

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 932 183

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

②① N° d'enregistrement national :

08 53846

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 F 220/56** (2006.01), C 08 F 220/58, 220/60,
C 08 J 3/075, 3/12, C 09 K 8/512, 8/516, 8/575, E 21 B 33/138,
43/25

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 10.06.08.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.12.09 Bulletin 09/50.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOCIETE D'EXPLOITATION DE PRO-
DUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC
Société anonyme — FR et POWELTEC Société par
actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : BRAUN OLIVIER, MALLO PAUL et
ZAITOUN ALAIN.

⑦③ Titulaire(s) : SOCIETE D'EXPLOITATION DE PRO-
DUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC
Société anonyme, POWELTEC Société par actions sim-
plifiée.

⑦④ Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

⑤④ NOUVEAU POLYAMPHOLYTE, ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES FORMATIONS
ROCHEUSES.

⑤⑦ Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-
inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé obtenu par
copolymérisation d'au moins un monomère à fonction acide
fort libre, partiellement, ou totalement salifiée, d'au moins un
monomère cationique avec au moins un monomère neutre
en présence d'un agent de réticulation., son utilisation pour
préparer un microgel pour le traitement de formations ro-
cheuses.

FR 2 932 183 - A1



La présente invention a pour objet de nouveaux polymères latex inverses et microlatex inverses ainsi que leur utilisation pour préparer des microgels épaississants et/ou stabilisants
5 et/ou sélectifs de réduction de perméabilité des puits dans le domaine de l'industrie du pétrole et du gaz (hydrocarbures CO₂), notamment de la Prévention des Venues d'Eau, du Contrôle de Profils, de la Prévention des Venues de Sable, et de la Récupération Assistée du Pétrole.

Les procédés de Prévention des Venues d'Eau, appliqués aux puits producteurs d'huile ou de gaz permettent un abaissement durable de la fraction d'eau produite par le puits et une
10 augmentation de la production d'huile ou de gaz, si la production globale du puits peut être maintenue ou augmentée. On met parfois en œuvre des polymères, mais ceux-ci restent limités à des perméabilités de zones productrices d'eau relativement peu élevées (en moyenne inférieures à 300 milliDarcy) à cause de la limitation en taille de ces polymères. Comme ils sont en plus mécaniquement, thermiquement et chimiquement fragiles, ils sont rarement
15 utilisés seuls et on leur adjoint le plus souvent des agents stabilisants et/ou réticulants. On préfère utiliser des gels de polymères qu'il s'agisse de gels colmatants, ou de gels dilués (ayant donc une faible concentration en polymère et en réticulant). Le mélange polymère-réticulant est alors injecté dans le puits à traiter avec une cinétique de gélification retardée, le gel ne prenant qu'au bout de quelques heures dans la formation autour du puits. Ces procédés sont
20 cependant considérés comme peu fiables et utilisent souvent des produits polluants à base de sels de chrome ou de résines. De plus, les procédés à base de gels ne permettent de contrôler ni la cinétique de gélification, ni la consistance du gel ; ils engendrent un risque élevé d'endommagement du puits, ils provoquent la rétention et l'adsorption de l'agent réticulant sur la roche réservoir, et ils ne permettent qu'avec difficulté le placement du gel dans les zones à
25 eau et à éviter l'envahissement des zones à huile ou à gaz,

Le nombre grandissant de champs matures, et le développement des puits complexes (puits horizontaux, puits sous-marins, puits multi-branches) combinés au manque de fiabilité des techniques de séparation de fonds, ont rendu très intéressants, les traitements auto-sélectifs de Prévention de Venues d'Eau, c'est-à-dire des traitements pouvant être injectés à travers tout
30 l'intervalle ouvert du puits (injection dite "bullhead"), sans utiliser de moyens mécaniques pour traiter des zones localisées. Dans les cas de tels traitements autosélectifs, comme les couches à huile ou à gaz ne sont pas protégées en cours d'injection, il est impératif d'injecter une formulation affectant peu la perméabilité à l'huile ou au gaz. Les polymères hydrosolubles ou les gels faibles de polymères hydrosolubles, qui sont des produits dits RPM (Relative
35 Permeability Modifiers) réduisent fortement la perméabilité à l'eau des roches, tout en affectant peu la perméabilité à l'huile ou au gaz. Ils agissent en formant une couche adsorbée

de polymère à la paroi des pores, qui reste gonflée au passage de l'eau, mais se contracte sous l'effet des forces capillaires au passage de l'huile ou du gaz. Un bon produit RPM doit donc s'adsorber fortement et de façon irréversible sur la roche, et former une épaisseur de couche bien adaptée à la dimension de pore, avoir une bonne stabilité mécanique, chimique et thermique, ainsi qu'une consistance « molle », lui permettant de se contracter facilement au passage de l'huile ou du gaz.

Dans le traitement autosélectif (« bullhead »), il est également impératif que le placement du produit injecté dans les différentes couches soit optimisé. L'opérateur cherchera à minimiser la profondeur de pénétration dans les couches à huile ou à gaz, de manière à envahir préférentiellement les couches à eau. Le contrôle du placement peut se faire soit par l'utilisation de produits de diversion permettant de protéger temporairement les zones à huile ou à gaz, soit grâce à une propriété inhérente à l'agent RPM, par exemple en choisissant un produit de dimension suffisamment grande (quelques microns) pour ne pas pénétrer dans les couches à huile (généralement les moins perméables).

Lorsque l'on applique les procédés de Prévention des Venues d'Eau aux puits injecteurs d'eau, cette application encore appelée « Traitement de Contrôle des Profils » permet, en injectant un produit de type polymère ou gel de polymère dans les drains de forte perméabilité, de mieux balayer le réservoir et d'éviter le phénomène dit de "water channeling", couramment observé dans les réservoirs hétérogènes. Comme indiqué précédemment, les microgels, du fait de leur grande taille, vont spontanément envahir préférentiellement les drains de plus forte perméabilité, dans lesquels circule l'eau, et vont très peu se propager dans les zones de faible perméabilité, les plus saturées en huile. Ils présentent de ce fait des propriétés de placement supérieures aux polymères.

