



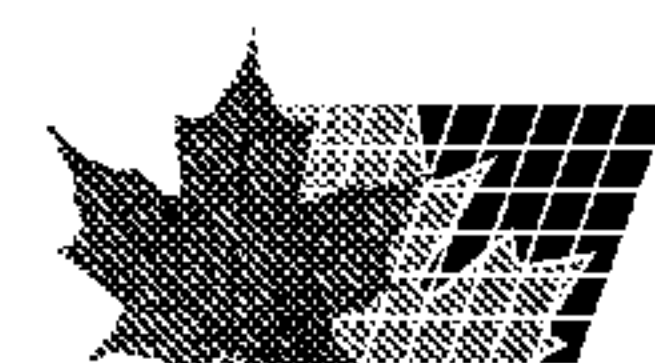
(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/02/03
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/08/18
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/04/05
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/07/31
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: GB 2005/000373
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/074688
(30) Priorité/Priority: 2004/02/03 (GB0402395.8)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *A01N 57/34* (2006.01),
A01N 25/10 (2006.01), *A01N 25/30* (2006.01),
C02F 5/14 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
TALBOT, ROBERT ERIC, GB;
JONES, CHRISTOPHER RAYMOND, GB
(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA UK LIMITED, GB
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION SYNERGIQUE COMPORTANT UN SULFATE DE TETRAKIS (HYDROXYMETHYL)
PHOSPHONIUM ET UN BIOPENETRANT
(54) Title: SYNERGISTIC COMPOSITION COMPRISING A TETRAKIS (HYDROXYMETHYL) PHOSPHONIUM
SULPHATE AND A BIOPENETRANT

(57) **Abrégé/Abstract:**

Composition synergique comprenant un sulfate de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium et un biopénétrant, dans lequel le biopénétrant comprend un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un acide sulfonique, ledit polymère ou copolymère se terminant soit par un acide vinylphosphonique ou un acide vinylidène-1,1-diphosphonique ou ayant de tels monomères incorporés dans le squelette polymère. Utilisation de cette composition comme biocide ou pour dissoudre un sulfure de métal, notamment dans un procédé de traitement d'un réseau d'alimentation.



PRÉCIS DE LA DIVULGATION

Composition synergique comprenant un sulfate de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium et un biopénétrant, dans lequel le biopénétrant comprend un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un acide sulfonique, ledit polymère ou copolymère se terminant soit par un acide vinylphosphonique ou un acide vinylidène-1,1-diphosphonique ou ayant de tels monomères incorporés dans le squelette polymère. Utilisation de cette composition comme biocide ou pour dissoudre un sulfure de métal, notamment dans un procédé de traitement d'un réseau d'alimentation.

COMPOSITION SYNERGIQUE COMPORTANT UN SULFATE DE TETRAKIS(HYDROXYMÉTHYL)PHOSPHONIUM ET UN BIOPÉNÉTRANT

La présente invention concerne des compositions synergiques biocides ou de dissolution de sulfures de métal.

La présente invention représente une invention de sélection relative à notre demande de brevet PCT publiée WO 99/33345.

10 Ledit document WO 99/33345 décrit des compositions synergiques biocides qui comprennent une « THP », un biopénétrant sans agent tensioactif compatible avec la « THP » et éventuellement un agent tensioactif.

Le terme « THP » est défini dans le document WO 99/33345 comme désignant soit un sel de tétrakis(hydroxyalkyl)phosphonium ou une tris(hydroxyalkyl)phosphine. Pour éviter toute confusion, nous les appellerons respectivement « sels THP » ou « THP » ci-après.

20 Des exemples de biopénétrants sans agent tensioactif décrits dans ledit document WO 99/33345 comprennent des dérivés phosphonés d'acides carboxyliques, par exemple les télomères phosphonés décrits dans nos demandes de brevets européens publiées n^{os} EP-A-0 491 391 et EP-A-0 861 846.

D'autres biopénétrants sans agent tensioactif décrits dans ledit document WO 99/33345 comprennent un copolymère de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-diaminoéthane avec un bis(2-chloroéthyl)éther. Il est offert sur le marché sous la marque de commerce WSCP et sera ainsi appelé ci-après.

