

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 942 147

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

②1 N° d'enregistrement national : 09 00728

⑤1 Int Cl⁸ : B 01 F 3/08 (2006.01), C 09 K 8/536

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.02.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.08.10 Bulletin 10/33.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial — FR.

⑦2 Inventeur(s) : VILATTE CELINE et ARGILLIER JEAN
FRANCOIS.

⑦3 Titulaire(s) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial.

⑦4 Mandataire(s) : IFP.

⑤4 SYSTEME PARTICULAIRE MICRO-OU NANOMETRIQUE ET SON UTILISATION DANS DES PROCEDES DE
TRAITEMENT DE Puits PETROLIERS.

⑤7 La présente invention décrit un système particulaire
de taille micro-ou nanométrique de complexes polycation/
polyanion obtenus par mélange d'au moins deux émulsions
de type eau dans huile, une première émulsion contenant
un polymère anionique dans l'eau et une deuxième émulsion
contenant un polymère cationique dans l'eau, la granu-
lométrie du système particulaire étant fonction des
granulométries desdites première et deuxième émulsions.

Une méthode de traitement de formations rocheuses uti-
lisant ce système particulaire est également décrit.

FR 2 942 147 - A1



Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne des micro- ou nanoparticules obtenues à partir
5 d'émulsions eau dans huile. Ces micro- ou nanoparticules peuvent trouver des
applications dans des domaines aussi variés que le domaine de la cosmétique, de la
pharmacie, l'agroalimentaire, la vectorisation médicale, le domaine pétrolier...

Art antérieur

10 La demande de brevet FR-2 881 787 décrit une méthode de traitement des
réservoirs pétroliers par injection de particules de taille nanométriques comprenant
un polymère hydrosoluble actif anti-dépôts minéraux encapsulé dans une matrice
pour former un nanocomplexe. La formation de ces nanocomplexes se fait par
15 précipitation contrôlée de polyélectrolytes cationiques et anioniques. Après formation
et éventuelle réticulation en phase aqueuse, les nanocomplexes sont dispersés en
phase organique. La granulométrie des nanocomplexes ainsi obtenus varient en
fonction du choix des polymères de départ et est assez délicatement contrôlable.

La demanderesse a mis en évidence, que d'une façon surprenante, il était possible
20 d'obtenir des micro- ou nanoparticules dont la granulométrie est plus facilement
contrôlable et ne dépend pas uniquement des polymères utilisés, contrairement à ce
qui était décrit dans l'art antérieur.

Description détaillée de l'invention

25 La présente invention porte sur un système particulaire de taille micro- ou
nanométriques de complexes (hydrogel) polycation/polyanion obtenus par mélange
d'au moins deux émulsions de type eau dans huile, une première émulsion contenant
un polymère anionique dans l'eau et une deuxième émulsion contenant un polymère
30 cationique dans l'eau, la granulométrie du système particulaire étant fonction au
moins en partie des granulométries desdites première et deuxième émulsions.

La présente invention porte également sur une méthode de traitement de formations ou de cavités souterraines poreuses et perméables dans laquelle on effectue les étapes suivantes :

- 5 - on prépare une composition comprenant le système particulaire de taille micro-ou nanométriques de complexes polycation/polyanion obtenues par mélange d'au moins deux émulsions de type eau dans huile, une première émulsion contenant un polymère anionique dans l'eau et une deuxième émulsion contenant un polymère cationique dans l'eau, la granulométrie des particules étant contrôlée à partir des granulométries desdites première et deuxième émulsions,
- 10 - on injecte ladite composition dans la formation poreuse et perméable dans laquelle s'écoule de l'eau et/ou de l'huile et/ou du gaz.

La granulométrie des particules d'hydrogel formées par complexation des polyélectrolytes de charges opposées est contrôlée au moins en partie par la taille
15 des deux émulsions contenant respectivement un polymère anionique et un polymère cationique.

D'autre part, les micro ou nanoparticules du système particulaire formées à partir des émulsions de polyélectrolytes se trouvent naturellement dispersées dans une phase
20 continue huile.

Les émulsions utilisées pour préparer le système particulaire de taille micro- ou nanométriques de complexes (hydrogel) polycation/polyanion sont des émulsions de type eau dans huile.
25

La phase huile de l'émulsion est constituée de tous les types d'huiles ou de solvants organiques, à partir du moment où le système de tensioactif choisi permet d'obtenir des émulsions suffisamment stables pour former les micro ou nanoparticules.