En matière de Prévention des Venues de Sable, l'industrie pétrolière et gazière utilise parfois des formulations à base de résines. Le mélange résine-durcisseur est injecté dilué dans un solvant hydrocarboné dans la zone à traiter autour du puits. Le temps de prise est suffisamment retardé pour permettre l'injection des produits sous faible pression. Le puits est ensuite fermé pour permettre à la résine de durcir et de consolider la roche. Une fois durcie, la résine se comporte comme un solide. Il est donc impératif, si l'on veut maintenir l'écoulement des fluides dans la zone traitée, ou bien d'ajouter à la formulation un agent chimique permettant de former des chenaux dans la résine, ou bien d'injecter un gaz inerte en cours de durcissement. Les procédés de Prévention de Venues de Sable à base de résine sont cependant relativement peu utilisés car ils mettent en œuvre des composés organiques souvent peu sûrs et toxiques, leur cinétique de prise est difficile à contrôler. L'intervalle traité ne peut excéder quelques pieds d'épaisseur et un à deux pieds de profondeur et les risques d'endommagement du puits sont importants.

La Récupération Assistée des Hydrocarbures par injection de polymères, consiste à épaissir l'eau injectée par ajout de faibles concentrations de polymères hydrophiles, de manière à assurer un meilleur contrôle de mobilité du fluide déplaçant (eau) par rapport au fluide déplacé (hydrocarbure). Le polymère le plus utilisé pour cette application est un copolymère
5 acrylamide/acrylate linéaire et de haut poids moléculaire, dont le pouvoir viscosifiant est très élevé et qui s'adsorbe peu sur la roche réservoir. Cependant, ce type de polymère est peu stable au delà de 70°C, peu stable au cisaillement et est très sensible aux sels qui induisent une diminution importante de son pouvoir viscosifiant.

Les inventeurs ont donc cherché à développer de nouveaux composés qui puissent être
10 mis en œuvre pour préparer des microgels épaississants et/ou stabilisants et/ou sélectifs de réduction de perméabilité des puits dans le domaine de l'industrie du pétrole, et présentant des propriétés améliorées plus particulièrement en termes de Prévention des Venues d'Eau, de Contrôle de Profils, de Prévention des Venues de Sable, et de Récupération Assistée du Pétrole.

15 C'est pourquoi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet un nouveau polyampholyte réticulé, majoritairement anionique, mais comportant aussi des sites cationiques. Le polyampholyte selon l'invention conduit après gonflement dans des fluides aqueux à des microgels, déformables, stables en température, stables mécaniquement, lorsqu'ils sont soumis à un fort cisaillement, et s'adsorbant de manière irréversible.

20 Le polyampholyte selon l'invention est plus particulièrement un latex inverse auto-inversible, un microlatex inverse auto-inversible ou une poudre d'un polyélectrolyte réticulé obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère à fonction acide fort libre, partiellement, ou totalement salifiée, d'au moins un monomère cationique avec au moins un monomère neutre en présence d'un ou de plusieurs agents de réticulation.

25 Selon un aspect particulier de la présente invention, le latex inverse auto-inversible tel que défini ci-dessus, comprend de 20% à 70% massique, et de préférence de 25% à 60% massique de polyélectrolyte réticulé.

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, le microlatex inverse auto-inversible tel que défini ci-dessus, comprend de 15 % à 40 % massique, et de préférence de
30 20% à 30% massique dudit polyélectrolyte.

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, la poudre de polymère obtenue directement dudit latex inverse ou dudit microlatex inverse, est obtenue par séchage et atomisation dudit latex inverse ou dudit microlatex inverse.

Selon cet aspect particulier, ledit latex inverse ou ledit microlatex inverse est
35 préalablement concentré avant séchage et atomisation.

Par partiellement ou totalement salifiée, on signifie dans le cadre de la présente invention que la fonction acide fort est partiellement ou totalement salifiée sous forme d'un sel de métal alcalin tel que par exemple le sel de sodium ou le sel de potassium, ou d'un sel d'ammonium.

5 Par polyélectrolyte réticulé, on désigne un polyélectrolyte non linéaire se présentant à l'état de réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, mais gonflable dans l'eau et conduisant donc à l'obtention d'un gel chimique.

Selon un aspect particulier de la présente invention, l'agent de réticulation est choisi parmi les composés comportant au moins deux liaisons éthyléniques et tout particulièrement
10 parmi l'acide diallyloxy acétique ou un de ses sels et plus particulièrement son sel de sodium, le triallyl amine, le diallylurée, le triméthylol propanetriacrylate, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de diéthylèneglycol, le méthylène bis(acrylamide) ou un mélange de plusieurs de ces composés.

Selon un aspect particulier de la présente invention, l'agent de réticulation est mis en
15 œuvre dans la proportion molaire exprimée par rapport aux monomères mis en œuvre, de 0,001% à 0,5%, et de préférence de 0,005 % à 0,25 %

Par copolymérisation, on signifie dans le cadre de la présente invention, que la réaction de polymérisation met en œuvre au moins trois monomères différents. Elle peut cependant impliquer plus de trois monomères différents.

20 Selon un aspect particulier de la présente invention, par monomère possédant une fonction acide fort, on désigne, les acides sulfoniques ou les acides phosphoniques, et tout particulièrement, l'acide styrènesulfonique, l'acide styrène phosphonique, l'acrylate de (2-sulfo éthyle), le méthacrylate de (2-sulfo éthyle) ou l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényle) amino] 1-propanesulfonique.

25 Selon un autre aspect particulier de la présente invention, la proportion en unité monomérique possédant une fonction acide fort, dans le polyampholyte est comprise entre 1 % et 75 % molaire.

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, la proportion en unité monomère neutre dans le polyampholyte est comprise entre 10 % et 90 % molaire.

30 Selon un autre aspect particulier de la présente invention, la proportion en unité monomère cationique dans le polyampholyte est comprise entre 1% et 75 % molaire.

Selon un aspect tout particulier de la présente invention, par monomère possédant une fonction acide fort, on désigne, l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényle) amino] 1-propanesulfonique (dénommé aussi acide 2-acrylamido-2-méthyl propanesulfonique).