30 Lorsque des agents tensioactifs sont utilisés, des

exemples décrits dans ledit document WO 99/33345 comprennent des agents tensioactifs sulfonés (anioniques) et des agents tensioactifs cationiques tels que ceux basés sur des composés d'ammonium quaternaire, ainsi que des agents tensioactifs non ioniques, amphotères et semi-polaires.

10 De manière inattendue, nous avons découvert que lorsque le biopénétrant est un polymère ou un copolymère à extrémité d'acide phosphonique, il agit de manière synergique avec un sel THP pour améliorer considérablement l'efficacité biocide du sel THP à la fois contre les bactéries planctoniques (nageant librement) et les bactéries sessiles (attachées).

De manière inattendue, on a découvert que, lorsque le biopénétrant est un polymère ou un copolymère à extrémité d'acide phosphonique, il agit de manière synergique avec un sel THP pour améliorer l'efficacité du sel THP dans la dissolution d'un dépôt de sulfure de métal, spécialement de sulfure de fer.

20 Par conséquent, une réalisation de la présente invention concerne une composition synergique comprenant:

- (i) un sulfate de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium et
- (ii) un biopénétrant, dans lequel le biopénétrant comprend un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un acide sulfonique, ledit polymère ou copolymère se terminant soit par un acide vinylphosphonique ou un acide vinylidène-1,1-diphosphonique ou ayant de tels monomères incorporés dans le squelette polymère.

La composition synergique peut être une composition synergique biocide et/ou une composition synergique de dissolution de sulfure de métal (par ex., sulfure de fer).

10 Le biopénétrant peut comprendre un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un acide sulfonique, ledit polymère ou copolymère se terminant soit par un acide vinylphosphonique (VPA) ou un acide vinylidène-1,1-diphosphonique (VDPA) ou ayant de tels monomères incorporés dans le squelette polymère ; en conséquence, le biopénétrant peut être un copolymère aléatoire incorporant des monomères de VPA et/ou de VDPA.

Le polymère ou le copolymère du biopénétrant peut, de façon appropriée, être un polyacrylate ou un copolymère d'acrylate/sulfonate.

20 Conformément aux modes de réalisation de la présente invention, le biopénétrant peut être un polyacrylate terminé par un acide vinylphosphonique (ci-après appelé « polymère à extrémités coiffées de VPA ») ou par un acide vinylidène-1,1-diphosphonique (ci-après appelé « polymère à extrémités coiffées de VDPA »), ou peut être un polyacrylate incorporant des monomères de VPA et/ou de VDPA.

Dans d'autres modes de réalisation préférés, le biopénétrant peut être un copolymère d'acrylate/sulfonate terminé par un acide vinylidène-1,1-diphosphonique (ci-après appelé « copolymère à

extrémités coiffées de VDPA ») ou par un acide vinylphosphonique (ci-après appelé « copolymère à extrémités coiffées de VPA »), ou peut être un copolymère d'acrylate/sulfonate incorporant des monomères de VPA et/ou de VDPA.

10 Dans la composition de la présente invention, le rapport préféré d'un polymère ou d'un copolymère à extrémités coiffées de VPA ou de VDPA au sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium se situe, lorsqu'il est exprimé comme un pourcentage en poids, dans la plage allant de 0,5 à 50%, par exemple une plage allant de 1 à 50%. De préférence, la plage va de 0,5 à 30%; plus préférentiellement de 1 à 25%, tel que de 1 à 20% par exemple de 1 à 10% ou de 2 à 8%; plus préférentiellement de 1 à 5%, par exemple de 3 à 5% (basé sur les solides actifs et sur de 1 à 74%, par exemple une formulation de sulfate de tétrakis (hydroxyméthyl)phosphonium actif de 50%).

Dans un mode de réalisation, le biopénétrant est un polymère à extrémités coiffées de VPA ou un copolymère à extrémités coiffées de VDPA.

20 Le rapport préféré d'un polymère à extrémités coiffées de VPA ou d'un copolymère à extrémités coiffées de VDPA au sel THP se situe, lorsqu'il est exprimé comme un pourcentage en poids, dans la plage allant de 0,5 à 50 %, tel que de 0,5 à 30 % ; de préférence de 1 à 25 %, tel que de 1 à 20 %, par exemple de 1 à 10 % ou de 2 à 8 % ; plus préférentiellement de 1 à 5 %, par exemple de 3 à 5 % (basé sur les solides actifs et sur de 1 à 74%, par exemple une formulation de sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl) phosphonium actif à 50%.