Tout type d'huile connu peut être utilisé : l'huile est choisie en fonction de l'application
30 recherchée et/ou d'un cahier des charges donné.

La phase organique est constituée, par exemple, soit par une huile minérale commerciale soit par une huile de synthèse, ou par une huile végétale ou tout mélange de ces huiles.

Pour certaines applications pour lesquelles les réglementations environnementales sont strictes, comme par exemple les traitements de puits ou de formations pétrolières en Mer du Nord, on pourra avantageusement utiliser une phase huile biodégradable ou peu écotoxique comme par exemple les huiles végétales, leurs esters ou autres dérivés.

Le polymère anionique contenu dans la première émulsion est choisi parmi les polymères anioniques classiques connus de l'Homme du métier.

10 On citera par exemple les polymères ou copolymères dérivant de monomères anioniques contenant des groupements carboxylate, sulfonate, phosphate ou phosphonate, les copolymères synthétiques dérivant de monomères anioniques tels que décrits précédemment et de monomères neutres et les polymères naturels.

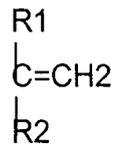
15 Les monomères anioniques peuvent être choisis parmi les monomères acrylate, méthacrylate, itaconate, 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonate, 2-méthacryloyloxy éthane sulfonate, 3-acrylamido-3-méthyl butanoate, styrène sulfonate, styrène carboxylate, vinyl sulfonate et les sels de l'acide maléique.

20 Les monomères neutres peuvent être par exemple choisis parmi l'acrylamide, l'acide acrylique, la vinyl pyrrolidone, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'anhydride maléique et l'alcool vinylique.

25 Les polymères naturels sont choisis parmi tels les dérivés cellulosiques modifiés négativement, du type CMC, les polysaccharides de type xanthane, alginate, gomme arabique, les amidons modifiés négativement, les galactomannanes modifiés négativement.

30 Le polymère cationique contenu dans la deuxième émulsion est choisi parmi les polymères cationiques classiques connus de l'Homme du métier.

On citera par exemple les polymères ou copolymères synthétiques dérivant de monomères cationiques classiques, c'est-à-dire de formule générale suivante :



où R1 ou R2 comportent au moins un atome N,

5 les polyéthylènes imines, les polyamides amines, les polyamines, les copolymères synthétiques dérivant de monomères cationiques et de monomères neutres et les polymères naturels tels que les amidons modifiés positivement, les chitosanes, la gélatine, les galactomannanes modifiés positivement, ou les dérivés cellulosiques modifiés positivement.

10 Au niveau du choix du tensioactif utilisé pour obtenir les émulsions, on choisira de préférence des tensioactifs non ioniques, ou leur mélange, pour qu'il n'y ait pas d'interaction spécifique trop forte entre les polymères chargés et les molécules de tensioactifs. Comme tensioactif, il est envisageable dans la présente invention d'utiliser tous les tensioactifs non ioniques classiques et connus. Les produits
15 tensioactifs non ioniques peuvent être classés selon le mode de liaison entre la partie hydrophobe et la partie hydrophile de la molécule. Ce mode de liaison peut être un pont éther, un pont ester, un pont amide, ou autres.

On citera par exemple comme dérivés non ioniques à pont éther les alcools gras oxyéthylés, les alkylphénols oxyéthylés, les produits oxyéthylés-oxypropylés, les
20 éthers de glucose. Parmi les agents de surface non ioniques à pont ester, on citera par exemple les esters de glycérol, les esters de polyéthylèneglycols, les esters de sorbitanne, ou les esters de sucre.

Les composés non ioniques à liaisons amides peuvent être des diéthanolamides.

D'autres composés non ioniques tels que les amines grasses éthoxylées peuvent
25 être utilisés.

On peut citer également les alkanolamides éthoxylées, les amines éthoxylées, ou les copolymères bloc d'oxyde d'éthylène ou de propylène.

Avantageusement, il est possible d'ajouter un agent réticulant dans au moins une
30 des émulsions comprenant le polymère cationique ou le polymère anionique, pour améliorer la résistance mécanique de l'hydrogel obtenu.

L'agent de réticulation sera choisi parmi ceux connus de l'homme de l'art en fonction de la chimie des polymères.