35 Selon un autre aspect particulier de la présente invention, par monomère neutre, on désigne des monomères ne comportant aucune fonction acide fort ou faible ni aucun groupe

chargé positivement. Ils sont plus particulièrement choisis parmi l'acrylamide, le méthacrylamide, le vinylpyrrolidone, le diacétone-acrylamide, le N,N-diméthyl acrylamide, le N-[2-hydroxy 1,1-bis(hydroxyméthyl) éthyl] propénamide, l'acrylate de (2-hydroxy éthyle), l'acrylate de (2,3-dihydroxy propyle), le méthacrylate de (2-hydroxy éthyle), le méthacrylate de (2,3-dihydroxy propyle) ou un dérivé éthoxylé de poids moléculaire compris entre 400 et 1000, de chacun de ces esters.

Selon un autre aspect tout particulier de la présent invention, par monomère neutre, on désigne l'acrylamide, le N,N-diméthyl acrylamide, le N-[2-hydroxy 1,1-bis(hydroxyméthyl) éthyl] propénamide, ou l'acrylate de (2-hydroxy éthyle).

10 Selon un autre aspect particulier de la présent invention, par monomère cationique, on désigne plus particulièrement des monomères comportant une fonction ammonium quaternaire. Ils sont plus particulièrement choisis parmi le chlorure de 2,N,N,N-tétraméthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium, le chlorure de 2,N,N-triméthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium (AMPTAC), le chlorure de N,N,N-triméthyl 3-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium (APTAC), le chlorure de diallyl diméthylammonium (DADMAC), le chlorure de N,N,N-triméthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl)] éthanammonium, le chlorure de N,N,N-triméthyl 2-[(1-oxo 2-méthyl 2-propènyl)] éthanammonium, le chlorure de N,N,N-triméthyl 3-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium (MAPTAC).

20 Selon un autre aspect tout particulier de la présent invention, par monomère cationique, on désigne le chlorure de N,N,N-triméthyl 3-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium (MAPTAC) et le chlorure de N,N,N-triméthyl 3-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium (APTAC).

Lorsque le polyampholyte objet de la présente invention est un latex inverse celui-ci comprend un système émulsionnant de type eau dans huile (E/H) constitué soit d'un seul tensioactif soit d'un mélange de tensioactifs à condition que ledit mélange ait une valeur de HLB suffisamment faible pour induire des émulsions eau dans huile. Comme agent émulsionnant de type eau - dans huile, il y a par exemple les esters de sorbitan, comme l'oléate de sorbitan, comme celui commercialisé par la société SEPPIC sous le nom MONTANE™ 80, l'isostéarate de sorbitan, comme celui commercialisé par la société SEPPIC sous le nom MONTANE™ 70 ou le sesquioléate de sorbitan comme celui commercialisé par la société SEPPIC sous le nom MONTANE™ 83. Il y a aussi certains esters de sorbitan polyéthoxylés, par exemple le monooléate de sorbitan pentaéthoxylé comme celui commercialisé par la société SEPPIC sous le nom MONTANOX™ 81 ou l'isostéarate de sorbitan pentaéthoxylé comme celui commercialisé sous le nom MONTANOX™ 71 par la société SEPPIC. Il y a encore l'alcool oléocétylique diéthoxylé comme celui commercialisé sous le nom SIMULSOL™ OC 35 72 par la société SEPPIC, l'acrylate de lauryle tétraéthoxylé comme celui commercialisé sous

le nom BLEMMER™ ALE 200 ou les polyesters de poids moléculaire compris entre 1000 et 3000, produits de la condensation entre un acide poly(isobutényle) succinique ou son anhydride et un polyéthylène glycol, tels que l'HYPERMER™ 2296 commercialisé par la société UNIQEMA ou enfin les copolymères à blocs de poids moléculaire compris entre 2500 et 3500, 5 comme l'HYPERMER™ B246 commercialisé par la société UNIQEMA ou le SIMALINE™ IE 200 commercialisé par la société SEPPIC.

Le latex inverse auto-inversible objet de la présente invention comprend généralement de 2% à 8% massique de système émulsionnant de type eau dans huile (E/H).

Lorsque le polyampholyte objet de la présente invention est un latex inverse celui-ci 10 comprend un système émulsionnant de type huile dans eau (H/E), celui-ci est constitué soit d'un seul tensioactif soit d'un mélange de tensioactifs à condition que ledit mélange ait une valeur de HLB suffisamment élevée pour induire des émulsions huile dans eau. Comme agent émulsionnant de type huile dans eau, il y a par exemple les esters de sorbitan éthoxylés comme l'oléate de sorbitan polyéthoxylé avec 20 moles d'oxyde d'éthylène, commercialisé par la 15 société SEPPIC sous le nom de MONTANOX™ 80, le laurate de sorbitan polyéthoxylé avec 20 moles d'oxyde d'éthylène, commercialisé par la société SEPPIC sous le nom de MONTANOX™ 20, l'huile de ricin polyéthoxylé avec 40 moles d'oxyde d'éthylène commercialisé sous le nom SIMULSOL™ OL50, l'alcool oléodécylique décaéthoxylé, commercialisé par la société SEPPIC sous le nom SIMULSOL™ OC 710, l'alcool laurique 20 heptaéthoxylé commercialisé sous le nom SIMULSOL™ P7 ou le monostéarate de sorbitan polyéthoxylé avec 20 moles d'oxyde d'éthylène commercialisé par la société SEPPIC sous le nom MONTANOX™ 60.

Le latex inverse auto-inversible objet de la présente invention comprend généralement de 3% à 8% massique d'un système émulsionnant de type huile dans eau (H/E),

25 Lorsque le polyampholyte objet de la présente invention est un microlatex inverse auto-inversible celui-ci comprend un système émulsionnant apte à assurer la formation de microlatex inverses auto-inversible, c'est-à-dire un système tensioactif comprenant au moins un tensioactif de type eau dans huile (E/H), tel que par exemple les esters de sorbitan, comme l'oléate de sorbitan, comme celui commercialisé par la société SEPPIC sous le nom 30 MONTANE™ 80, l'isostéarate de sorbitan, comme celui commercialisé par la société SEPPIC sous le nom MONTANE™ 70 ou le sesquioléate de sorbitan comme celui commercialisé par la société SEPPIC sous le nom MONTANE™ 83, et au moins un tensioactif de type huile dans eau (H/E), tel que par exemple, les esters de sorbitan éthoxylés comme les hexaoléate de sorbitan éthoxylé comme le G1096, G 1086 et G 1087 commercialisé par Uniquema ledit 35 système apte à assurer la formation de microlatex inverses auto-inversibles, ayant un nombre

HLB total supérieur ou égal à 8,5 et inférieur ou égal à 11 et de préférence supérieur ou égal à 9,5 et inférieur ou égal à 10.