La composition peut, dans un mode de réalisation, être proposée sous la forme d'une solution, par exemple une solution aqueuse.

En variante, la composition peut être fournie sous forme d'un solide, par exemple un solide formé en enduisant les composants sur, ou en absorbant les composants dans, un substrat d'acide pulvérulent, granulaire ou poreux, tel que l'acide adipique, ou par incorporation dans un substrat cireux.

10 Une autre réalisation de la présente invention concerne l'utilisation des compositions ci-dessus définies comme biocides à la fois contre les bactéries planctoniques (nageant librement) et les bactéries sessiles (attachées).

De préférence, les compositions conformément à la présente invention sont tout aussi efficaces dans la réduction du niveau général des bactéries hétérotrophes et des bactéries réductrices de sulfates dans les eaux.

20 Une autre réalisation de la présente invention concerne un procédé de traitement d'un réseau d'alimentation d'eau contaminé, ou susceptible d'être contaminé, avec des microbes tels que des bactéries, de la moisissure ou des algues, lequel procédé comprend l'ajout audit réseau, séparément ou ensemble, d'une quantité active de manière biocide d'un sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium et d'un biopénétrant, dans lequel le biopénétrant comprend un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un acide sulfonique,

ledit polymère ou copolymère se terminant par un groupe d'acide carboxylique insaturé mono- ou diphosphoné ou étant un copolymère aléatoire contenant un acide carboxylique insaturé mono- ou diphosphoné, tuant ainsi au moins quelques-uns desdits microbes.

10 Le réseau d'alimentation en eau peut, par exemple, être contaminé par un limon de bactéries et/ou des bactéries planctoniques. L'invention peut être utilisée pour traiter des systèmes aérobies tels que des tours de refroidissement, des systèmes de traitement du papier et des systèmes de traitement des eaux usées, et également pour des systèmes anaérobies, tels que de l'huile, des puits, par ex., pendant la récupération secondaire. L'invention peut également être appropriée pour utilisation dans la préservation de boues et de fluides fonctionnels, tels que des boues de forage, des fluides de complétion, des fluides de stimulation et des fluides de fracturation.

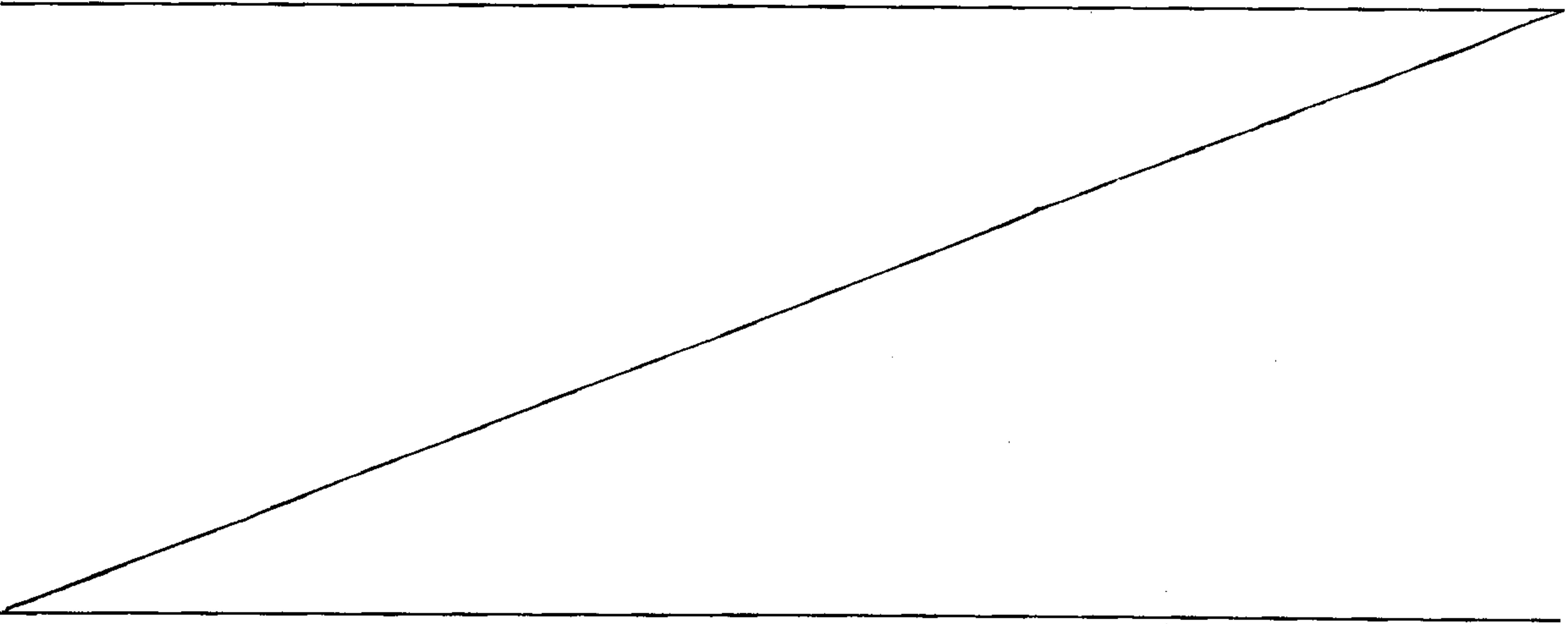
20 Une autre réalisation de la présente invention concerne l'utilisation des compositions pour dissoudre des sulfures de métal, de préférence du sulfure de fer; en particulier, elles peuvent être utilisées pour dissoudre un dépôt de sulfure de fer. Toutefois, le sulfure de métal peut être du sulfure de plomb ou du sulfure de zinc ou une combinaison de sulfures de fer ou de plomb et de zinc.