Selon un mode de réalisation, le procédé de préparation du système particulaire de taille nanométrique ou micrométrique comprend au moins les étapes suivantes:

- 1) mélange de la phase aqueuse comprenant au moins le polymère anionique avec au moins un tensioactif, et mélange de la phase aqueuse comprenant au moins le polymère cationique, avec au moins un tensioactif, puis homogénéisation des deux émulsions ainsi obtenues pour obtenir deux prémix bruts,
- 2) éventuellement calibrage des prémix à la granulométrie désirée,
- 3) addition de la phase organique et homogénéisation des deux émulsions.
- 4) mélange des deux émulsions sous agitation mécanique

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de préparation du système particulaire de taille nanométrique ou micrométrique comprend au moins les étapes suivantes :

- 1) mélange d'au moins un tensioactif dans la phase organique et homogénéisation,
- 2) mélange de la phase aqueuse comprenant au moins le polymère anionique avec la phase organique obtenue à l'étape précédente, et mélange de la phase aqueuse comprenant au moins le polymère cationique avec la phase organique obtenue à l'étape précédente, puis homogénéisation des deux émulsions.
- 3) mélange des deux émulsions obtenues sous agitation mécanique

L'homogénéisation peut se faire de façon manuelle, ou dans une turbine, par exemple de type Ultra Turrax® (IKA Labortechnik) pour soumettre le mélange à l'action d'un cisaillement important.

La réalisation d'émulsions calibrées d'eau contenant un polymère dans une phase huile peut également se faire par d'autres technique que celles nécessitant l'utilisation de prémix concentrés en phase dispersée. On peut citer par exemple l'utilisation d'un homogénéiseur haute pression, l'émulsification membranaire ou la séparation de taille à partir d'une émulsion polydisperse.

Si nécessaire, le pH de la phase aqueuse est ajusté par addition d'acide ou de soude à la valeur souhaitée. De la même façon, la force ionique peut également être ajustée.

- 5 La concentration en tensioactif doit être suffisante pour que les émulsions soient stables. D'après ce qui est connu de l'homme de l'art, la concentration en tensioactif sera préférentiellement supérieure à la CMC (concentration micellaire critique) avant le mélange des deux émulsions
- 10 La concentration en polymères dans les phases aqueuses est ajustable en fonction de la concentration et la composition du complexe recherché.
Les concentrations en polymères (anionique dans une phase aqueuse, cationique dans l'autre) sont préférentiellement comprises entre 0,5% et 50% en masse.
- 15 Le rapport des phases eau/huile est variable. Dans les exemples suivants, le rapport est de l'ordre de 10 à 50 % en volume de phase aqueuse et donc de 50 à 90% en volume de phase huile. Toutefois ces proportions ne sont pas limitatives, et d'autres proportions conviennent dans la mesure où elles permettent de former des émulsions suffisamment stables.
- 20
Le système particulaire nano- ou micrométrique selon la présente invention est caractérisé en déterminant leur taille par la méthode de diffusion dynamique de la lumière (DLS).
- 25 Des observations réalisées en microscopie optique permettent également de caractériser l'état de dispersion du système obtenu, ainsi que sa stabilité.

La présente demande a également pour objet une méthode de traitement de formations dans laquelle on effectue les étapes suivantes :

- 30 -on prépare une composition comportant le système particulaire micro- ou nanométriques comme décrit précédemment,
-on injecte ladite composition en fonds de puits et dans la formation poreuse et perméable dans laquelle s'écoule de l'eau et/ou de l'huile et/ou du gaz,

La composition peut également comprendre des sels, acides ou bases, ainsi que toute sorte d'additifs, comme par exemple des additifs anticorrosion.

5 Cette méthode s'adresse principalement au traitement de formations rocheuses et plus particulièrement au traitement de puits d'exploitation d'hydrocarbures. Ce traitement concerne par exemple la prévention des dépôts minéraux, la prévention des venues d'eau, la prévention des venues de fines particules comme le sable. Il peut également concerner d'autres domaines tels que le contrôle de profils lors d'opérations de récupération assistée par balayage à partir de puits injecteurs
10 (encore appelées "conformance control").

Dans le cas particulier du traitement des réservoirs par injection de nanoparticules contenant un additif anti-dépôts minéraux, il est possible de choisir le polymère anionique de façon à ce qu'il soit un polymère anti-dépôt classique tel qu'un
15 polyacrylate, polyphosphate, phosphonate, polysulfonate, de type hydrosoluble, de masse moléculaire généralement assez faible, comprise entre 400 et 20000 Dalton.