Au sens de la présente invention, le nombre HLB est calculé par la formule $HLB = 20 \cdot (1 - I_s/I_a)$, dans laquelle I_s représente l'indice de saponification du système émulsionnant et I_a l'indice d'acide gras de départ ou du mélange d'acides gras de départ comme décrit par N. Schönfeld dans le fascicule intitulé "Surface active éthylène oxide adducts", page 228.

Le microlatex inverse auto-inversible selon l'invention, contient généralement entre 8 % et 20 % massique, d'agents tensioactifs.

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, lorsque le polyampholyte est un latex inverse ou un microlatex inverse auto-inversible, l'huile constitutive de la phase huile est généralement choisie par les huiles minérale commerciale contenant des hydrocarbures saturés comme les paraffines, les isoparaffines, les cycloparaffines, présentant à température ambiante, une densité entre 0,7 et 0,9 et un point d'ébullition supérieur à environ 250°C, telle que par exemple le MARCOL™52, l'ISOPAR™ M ou l'ISOPAR™ L commercialisés par EXXON CHEMICAL ; l'isohexadécane, identifié dans Chemical Abstracts par le numéro RN = 93685-80-4 et qui est un mélange d'isoparaffines en C_{12} , C_{16} et C_{20} contenant au moins 97% d'isoparaffines en C_{16} , parmi lesquelles le constituant principal est le 2,2,4,4,6,8,8-heptaméthyl nonane (RN = 4390-04-9) ; il est commercialisé en France par la société Bayer ou l'isododécane commercialisé aussi en France par la société Bayer.

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, lorsque le polyampholyte est un latex inverse auto-inversible, la phase huile représente de 15% à 40%, et de préférence de 20% à 25%, de la masse totale de la composition.

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, lorsque le polyampholyte est un microlatex inverse auto-inversible, la phase huile représente de 25% à 50%, et de préférence de 30% à 40%, de la masse totale de la composition.

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, lorsque le polyampholyte est un latex inverse auto-inversible, la phase aqueuse représente de 2% à 40% de la masse totale de la composition.

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, lorsque le polyampholyte est un microlatex inverse auto-inversible, la phase aqueuse représente de 15% et 50% de la masse totale de la composition.

Selon un aspect plus particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet un latex inverse auto-inversible ou un microlatex inverse auto-inversible d'un terpolymère réticulé d'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propanesulfonique partiellement ou totalement salifié sous forme de sel de sodium, d'acrylamide et de chlorure de N,N,N-triméthyl 3-[(1-oxo 2-propényl) amino] propanammonium.

Le polyampholyte réticulé objet de la présente invention est préparé par des méthodes connues de l'homme du métier.

Lorsque le polyampholyte réticulé est un latex inverse auto-inversible, on le prépare par le procédé comprenant :

- 5 - la préparation d'une phase aqueuse contenant entre autres les monomères, et au moins un agent réticulant et optionnellement divers additifs technologiques tels que: agent limiteur de chaîne, agent complexant d'espèces métalliques,
- la préparation d'une phase organique contenant entre autres l'huile et le système émulsionnant de type eau dans huile ;
- 10 - l'introduction de la phase aqueuse dans la phase grasse sous agitation puis soumise à l'action d'un cisaillement important à l'aide d'un appareil de type Ultra Turrax ou Silverson.
- la réaction de polymérisation sous barbotage d'azote, amorcée en présence d'un agent initiateur de radicaux libres.
- 15 - l'ajout du système émulsionnant de type huile dans eau.

Un tel procédé est par exemple décrit dans la demande de brevet européen EP 1 047 716.

Lorsque le polyampholyte réticulé est un microlatex inverse auto-inversible, on le prépare par le procédé comprenant :

- 20 - la préparation d'une phase aqueuse contenant entre autres les monomères, et au moins un agent réticulant et optionnellement divers additifs technologiques tels que: agent limiteur de chaîne, agent complexant d'espèces métalliques,
- la préparation d'une phase organique contenant en outre l'huile et le système tensioactif apte à former une microémulsion inverse, puis
- 25 - l'introduction de la phase aqueuse dans la phase grasse sous agitation,
- la réaction de polymérisation sous barbotage d'azote, amorcée en présence d'un agent initiateur de radicaux libres.

Un tel procédé est par exemple décrit dans la demande de brevet européen EP 1 371 692.

- 30 Lorsque le polyampholyte réticulé est une poudre elle est par exemple préparée par séchage notamment par atomisation du latex inverse correspondant selon le procédé dans la demande de brevet européen EP 1 496 081 ou par suspension inverse selon le procédé décrit dans la demande de brevet européen EP 0 408 433.

- 35 Selon un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé de préparation de microgels par dilution d'un polyampholyte tel que défini ci-dessus, dans l'eau.

Dans le procédé tel que défini ci-dessus, la dilution est effectuée dans une eau, de préférence de salinité modérée, de préférence inférieure ou égale à 2% TDS (Total Dissolved Salt, ou sel dissout total), et si nécessaire sous agitation afin de briser l'émulsion. L'eau mise en œuvre est généralement de l'eau de production ou un mélange d'eau de production et d'eau plus
5 douce (eau de rivière, eau courante) ou tout autre type d'eau satisfaisant ayant la salinité désirée.

Le pH d'utilisation de la présente composition se situera dans un domaine entre 4 et 11, de préférence entre 5 et 9.

Le taux de dilution du polyampholyte selon le procédé tel que défini précédemment,
10 est généralement compris entre 0,01% massique et 2,00% massique exprimé en masse de copolymère par rapport à la masse totale de la solution.