Le sulfure de fer peut être typiquement une troïlite (FeS) ou une pyrite (FeS₂), mais toutes les espèces de sulfure de fer peuvent être dissoutes à l'aide de l'invention.

6a

Une autre réalisation de la présente invention concerne un procédé de traitement d'un réseau d'alimentation en eau contenant ou en contact avec un dépôt de sulfure de métal, par exemple un dépôt de sulfure de fer, lequel procédé comprend l'ajout audit réseau, séparément ou ensemble, d'un sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium et d'un biopénétrant, dans lequel le biopénétrant comprend un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un acide sulfonique, 10 ledit polymère ou copolymère se terminant par un acide vinylphosphonique ou un acide vinylène-1,1-diphosphonique ou ayant de tels monomères dans le squelette polymère, dissolvant ainsi au moins une partie dudit dépôt.

L'invention peut être utile dans l'industrie du pétrole et des gaz, pour le traitement de systèmes tels que des puits de pétrole, des puits de gaz, des oléoducs, des récipients de stockage et de l'équipement de production, par ex., pendant la récupération secondaire, et dans d'autres réseaux d'eau industriels, par exemple, dans les systèmes de l'industrie du



papier.

La présente invention sera illustrée au moyen des exemples suivants.

5

Dans les exemples, les diverses abréviations auront les significations suivantes :

10 Polymère de VPA : un polyacrylate à terminaison d'acide vinylphosphonique d'un poids moléculaire d'environ 4 000

15 Copolymère de VDPA : un copolymère d'acrylate/sulfonate à terminaison d'acide vinylidène-diphosphonique d'un poids moléculaire de 5 000 à 6 000

GHB : Bactéries générales hétérotrophes

20 SRB : Bactéries réductrices de sulfates

25 Eau OMS : Norme de l'Organisation mondiale de la santé pour la dureté de l'eau standard (voir le tableau I ci-dessous)

Eau SMOW : Étalon moyen de l'eau de mer (voir le tableau II ci-dessous)

30 THPS : une solution aqueuse de 50 % de sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium

35 WSCP : copolymère de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-diamino éthane et de bis(2-chloroéthyl)éther.

- 8 -

TABLEAU I	
Norme de dureté de l'eau de l'OMS	
Un litre contient :	
CaCl ₂ (anhydre)	0,305 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,139 g

TABLEAU II	
Étalon moyen de l'eau de mer	
Cinq litres contiennent :	
NaCl	122,65 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	55,52 g
Na ₂ SO ₄	20,45 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	7,69 g
KCl	3,48 g
NaHCO ₃	1,00 g
KBr	0,50 g
pH ajusté à 8,2 à l'aide de 0,1 N NaOH	

Exemple 1

Essai de suspension quantitative (bactéries
5 planctoniques) dans l'eau OMS

Produit testé Réduction logarithmique des
bactéries générales
hétérotrophes (basée sur 50 ppm
de THPS)