Parmi les principaux inhibiteurs, on peut citer:

- les polyphosphates et en particulier l'acide orthophosphorique;
- les composés organophosphorés comme les esters d'acide phosphorique, les
20 phosphonates et les acides phosphinocarboxyliques;
- les polymères et copolymères de synthèse à base d'acide acrylique, vinylsulfoniques, maléiques, vinyl acétate, vinyl alcool, acrylamide, comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions phosphonate;
- les produits verts tels que les polyaspartates, les polysaccharides (tels que la
25 carboxyméthylinuline, la carboxyméthylcellulose).

Ainsi dans ce type d'application, en utilisant les particules préparées selon la présente invention, il est possible de les disperser d'après leur mode de fabrication naturellement dans une phase huile, ce qui peut très fortement limiter
30 l'endommagement de la formation pétrolière par rapport à une injection en phase aqueuse. Ceci présente un avantage par rapport à la solution proposée dans la demande de brevet FR 2 881 787.

Dans le cas du traitement en vue de la prévention des venues de sables ou de particules fines mobiles, l'adsorption des particules nano- ou micrométriques selon l'invention favorise la retenue de ces particules et donc ralentit, voire élimine, les venues de sables ou phénomènes équivalents dans les drains forés dans la formation.

Des remblais de sols peuvent être avantageusement stabilisés et rendus nettement moins perméables par l'injection d'une composition liquide comprenant les particules selon l'invention.

10 Dans le cas d'un traitement en vue de la prévention des venues d'eau, on injecte ladite composition dans une formation comportant une zone à forte perméabilité à l'eau pour réduire sélectivement la perméabilité à l'eau dans les réservoirs d'huile, de gaz ou dans les stockages de gaz. Selon un mode de réalisation, ladite composition comprend un système particulière dans lequel le polymère anionique est choisi parmi
15 les polymères actifs anti-dépôts minéraux.

Au niveau du "conformance control", on cherchera à améliorer le contrôle de profil lors d'opérations de récupération assistée par balayage à partir de puits injecteurs. Ce traitement permet de réduire la perméabilité de certaines zones à l'intérieur de la formation pétrolière, et par conséquent d'assurer un meilleur balayage du réservoir. On améliore ainsi le taux de récupération de façon notable.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus nettement à la lecture des essais, nullement limitatifs, décrits ci-après.

25

Exemples

Exemple 1 - Préparation à partir d'émulsions de polyélectrolytes calibrées à pH10

30

Matériel :

- Polymère cationique: Poly(allylamine Hydrochloride) $M_w=70000\text{g.mol}^{-1}$
(Aldrich) $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}, \text{HCl})_n$, $M_{\text{monomère}}=57\text{g.mol}^{-1}$, lot : 14213DH-098, CAS :
71550-12-4 (polycation, noté PAH dans la suite)
- 5 - Polymère anionique: Poly(sodium 4-styrenesulfonate) $M_w=70000\text{g.mol}^{-1}$
(Aldrich) $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S})_n$, $M_{\text{monomère}}=206\text{g.mol}^{-1}$, lot : PS03926KQ, CAS :
25704-18-1 (polyanion, noté PSS dans la suite)
- Chlorure de Sodium Rectapur (VWR) NaCl, $M=58,44\text{g.mol}^{-1}$, lot :
07F210006, CAS : 7647-14-5 (sel)
- 10 - Hydroxyde de Sodium 30% Rectapur (VWR) NaOH, $M=40\text{g.mol}^{-1}$, lot :
0604783, CAS : 1310-73-2 (ajustement pH)
- Span 80 (sorbitan monooleate) (Sigma) $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$, $M=428,62\text{g.mol}^{-1}$, lot :
114K0137, CAS : 1338-43-8 (surfactant liposoluble)
- Dodécane pour synthèse Rectapur (VWR) 08B060536 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$,
15 $M=170,34\text{g.mol}^{-1}$, Lot : 08B060536, CAS : 112-40-3 (huile, phase
continue)
- Eau MilliQ

Procédé :

20

A- Préparation de deux émulsions span80/dodécane/phase aqueuse : 5/75/20 (p)

Les phases aqueuses sont les solutions suivantes :

- a) PSS 0,625% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau milliQ, ajustement à pH10 après
dissolution du polyanion (Solution incolore)
- 25 b) PAH 5% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau milliQ, ajustement à pH10 après
dissolution du polycation (Solution incolore)