Le taux relativement faible de réticulation du polyampholyte objet de la présente invention, permet de conférer une élasticité et donc une capacité de déformation importante aux microgels. Ce type de microgels est qualifié de "déformable" ("soft microgels") par
15 opposition à des microgels à fort taux de réticulation qui se rapprocheraient de sphères dures. Ces microgels présentant un degré élevé de capacité de déformation en font de potentiels bons agents RPM ("Relative Permeability Modifiers").

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé de traitement de formations rocheuses souterraines ou non et plus particulièrement de puits producteurs à huile ou à gaz, de
20 puits injecteurs d'eau visant à balayer les réservoirs d'hydrocarbures (huile ou gaz) ou de puits de gaz de mine ou de puits de stockage de gaz, caractérisé en ce qu'il comprend une étape "injection dans sur ladite formation rocheuse ou dans ledit puits, du microgel obtenu par le procédé

Le traitement de ce type de puits s'opère sur une épaisseur limitée sur la surface du
25 puits (quelques mètres). Il concerne la prévention des venues d'eau, la prévention des venues de gaz, la prévention des venues de sable. Il peut également concerner le contrôle de profils, la récupération assistée par balayage (Chemical Flooding), à partir de puits injecteurs, la consolidation des sables, les traitements de colmatage (puits de mines), ou pour l'abandon de zones.

30 Par le traitement du puits mis en œuvre, il se forme un film hydrophile polymérique, qui couvre la surface de la roche, qui évite ainsi son érosion.

Selon le type de puits, il pourra être judicieux d'injecter un préflush (eau, polymère seul, fluide de diversion, ...) avant d'injecter la solution de microgels.

Selon un aspect particulier du procédé, le traitement tel que défini ci-dessus s'adresse à
35 des puits ou à des réservoirs dont la température est comprise entre 10°C et 200°C, de préférence entre 20°C et 150°C.

Selon un aspect particulier du procédé, le traitement tel que défini ci-dessus s'adresse à des réservoirs dont la salinité est comprise entre 0 g/L et 350 g/L TDS, de préférence entre 0 g/L et 100 g/L TDS.

Les principaux avantages de la technique du « film hydrophile » par rapport à la consolidation par les résines sont les suivants :

La mise en œuvre de composés hydrosolubles non toxiques ;

L'utilisation de produits RPM, permettent naturellement de laisser passer l'huile ou le gaz ;.

La possibilité de traiter tout l'intervalle ouvert, sur de fortes épaisseurs et des profondeurs de plusieurs mètres.

Le placement favorisé dans les zones les plus perméables, généralement les plus productrices de sable et ou d'eau.

Les microgels selon l'invention présentent une forte énergie d'adsorption Ils ont une plus grande stabilité mécanique, chimique et thermique et permettent de former une couche adsorbée épaisse, donc un film protecteur plus épais que celui formé par un polymère linéaire de haut poids moléculaires.

Ils autorisent un contrôle beaucoup plus aisé du puits traité et limitent les risques de colmatage bien plus faibles qu'avec des formulations gélifiantes ou des résines.

A la suite du traitement opéré avec les microgels, lorsque le puits est remis en production, une réduction de la perméabilité à l'huile ou au gaz peut cependant intervenir dans la zone hydrocarbonée. Cependant, une fois que le fluide injecté (solution de microgels) est reproduit, celui-ci est remplacé par l'hydrocarbure. Du fait de la seule pression capillaire, les microgels qui sont de nature déformable, sont alors compressés à la paroi des restrictions de pore permettant ainsi à la phase hydrocarbonée de s'écouler vers le puits producteur sans altération de sa perméabilité relative.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 : Préparation d'un latex inverse auto-inversible de terpolymère AMPS/AM/APTAC (38,5/58,5/3), réticulé au MBA (polyampholyte (majoritairement anionique))

On prépare une phase organique en introduisant 27,5 g d'oléate de sorbitan (par exemple MONTANE™ 80) dans 220 g d'EXXSOL™ D100, constitué d'un mélange d'hydrocarbures cycloparaffiniques et paraffiniques . On y ajoute 0,1 g d'azo-bis-isobutyronitrile.

Parallèlement on prépare une phase aqueuse en introduisant :

- 50 g d'eau,

- 124 g d'acrylamide (AM),
 - 481,2 g d'une solution commerciale à 55 % du sel de sodium de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS),
 - 24,8 g d'une solution commerciale à 75% du chlorure d'acrylamido propyl
- 5 N,N,N-triméthyl ammonium (APTAC),
- 0,02 g de méthylène-bis-acrylamide (MBA),
 - 0,45 g d'une solution commerciale à 40% de diéthylène triamine pentaacétate de sodium.

On ajuste le pH de la phase aqueuse à 5,3 en ajoutant la quantité requise d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (environ 1 g)

La quantité totale de phase aqueuse est alors ajustée à 682 g par ajout d'eau

La phase aqueuse est ensuite dispersée sous agitation dans la phase huile puis soumise à l'action d'un cisaillement important à l'aide d'une turbine de type Ultra-Turrax. ou Silverson. L'émulsion inverse ainsi obtenue est alors soumise à un barbotage d'azote de manière à enlever l'oxygène dissout. Après avoir refroidi l'émulsion inverse à environ 10°C,

15 on initie la réaction de polymérisation par ajout du couple oxydoréducteur : Hydroperoxyde de cumène / métabisulfite de sodium. La température s'élève jusqu'à environ 80°C. On laisse ensuite la réaction de polymérisation se poursuivre jusqu'à l'obtention d'un palier de température indiquant la fin de la réaction. On maintient alors le milieu réactionnel à cette

20 température de manière à éliminer les monomères résiduels, puis on ajoute à environ 35°C, 50 g d'alcool laurique éthoxylé à 7 moles. On filtre et on recueille le latex inverse ainsi obtenu.