Durée du contact
une heure de trois heures de
contact contact

Témoin	0	0
THPS non formulé	1	5,8
Polymère THPS/VPA*	7,4	Élimination totale
Polymère THPS/VDPA*	7,4	Élimination totale
THPS/0,7 % de WSCP	3,7	7,4

Exemple 2

Essai de suspension quantitatif dans de l'eau potable

5	Produit testé	Valeurs de la réduction logarithmique pour 75 ppm de THPS/trois heures de contact	
		GHB	SRB
	Témoin	0	0
	THPS non formulé	3,8	3
	Polymère THPS/VPA*	5,1	3

Exemple 3

Essais sur des films biologiques (sessile) : eau fraîche (OMS)

10

Produit testé Bactéries viables (GHB) après une dose de 75 ppm de THPS pendant trois heures

Témoin	1×10^5
THPS non formulé	1×10^5
Polymère THPS/VPA*	1×10^2
Polymère THPS/VDPA*	< 10
THPS/2 % d'agent tensioactif sulfoné	1×10^3
(a)	

Exemple 4

Essais sur des films biologiques : eau de mer (SMOW)

15

Produit testé Bactéries viables après une dose de 75 ppm de THPS pendant trois heures

	GHB	SRB
Témoin	1×10^4	1×10^6

- 10 -

THPS non formulé	1×10^2	1×10^4
Polymère THPS/VPA*	< 10	< 10
Polymère THPS/VDPA*	1×10^2	1×10^2
THPS/5 % de composé d'ammonium quaternaire (b)	1×10^2	1×10^3

* Dans chaque cas, le rapport THPS au « polymère » est de 50 % de THPS à 5 % de « polymère », le « polymère » comprenant 25 % de solides comme le sel de sodium.

5

(a) Un sel disodique d'un oxyde de diphényle disulfoné de mono- et dialkyle mélangé, offert sous le nom de DOWFAX[®] 2A1.

10 (b) Un chlorure d'ammonium de benzyle diméthyle alkyle, offert sous le nom d'EMPIGEN[®] BAC 50.

Exemple 5

Essais de dissolution de sulfure de fer

15

Les solutions suivantes sont préparées :

(a) THPS : - THPS (26,6 g) + eau déionisée (73,4 g)

20 (b) Polymère de VPA : - solution de polymère de VPA ayant 20 % d'ingrédient actif (20 g) + eau déionisée (80 g)

(c) Polymère de VDPA : - solution de polymère de VDPA ayant 20 % d'ingrédient actif (20 g) + eau déionisée (80 g)

25 (d) THPS/5 % de polymère de VPA : - THPS (26,6 g) + solution de polymère de VPA ayant 20 % d'ingrédient actif (5 g) + eau déionisée (68,4 g)

30 (e) THPS/5 % de polymère de VDPA : - THPS (26,6 g) + solution de polymère de VDPA ayant 20 % d'ingrédient actif (5 g) + eau déionisée (68,4 g)

(f) THPS/20 % de polymère de VPA : - THPS (26,6 g) + solution de polymère de VPA ayant 20 % d'ingrédient actif (20 g) + eau déionisée (53,4 g)

(g) THPS/20 % de polymère de VDPA : - THPS (26,6 g) +

- 11 -

solution de polymère de VDPA ayant 20 % d'ingrédient actif (20 g) + eau déionisée (53,4 g)

On ajoute 2 g (pesé précisément) d'un dépôt de sulfure de fer (provenant d'un système d'injection d'eau) à chacune de ces solutions. Les solutions sont ensuite agitées dans un bain d'eau chauffée pendant 20 heures à 50 °C ; après cette période, les solutions sont filtrées à travers un papier-filtre pesé. On laisse ensuite sécher le papier-filtre et les solides avant de peser de nouveau ; le poids des solides restants est donc déterminé et le pourcentage de perte de poids est calculé.

Les concentrations de fer dans les solutions filtrées sont également mesurées à l'aide du procédé de fer sur le spectrophotomètre Hach DR2000.