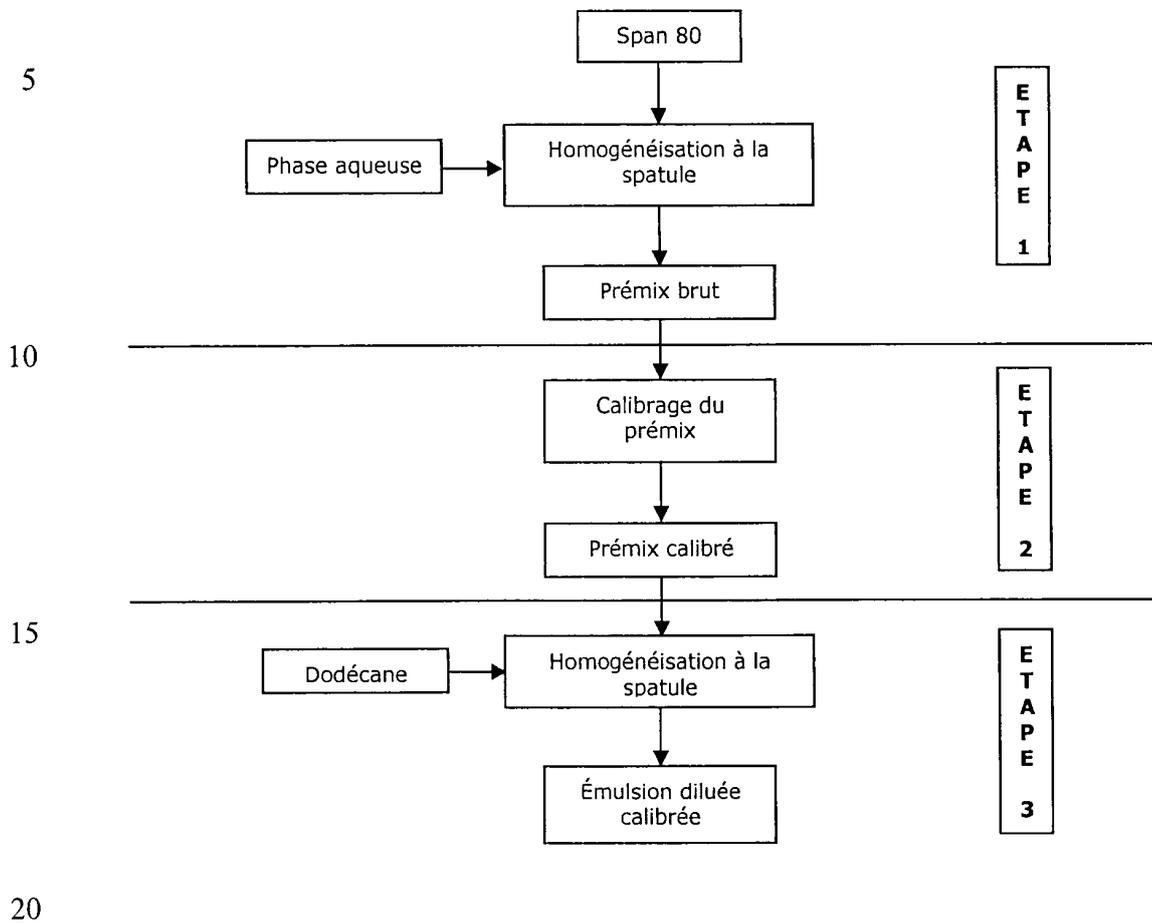
Les émulsions diluées sont réalisées à la main, en trois étapes, pour chaque solution
aqueuse :

30

1- Introduction progressive de la phase aqueuse (a) ou b)) dans le Span 80,
homogénéisation avec une spatule, ratio surfactant/phase aqueuse : 20/80 p/p. On
obtient ainsi un prémix brut.

2- Puis cisaillement de ce prémix dans un mortier afin d'obtenir un prémix
monodisperse. On obtient ainsi un prémix calibré.

3- Dilution progressive du prémix calibré par addition du dodécane, homogénéisation à la spatule, ratio prémix/dodécane : 25/75 p/p.



La composition de l'émulsion diluée ainsi obtenue est la suivante :

composants	Span 80	Phase aqueuse	Dodécane
% massique des composants	5	20	75

Les émulsions 1-a) réalisée avec la phase aqueuse a et 1-b) réalisée avec la phase aqueuse b) sont blanches.