EXEMPLE 2 : Préparation d'une poudre de terpolymère AMPS/AM/APTAC (38,5/58,5/3), réticulé au MBA

25 On opère comme à l'exemple 1 en remplaçant dans la phase organique l'EXXSOL™ D 100 par l'ISOPAR™ M. On obtient le latex inverse auto-inversible attendu que l'on sèche par atomisation au moyen d'un atomiseur, par exemple un appareil DF520B fabriqué par la société ICF Industrie CYBEC (Maranello Italie), pour obtenir la poudre attendue

EXEMPLE 3 : Préparation d'un microlatex inverse auto-inversible de terpolymère AMPS/AM/APTAC (38,5/58,5/3), réticulé au MBA (polyampholyte majoritairement anionique)

On introduit sous agitation dans un réacteur de polymérisation :

- 389 g d'ISOPAR™ M (iso paraffine C13/C14),
- 35 - 31,3 g de MONTANE™ 80 (oléate de sorbitan),

12

- 108,7 g de MONTANOX™ 85 [Tri-oléate de sorbitan éthoxylé à 20 moles d'oxyde d'éthylène (20OE)]

- 336,1 g d'une solution commerciale à 55 % du sel de sodium de l'acide 2 acrylamido 2 méthyl propane sulfonique (AMPS),

5 - 86 g d'acrylamide (AM),

- 17,1 g d'une solution à 75% de chlorure d'acrylamidopropyltriméthyl ammonium (APTAC),

- 0,16 g de méthylène bis acrylamide (MBA).

La polymérisation est effectuée après barbotage d'azote à l'aide du couple rédox :
10 hydroperoxyde de cumène et métabisulfite de sodium Après maintien du milieu réactionnel à la température finale de polymérisation pendant le temps nécessaire à la réduction des monomères résiduels., le microlatex attendu est récupéré après refroidissement et filtration

EXEMPLE 4 : Préparation d'une poudre de terpolymère AMPS/AM/APTAC

15 **(38,5/58,5/3), réticulé au MBA**

Le microlatex inverse auto-inversible préparé à l'exemple 3 est séché au moyen d'un atomiseur, par exemple un appareil DF520B fabriqué par la société ICF, Industrie CYBEC. (Maranello Italie) pour obtenir la poudre attendue.

20 **EXEMPLE 5 : Préparation d'un latex inverse auto-inversible de terpolymère AMPS/AM/APTAC (10/60/30), réticulé au MBA (polyampholyte majoritairement cationique)**

On procède comme à l'exemple 1 en introduisant les charges suivantes dans la phase aqueuse :

25 - 150 g d'eau permutée,

- 130 g d'acrylamide (AM)

- 125 g d'une solution commerciale à 55 % du sel de sodium de l'acide 2 acrylamido 2 méthyl propane sulfonique (AMPS),

30 - 233g d'une solution commerciale à 75% du chlorure d'acrylamido-propyltriméthylammonium (APTAC),

- 0,02 g de méthylène bis acrylamide (MBA),

- 0,45 g d'une solution commerciale à 40% de diéthylène triamine pentaacétate de sodium.

On ajuste le pH de la phase aqueuse à 4 et on complète à 682 g par ajout d'eau
35 permutée. On prépare une phase organique en introduisant 27,5 g de MONTANE™ 80 (oléate de sorbitan) dans 220 g d'ISOPAR™ M. On y ajoute 0,1 g d'azo-bis-isobutyronitrile.

EXEMPLE 6- : Préparation d'une poudre de terpolymère AMPS/AM/APTAC (10/60/30), réticulé au MBA

Le latex inverse auto-inversible préparé à l'exemple 5 est séché au moyen d'un atomiseur, par exemple un appareil DF520B fabriqué par la société ICF, Industrie CYBEC. (Maranello Italie) pour obtenir la poudre attendue.

EXEMPLE 7 : Evaluation des propriétés de microgels à partir du latex inverse préparé selon l'Exemple 1

10

Le microgel considéré, dénommé Microgel A, contient 37% en mole de fonctions anioniques et 3% de fonctions cationiques. Il a été soumis à un ensemble de tests comparables à ceux décrits dans l'exemple 5 de la demande de brevet français FR 2 874 617, relatifs à un microgel préparé selon le même mode de préparation contenant 40% de fonctions anioniques de même nature et aucune fraction cationique et dénommé ici Microgel B.

1 - Mesure de viscosités

On a préparé des solutions de Microgel A de différentes concentrations du latex inverse préparé comme selon l'Exemple 1, dans une eau contenant 2% de NaCl.

Le tableau suivant recense les viscosités obtenues à 30°C (en mPa.s) aux différentes concentrations C dans l'eau (Rhéomètre Low Shear, vitesse de cisaillement égale à 1 s^{-1} et à 100 s^{-1}) :

		Viscosités des émulsions (mPas)	
		Vitesse de cisaillement : 1 s^{-1} Microgel B	Vitesse de cisaillement : 100 s^{-1} Microgel A
Concentration en latex inverse (% massique)	0,3	2,8	2,3
	0,5	14	11
	0,6	24	19
	0,77	54	36

Ces résultats font apparaître que les viscosités des solutions de Microgel A sont inférieures aux viscosités des solutions de Microgel B aux mêmes concentrations et dans le même solvant.

25

2 - Tests sur carbure de Silicium

L'évaluation des performances d'une solution de Microgel A (concentration = 0,1% massique dans de l'eau NaCl à 2%) en milieu poreux est réalisée sur des massifs de carbure de Silicium de granulométrie 50 et 80 μm . La poudre de carbure de silicium est tassée dans une colonne munie de deux embouts. Sa perméabilité k initiale est déterminée à l'eau. Les fluides (eau, solution de microgels, eau d'élution, huile, ...) sont injectés dans le milieu poreux à débit constant. La perte de charge est déterminée aux bornes du massif et enregistrée tout au long de l'injection. La bonne propagation des solutions de Microgel A (contrôlée par une mesure de la viscosité en ligne) est vérifiée dans les deux types de massifs de SiC. L'adsorption est mesurée par la différence de propagation de deux fronts de microgels séparés par un balayage à l'eau. La réduction de mobilité R_m est mesurée lors de l'injection de la solution de microgel dans le massif. Les réductions de perméabilité à l'eau ou à l'huile sont déterminées par l'injection alternée de ces deux fluides à la suite de l'injection de la solution de microgel. La réduction de perméabilité à l'eau permet, connaissant la dimension de pore du milieu poreux, d'évaluer l'épaisseur de la couche de microgels adsorbée et ainsi de déterminer la taille des microgels sous leur forme adsorbée. On constate une réduction sélective de perméabilité avec une réduction importante de la perméabilité à l'eau (R_{kw}), sans réduction notable de la perméabilité à l'huile (R_{ko}) (K : perméabilité en Darcy ; H : Epaisseur de couche adsorbée, en micromètre).

