des particules solides (p) au sein de la formation souterraine suite à son injection,

d'un polymère séquencé (P) comprenant :

- un premier bloc (A) qui s'adsorbe sur au moins une partie des particules (p); et
- un deuxième bloc (B), de composition distincte de celle dudit premier bloc (A), de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10 000 g/mol, et soluble dans le fluide (F).

2.- Utilisation selon la revendication 1, où le polymère a une masse moyenne en poids supérieures à 500 000 g/mol et où il est utilisé pour réduire, voire inhiber, la sédimentation des particules tout en assurant un effet de contrôle du filtrat.

3.- Utilisation selon la revendication 1, où le polymère a une masse moyenne en poids inférieure à 200 000 g/mol et où il est utilisé pour réduire la viscosité du fluide tout en assurant un effet de contrôle du filtrat.

4.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, où le fluide (F) injecté comprend le polymère (P) mais ne comprend pas de particules solides (p), et rencontre lesdites particules (p) au sein de la formation souterraine suite à son injection.

5.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, où le fluide (F) injecté comporte avant l'injection au moins une partie des particules (p) associées au polymère (P), le polymère étant avantageusement employé dans ce cas en tant qu'agent dispersant et stabilisant de la dispersion des particules (p).

6.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, où le fluide (F) est un fluide aqueux et où le bloc (B) est un bloc constitué au moins majoritairement par des unités monomères choisies dans le groupe consistant en les unités monomères U1 à U5 définies ci-dessous, et les mélanges de ces unités monomères :

- unités monomères U1 : unités monomères comprenant un groupement fonctionnel acrylamide
- unités monomères U2 : unités monomères comprenant un groupement fonctionnel acide sulfonique ou sulfonate
- 5 - unités monomères U3 : unités monomères neutres incluant les esters d'acides mono- ou di- carboxyliques [alpha],[beta]-éthyléniquement insaturés avec des alcanediols en C2-C30 ou des polyéthyléneglycol, et les acrylate de tétrahydrofurfuryle, vinyl acétamide, vinyl pyrrolidone, N-vinyl pipéridone, N-vinyl caprolactam, N-vinyl-5-méthyl-2-pyrrolidone, N-vinyl-5-éthyl-2-pyrrolidone, 10 N-vinyl-6-méthyl-2-pipéridone, N-vinyl-6-éthyl-2-pipéridone, N-vinyl-7-méthyl-2-caprolactam, N-vinyl-7-éthyl-2-caprolactame.
- unités monomères U4 : unités monomères porteuses de groupements ammonium, incluant les amides d'acides mono- ou di- carboxyliques [alpha],[beta]-éthyléniquement insaturés avec des diamines ayant au moins un 15 groupe amine primaire ou secondaire ; les N,N-diallylamines et N,N-diallyl-N-alkylamines.
- unités monomères U5 : unités monomères acrylate, porteuses de groupement COOH ou COO<sup>-</sup>,

le bloc (B) pouvant optionnellement comprendre des monomères hydrophobes en faibles 20 proportions, typiquement à raison de 0,05% à 10% en masse par rapport à la masse totale d'unité monomères dans le bloc (B).

#### 7.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6 où :

- les particules (p) sont des particules de carbonate de calcium ou de ciment ; et le bloc (A) est constitué au moins majoritairement par des unités monomères U5 25 (avantageusement présentes) et/ou U3 et/ou U6 ; et le bloc B est constitué au moins majoritairement par des unités U1 et/ou U2 ;
- ou
- les particules (p) sont des particules de carbonate de silice ou de sable ; et le bloc (A) est constitué au moins majoritairement par des unités monomères U3 et/ou U4 30 et/ou U7 ; et

le bloc B est constitué au moins majoritairement par des unités U1 et/ou U2 et/ou U5 ;

ou

- les particules (p) sont des particules d'argile ; et

le bloc (A) est constitué au moins majoritairement par des unités monomères U4 et/ou U6

5 ; et

le bloc B est constitué au moins majoritairement par des unités U1 et/ou U2 ;

ou

- les particules (p) sont des particules de noir de carbone ; et

le bloc (A) est constitué au moins majoritairement par des unités monomères

10 hydrophobes U8; et

le bloc B est constitué au moins majoritairement par des unités U1 et/ou U2 et/ou U5 ;

où :

- les unités monomères U1 à U5 sont telles que définies dans la revendication 4 ;
- 15 ○ les unités monomères U6 sont des unités monomères porteuses de groupements phosphate, phosphonate ou phosphinate, sous forme d'acide libre et/ou sous forme saline ,
- les unités monomères U7 sont des unités (méth)acrylate fonctionnalisé par des polydimethylsiloxanes
- 20 ○ les unités monomères U8 sont des unités hydrophobes incluant notamment les esters d'acides mono ou di-carboxylique [alpha],[beta]-éthyléniquement insaturés avec des alcools en C1-C20, les unités monomères vinylaromatiques comme le styrène par exemple, et les unités monomères fluorés.

25 8.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7 où le fluide (F) est un coulis de ciment pétrolier, qui comprend le polymère (P) comme additif.

9.- Utilisation selon la revendication 8, où :

- le bloc (B) comprend des unités monomères U1 comprenant un groupement fonctionnel acrylamide, notamment des unités diméthylacrylamide DMA, et optionnellement des unités U2 comprenant un groupement fonctionnel acide sulfonique ou sulfonate, notamment des unités acide acrylamidométhylpropanesulfonique (AMPS) ;

5 et

- le bloc (B) a une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 150 000 et 750 000 g/mol, de préférence entre 200 000 et 700 000 g/mol.

10 10.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7 où le fluide (F) est un fluide de forage ou un fluide de fracturation, qui comprend le polymère (P) associé à des particules (p).

11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, où le polymère (P) est un polymère préparé par polymérisation radicalaire contrôlée.