B- Réaction entre émulsions

On mélange à volume égal, les émulsions 1-a) et 1-b), par introduction lente de 1-a) dans 1-b), sous agitation magnétique 1000rpm

Tous les mélanges sont blancs.

La mesure de la taille des gouttelettes est réalisée par la méthode DLS sur un Zetasizer Nano ZS (Malvern), à T_{amb} .

- 5 Les observations en microscopie optique sont réalisées sur un Olympus avec objectif x100, à immersion d'huile.

Caractérisation des émulsions

10 Émulsions diluées calibrées

Granulométrie

Systèmes	taille moyenne (nm)
émulsion 1-a)	220
émulsion 1-b)	230
Mélange 50/50 v/v	235

20 On observe qu'il n'y pas d'augmentation significative de la taille des gouttelettes de phase dispersée, ni de déstabilisation des systèmes, même après mélange des deux émulsions.

25 Ces essais de mélanges ont également été réalisés entre une émulsion diluée calibrée et non calibrée (pour cette dernière, l'étape 2 de calibrage du prémix n'a pas été effectuée)

Mélanges d'émulsion diluée calibrée et non calibrée (n.c.)

Granulométrie

Systèmes	taille moyenne (nm)
émulsion 1-b) non calibrée	290
Mélange 1-a)/1-b) n.c. : 50/50 v/v	240

Les conclusions précédentes restent valables : on ne note pas d'augmentation de la taille des gouttelettes de phase dispersée ni de déstabilisation des systèmes, même après mélange des deux émulsions.

10

Exemple 2 - Préparation à partir d'émulsions de polyélectrolytes calibrées à pH5.

La charge du polycation (PAH) dépendant du pH, il était intéressant d'étudier la réaction des 2 émulsions de polyélectrolytes à pH 5.

15

Matériel : composants identiques à ceux de l'exemple 1.

A- Préparation de deux émulsions span80/dodécane/phase aqueuse : 5/75/20 (p)

20

Les phases aqueuses sont les solutions suivantes :

a) PSS 0,625% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau milliQ, ajustement à pH5 après dissolution du polyanion (Solution incolore)

b) PAH 5% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau milliQ, ajustement à pH5 après dissolution du polycation (Solution incolore)

25

Le procédé de fabrication des émulsions 2-a) réalisée avec la phase aqueuse a) de l'exemple 2, et 2-b) réalisée avec la phase aqueuse b) de l'exemple 2 sont identiques à celui mis en oeuvre pour préparer les émulsions 1-a) et 1-b).

30 Les émulsions 2- a) et 2-b) sont blanches.

B- Réaction entre émulsions

On mélange, à volume égal, des émulsions 2-a) et 2-b) par introduction lente de 2-a) dans 2-b), sous agitation magnétique 1000rpm

Tous les mélanges sont blancs.

Caractérisation des émulsions

5

Granulométrie

10

Systèmes	taille moyenne (nm)
émulsion 2-a)	230
émulsion 2-b)	230
Mélange 50/50 v/v	235

15

Ici aussi on observe qu'il n'y pas d'augmentation significative de la taille des gouttelettes de phase dispersée, ni de déstabilisation des systèmes, même après mélange des deux émulsions.

Exemple 3 - Préparation d'émulsions Polyélectrolytes pH10/Span 80/Dodécane: Utilisation de l'Ultra Turrax®

20

Matériel : composants identiques à ceux de l'exemple 1.

A- Préparation de deux émulsions span80/dodécane/phase aqueuse : 5/75/20 (p)

Les phases aqueuses sont les solutions de l'exemple 1.