Conditions expérimentales : Température $T=30^\circ\text{C}$; eau+2% de NaCl ; (viscosité : 0,85 mPa.s) ; Huile : MARCOL™ 52 (viscosité 8,6 mPa.s), Concentration en Microgel A : 0,1% massique.

	K (Darcy)	Adsorption ($\mu\text{g/g}$)	R_m	R_{kw}	R_{ko}	H (μm)
SiC 50 μm	1,1	150	6,5	4,7	1,2	1,5
SiC 80 μm	2,8	123	5,0	2,2	1,2	1,3

Ces résultats font apparaître que le Microgel B (anionique) présente des niveaux d'adsorption inférieurs de 30% environ par rapport à ceux du Microgel A dans les mêmes milieux poreux, des niveaux de R_{kw} supérieurs de 20% environ et des valeurs de R_m inférieures de 20% environ. Les valeurs de R_{ko} à restant très basses.

3 - Tests sur grès de Béréa

Les conditions expérimentales sont identiques à celles du précédent test

	K (Darcy)	Adsorption ($\mu\text{g/g}$)	Rm	Rkw	Rko	H (μm)
Grès de Béréa	0.15	150	10	25	1,2	1,4

Le comportement du Microgel A indique là encore une réduction très sélective de la perméabilité à l'eau par rapport à la perméabilité à l'huile, et un niveau d'adsorption important et supérieur à celui du Microgel B (de 50% environ sur le grès de Berea).

4 - Détermination de la taille des Microgels B par diffusion de lumière (Spectroscopie par Corrélation de Photons)

La taille déterminée est de l'ordre de 1,7 μm (concentration en microgels de 0,1 % massique) et confirme les ordres de grandeur obtenus lors de l'injection dans les massifs de carbure de silicium et dans le grès de Berea. Il est à noter que la taille du Microgel A est environ 15% inférieure à celle du Microgel B.

5 - Stabilité thermique

Un test de maintien à 150°C en conditions pseudo-anaérobie pendant une durée de 3 mois sans perte de viscosité met en évidence l'excellente stabilité thermique du Microgel A. Cette propriété, vérifiée aussi avec le Microgel B, s'explique par la présence de points de réticulation interne (Conditions expérimentales: eau+2% NaCl, concentration en microgels = 0,3%).

6 - Stabilité mécanique

Le Microgel A résiste à des contraintes de cisaillement élevées. En effet, on ne constate aucune perte de viscosité après un cisaillement à 10 000 tours/min (Ultra Turrax™) pendant 10 minutes.

Conditions expérimentales: eau+2% NaCl, température ambiante, concentration en microgels = 0,3%.

7 - Stabilité aux électrolytes

Le Microgel A est quasi-insensible à la salinité dans un domaine de 20 à 200 g/l TDS, en présence ou non d'ions divalents.

Conditions expérimentales: température ambiante, concentration en microgels 0,1%.

8 - Stabilité au pH

Le Microgel A est quasi-insensible au pH dans un domaine entre 4 et 11.

Conditions expérimentales: température ambiante, concentration en microgel = 0,1%.

5

9 - Pouvoir flocculant

Le test est réalisé sur grès de Berea concassé se présentant sous la forme d'un sable de granulométrie comprise entre 1 et 300 μm . Une analyse minéralogique indique une proportion de silice d'environ 70% et 12% de kaolinite. Le test est réalisé selon le protocole expérimental

10 suivant. On introduit dans une éprouvette graduée de 250 mL 20 g de sable et 200 mL de saumure NaCl 2%. On introduit ensuite 50 ppm de Microgel A et on retourne l'éprouvette 3 fois de manière à bien mélanger l'ensemble. On mesure ensuite le temps de décantation entre les niveaux 160 et 80 mL. Le test est précédé d'un blanc sans adjonction de Microgel. Le

15 Tableau ci-dessous donne les résultats d'un test comparatif entre le Microgel A et le Microgel B. Il montre que le pouvoir flocculant du Microgel A sur le sable est très puissant et supérieur au pouvoir flocculant du Microgel B. Ce test indique une forte capacité du Microgel A à s'adsorber sur le grès et à prévenir les mouvements de fines.

Test	Temps de décantation (seconde))
Blanc	83
Microgel A	7
Microgel B	14

EXEMPLE 8 : Evaluation des propriétés des microgels à partir du latex inverse préparé selon l'Exemple 5

20

Le microgel considéré, que dénommé Microgel C (dominante cationique), a été soumis à des tests comparatifs avec le Microgel A (dominante anionique). Pour ce faire, on a procédé à une injection dans du grès de Berea selon le protocole expérimental décrit dans l'exemple précédent, et à un test de floculation sur grès de Berea concassé. Les résultats sont rassemblés

25 dans les deux tableaux ci-après.

Test d'injection dans grès de Berea	K (Darcy)	Adsorption ($\mu\text{g/g}$)	Rm	Rkw	Rko	H (μm)
Microgel A	0,15	150	30	25	1,2	1,4
Microgel C	0,19	230	51	41	4,2	2,0

Test de Flocculation	Temps de décantation (seconde))
Blanc	83
Microgel A	7
Microgel C	4

- On remarque que le Microgel C présente une adsorption et un pouvoir flocculant supérieurs au Microgel A, ce qui indique une plus forte capacité à retenir le sable. Par contre, les niveaux élevés de Rm, Rkw et Rko indiquent une injectivité réduite par rapport au Microgel A dans un grès de perméabilité moyenne.

Exemple 9 : Evaluation des propriétés des microgels à partir du microlatex inverse préparé selon l'Exemple 3

- Le microgel considéré, dénommé Microgel D (de petite taille), a été soumis à des tests comparatifs avec le Microgel A (de composition chimique voisine, mais de plus grande taille). Pour ce faire, on a procédé à une injection dans du grès de Berea selon le protocole expérimental décrit dans l'exemple 7, et à un test de flocculation sur grès de Berea concassé. Les résultats sont rassemblés dans les deux tableaux ci-après.