Dissolveur	pH	% de perte de poids	Concentration de Fe ²⁺ dans la solution en ppm
(a) THPS	3,23	63	3120
(b) Polymère de VPA	4,54	60	1310
(c) Polymère de VDPA	3,28	47	1430
(d) THPS + 5 % de polymère de VPA	3,77	74	3320
(e) THPS + 5 % de polymère de VDPA	3,13	78	3560
(f) THPS + 20 % de polymère de VPA	3,94	76	3480
(g) THPS + 20 % de polymère de VDPA	2,99	83	5260

REVENDEICATIONS

1. Composition synergique comprenant :
 - (i) un sulfate de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium et
 - (ii) un biopénétrant, dans lequel le biopénétrant comprend un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un
5 acide sulfonique, ledit polymère ou copolymère se terminant soit par un acide vinylphosphonique ou un acide vinylidène-1,1-diphosphonique ou ayant de tels monomères incorporés dans le squelette polymère.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère ou le
10 copolymère du biopénétrant est un polyacrylate ou un copolymère d'acrylate/sulfonate.
3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle le biopénétrant est un polymère à extrémités coiffées par un acide vinylphosphonique ou un polymère à extrémités coiffées par un acide vinylidène-1,1-diphosphonique ou un polyacrylate
15 incorporant des monomères d'acide vinylphosphonique et/ou d'acide vinylidène-1,1-diphosphonique.
4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le biopénétrant est un copolymère à extrémités coiffées par un acide vinylidène-1,1-diphosphonique ou un copolymère à extrémités coiffées par un acide vinylphosphonique ou un
20 copolymère d'acrylate/sulfonate incorporant des monomères d'acide vinylphosphonique et/ou d'acide vinylidène-1,1-diphosphonique.
5. Composition selon la revendication 3, dans laquelle la proportion du polymère d'acide vinylphosphonique ou d'acide vinylidène-1,1-diphosphonique au sulfate de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium se situe dans la plage allant de 1
25 à 50% en poids.

6. Composition selon la revendication 4, dans laquelle la proportion du copolymère d'acide vinylphosphonique ou d'acide vinylidène-1,1-diphosphonique au sulfate de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium se situe dans la plage allant de 1 à 50% en poids.
- 5 7. Composition selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle la proportion se situe dans la plage allant de 1 à 25 % en poids.
8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle la proportion se situe dans la plage allant de 1 à 5 % en poids.
9. Utilisation d'une composition telle que définie à l'une quelconque des
10 revendications 1 à 8, comme biocide.
10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle l'utilisation biocide se fait contre des bactéries planctoniques et/ou sessiles.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, dans laquelle l'utilisation biocide est la réduction dans l'eau du niveau de bactéries hétérotrophes
15 générales et/ou de bactéries réductrices de sulfates.
12. Procédé de traitement d'un réseau d'alimentation en eau contaminé, ou susceptible d'être contaminé, avec des microbes, lequel procédé comprend l'ajout audit réseau, séparément ou ensemble, d'une quantité active de manière biocide d'un sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium et d'un biopénétrant, en
20 proportions synergiques, dans lequel le biopénétrant comprend un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un acide sulfonique, ledit polymère ou copolymère se terminant soit par un acide vinylphosphonique ou un acide vinylidène-1,1-diphosphonique ou ayant de tels monomères incorporés dans le squelette polymère, tuant ainsi au moins
25 quelques-uns desdits microbes.

13. Procédé de traitement d'un réseau d'alimentation en eau contaminé, ou susceptible d'être contaminé, selon la revendication 12, dans lequel les microbes sont des bactéries, de la moisissure ou des algues.

14. Utilisation d'une composition telle que définie à l'une quelconque des
5 revendications 1 à 8, pour dissoudre un sulfure de métal.

15. Utilisation de la revendication 14, dans laquelle le sulfure de métal est un dépôt de sulfure de fer.

16. Procédé de traitement d'un réseau d'alimentation en eau contenant ou en contact avec un dépôt de sulfure de métal, lequel procédé comprend l'ajout audit
10 réseau, séparément ou ensemble, d'un sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl) phosphonium et d'un biopénétrant, en proportions synergiques, dans lequel le biopénétrant comprend un polymère d'un acide carboxylique insaturé ou un copolymère d'un acide carboxylique insaturé avec un acide sulfonique, ledit polymère ou copolymère se terminant par un acide vinylphosphonique ou un acide
15 vinyldène-1,1-diphosphonique ou ayant de tels monomères incorporés dans le squelette polymère, dissolvant ainsi au moins une partie dudit dépôt.

17. Procédé de la revendication 16, dans lequel le dépôt est un dépôt de sulfure de fer.