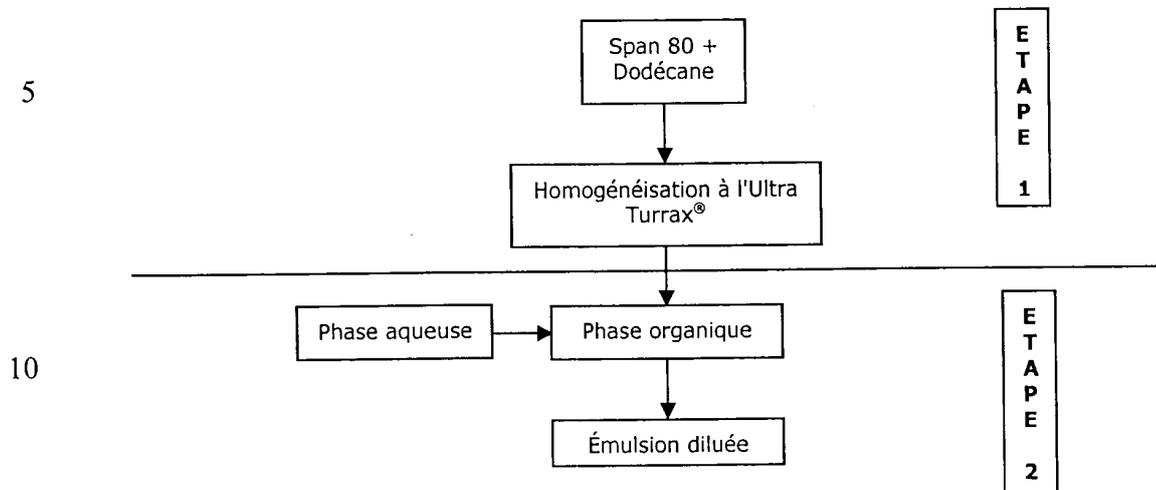
25

Les émulsions diluées sont réalisées à l'Ultra Turrax®, en deux étapes, pour chaque solution aqueuse :

30

1- Mélange Span 80/Dodécane : 6,25/93,75 (p/p) à l'Ultra Turrax®, 1000rpm, 3 min.

2- Introduction progressive de la phase aqueuse (a) ou b)) dans le mélange Span 80/Dodécane (réalisé à l'étape 1-), vitesse 10000rpm pendant 5min., ratio phase organique/phase aqueuse : 25/75 p/p.



De cette façon, par ce procédé, on obtient une émulsion diluée polydispense

Les émulsions 3-a) réalisée avec la phase aqueuse a) de l'exemple 3, et 3-b) réalisée avec la phase aqueuse b) de l'exemple 3 sont blanches.

20

B- Réaction entre émulsions

Mélange, à volume égal, des émulsions 3-a) et 3-b) : introduction lente de 3-a) dans 3-b), sous agitation à l'Ultra Turrax® 10000rpm.

25

Tous les mélanges sont blancs.

Caractérisation des émulsions

30

Granulométrie

Systèmes	taille moyenne (nm)
émulsion 3-a)	600
émulsion 3-b)	980
Mélange 50/50 v/v Ultra Turrax	850

5

On n'observe pas d'augmentation significative de la taille des gouttelettes de phase dispersée, ni de déstabilisation des systèmes, même après mélange des deux émulsions.

10

Exemple 4 - Préparation de prémix Polyélectrolytes pH10/Span 80: Utilisation de l'Ultra Turrax®

15

Matériel : composants identiques à ceux de l'exemple 1 (sans le dodécane)

A- Préparation de deux prémix span80/phase aqueuse : 20/80 (p)

20

Les phases aqueuses sont les solutions de l'exemple 1.

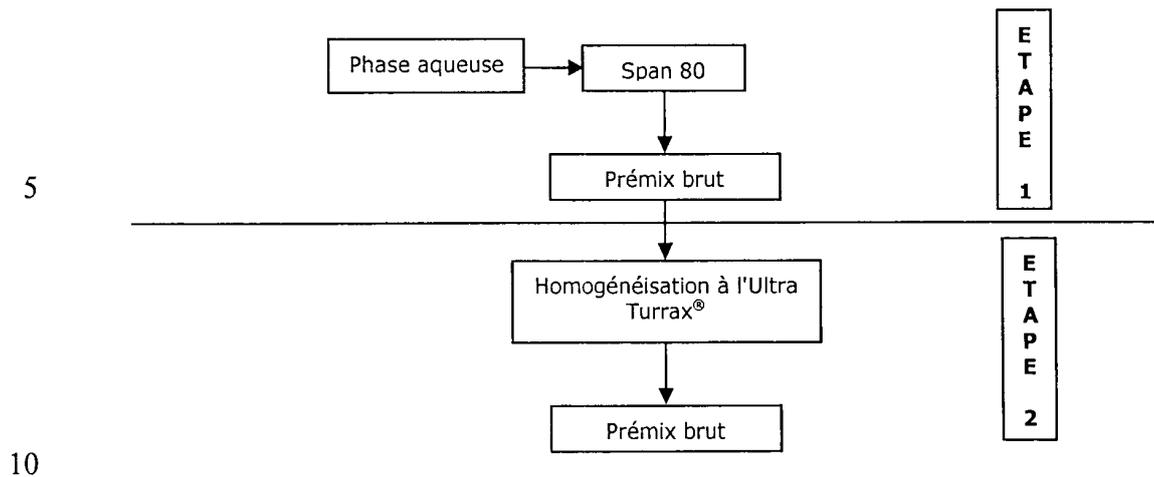
Les prémix sont d'abord réalisés à la main, puis sont terminés à l'Ultra Turrax®, pour chaque solution aqueuse :