Test d'injection dans grès de Berea	K (Darcy)	Adsorption ($\mu\text{g/g}$)	Rm	Rkw	Rko	H (μm)
Microgel A	0,15	150	30	25	1,2	1,4
Microgel D	0,15	50	4	1,2	1,0	0,3

Test Flocculation	Temps de décantation (seconde))
Blanc	83
Microgel A	7
Microgel D	17

- On remarque que le Microgel D présente une adsorption et un pouvoir flocculant inférieurs au Microgel A, ce qui indique une moins forte capacité à retenir le sable. Par contre, les niveaux faibles de Rm, Rkw et Rko indiquent une injectivité très bonne par rapport au Microgel A dans un grès de perméabilité moyenne.

Revendications

1. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère à fonction acide fort libre, partiellement, ou totalement salifiée, d'au moins un monomère cationique avec au moins un monomère neutre en présence d'un agent de réticulation.
2. Latex inverse auto-inversible tel que défini à la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend de 20% à 70% massique, et de préférence de 25% à 60% massique de polyélectrolyte réticulé.
3. Microlatex inverse auto-inversible tel que défini à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de 15 % à 40 % massique, et de préférence de 20 % à 30 % massique dudit polyélectrolyte réticulé.
4. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé tel que défini à l'une des revendications 1 à 3, pour lequel l'agent de réticulation est mis en œuvre dans la proportion molaire exprimée par rapport aux monomères mis en œuvre, de 0,001% à 0,5%, et de préférence de 0,005 % à 0,25%
5. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé tel que défini à l'une des revendications 1 à 4, pour lequel la proportion en unité monomérique possédant une fonction acide fort est comprise entre 1% et 75% molaire.
6. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé tel que défini à l'une des revendications 1 à 5, pour lequel la proportion en unité monomère neutre dans le polyampholyte est comprise entre 10 % et 90% molaire.
7. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé tel que défini à l'une des revendications 1 à 6, pour lequel la proportion en unité monomère cationique dans le polyampholyte est comprise entre 1% et 75% molaire.
8. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé tel que défini à l'une des revendications 1 à 7, pour lequel, le monomère possédant une fonction acide fort, l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propanesulfonique (dénommé aussi acide 2-acrylamido-2-méthyl propanesulfonique).
9. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé tel que défini à l'une des revendications 1 à 8, pour lequel le monomère neutre est choisi parmi l'acrylamide, le N,N-diméthyl acrylamide, le N-[2-hydroxy 1,1-bis(hydroxyméthyl) éthyl] propénamide, ou l'acrylate de (2-hydroxy éthyle).
10. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un polyélectrolyte réticulé tel que défini à l'une des revendications 1 à 9, pour lequel le monomère

cationique est choisi parmi le chlorure de N,N,N-triméthyl 3-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium (MAPTAC) et le chlorure de N,N,N-triméthyl 3-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium (APTAC).

11. Latex inverse auto-inversible, microlatex inverse auto-inversible ou poudre d'un
 5 polyélectrolyte réticulé tel que défini à l'une des revendications 1 à 10, pour lequel le polyélectrolyte réticulé est un terpolymère réticulé d'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propanesulfonique partiellement ou totalement salifié sous forme de sel de sodium, d'acrylamide et de chlorure de N,N,N-triméthyl 3-[(1-oxo 2-propènyl) amino] propanammonium.
- 10 12. Procédé de préparation de microgels par dilution d'un latex inverse auto-inversible, d'un microlatex inverse auto-inversible ou d'une poudre d'un polyélectrolyte réticulé tel que défini ci-à l'une des revendications 1 à 11, dans l'eau.
13. Procédé de traitement de formations rocheuses souterraines ou non et plus particulièrement de puits producteurs à huile ou à gaz, de puits injecteurs d'eau visant à
 15 balayer les réservoirs d'hydrocarbures (huile ou gaz) ou de puits de gaz de mine ou de puits de stockage de gaz caractérisée en ce qu'il comprend une étape d'injection dans sur ladite formation rocheuse ou dans ledit puits, du microgel obtenu par le procédé tel que défini à la revendication 12.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 709209
FR 0853846

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 726 906 A (CHEN SHIH-RUEY T [US] ET AL) 23 février 1988 (1988-02-23) * exemples c,2-11 *	1-13	C08F220/56 C08F220/58 C08F220/60 C08J3/075 C08J3/12
X	EP 1 113 029 A1 (SEPPIC SA [FR]) 4 juillet 2001 (2001-07-04) * alinéa [0050] - alinéa [0070] *	1-13	C09K8/512 C09K8/516 C09K8/575 E21B33/138 E21B43/25
A	EP 0 122 073 A1 (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 17 octobre 1984 (1984-10-17) * le document en entier *	1-13	
A	EP 0 082 657 A2 (CALGON CORP [US]) 29 juin 1983 (1983-06-29) * le document en entier *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C08J C09K E21B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 janvier 2009		Rouault, Yannick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0853846 FA 709209**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-01-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4726906	A	23-02-1988	AUCUN	

EP 1113029	A1	04-07-2001	FR 2802936 A1	29-06-2001
			US 2001023284 A1	20-09-2001

EP 0122073	A1	17-10-1984	CA 1223721 A1	07-07-1987
			JP 1802553 C	26-11-1993
			JP 5008232 B	01-02-1993
			JP 59182881 A	17-10-1984
			US 4540496 A	10-09-1985

EP 0082657	A2	29-06-1983	AU 560184 B2	02-04-1987
			AU 9143882 A	23-06-1983
			CA 1209009 A1	05-08-1986
			DE 3270681 D1	22-05-1986
			EP 0156030 A1	02-10-1985
			EP 0156031 A1	02-10-1985
			HK 43187 A	12-06-1987
			JP 1916636 C	23-03-1995
			JP 3193198 A	22-08-1991
			JP 6042960 B	08-06-1994
			JP 1920848 C	07-04-1995
			JP 3174402 A	29-07-1991
			JP 6043463 B	08-06-1994
			NO 824198 A	16-06-1983