25

1- Introduction progressive de la phase aqueuse (a) ou b)) dans le Span 80, homogénéisation avec une spatule, ratio surfactant/phase aqueuse : 20/80 p/p. on obtient ainsi un prémix brut.

2- Homogénéisation du prémix brut à l'Ultra Turrax®, vitesse 10000rpm pendant 5min.

30



On obtient par ce procédé un prémix polydisperse

15 Les prémix 4-a) réalisé avec la phase aqueuse a) de l'exemple 4, et 4-b) réalisé avec la phase aqueuse b) de l'exemple 4 sont blancs.

B- Réaction entre émulsions

20 On mélange, à masse égale, des prémix 4-a) et 4-b), sous agitation à l'Ultra Turrax® 10000rpm.

Puis on dilue le mélange de prémix dans le dodécane, avec un ratio Dodécane/mélange des prémix : 75/25 p/p.

On obtient une émulsion diluée.

25 Tous les mélanges sont blancs.

Caractérisation des émulsions

30

Granulométrie

	composants	taille moyenne (nm)
5	prémix 4-a)	N/A
	prémix 4-b)	N/A
	Mélange 50/50 v/v Ultra Turrax	N/A
10	Émulsion diluée du mélange	390

N/A : non applicable car prémix et mélanges trop compacts (aspect beurre dur)

- 15 On observe une sédimentation rapide de l'émulsion diluée, mais pas de déstabilisation des systèmes.

Exemple 5– Préparation d'émulsions avec des réactifs colorés /Span 80/Dodécane:

20

Pour s'assurer que les phases aqueuses des 2 émulsions de départ se mélangeaient effectivement, nous avons réalisé un mélange avec 2 réactifs colorés (acétate de zinc et le murexide) qui changent de couleur quand ils sont en contact.

- 25 Matériel : composants de l'exemple 1 (sans les solutions de PSS, PAH et NaOH), mais avec:

Acétate de Zinc (Sigma) $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$, $M=183,48\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, lot : 12328P, CAS : 557-34-6 (réactif)

30

Murexide (Fluka) $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6)$, $M=284,19\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, lot : 07F210006, CAS : 3051-09-0 (réactif)

- 35 A- Préparation de deux émulsions span80/dodécane/phase aqueuse : 5/75/20 (p)

Les phases aqueuses sont les solutions suivantes :

- a) Acétate de Zinc 0,1% p/v dans l'eau MilliQ (solution incolore)
- b) Murexide 0,1% p/v dans l'eau MilliQ (solution mauve)

- 5 Le procédé de fabrication et la composition massique des émulsions sont identiques ceux décrits dans l'exemple 1.

Les essais ont été réalisés pour des tailles de gouttelettes de phase dispersée de 200nm pour les deux émulsions 5-a) et 5-b).

10

Les émulsions 5-a) réalisée avec la phase aqueuse a) de l'exemple 5 et 5-b) réalisée avec la phase aqueuse b) sont respectivement blanche, et rose/mauve.

B- Réaction entre émulsions

- 15 On mélange, à volume égal, des émulsions 5-a) et 5-b) par introduction lente de 5-a) dans 5-b) sous agitation magnétique 1000rpm.

- 20 Les deux mélanges deviennent rose clair, très faiblement orangés. Ces observations semblent prouver de manière qualitative, non quantitative, que la coalescence peut avoir eu lieu entre les gouttelettes de chaque émulsions de même distribution granulométrique aqueuses et de force ionique identique.

Caractérisation des émulsions

25

Granulométrie

Systèmes	z-average (nm)
émulsion 5-a)	250
émulsion 5-b)	245
Mélange 5-b)/5-c) :	250
50/50 v/v	

30

Le système "Mélange 5-a)/5-b)" et Mélange 6-b)/6-c) n'évolue pas de manière significative en terme de taille par rapport aux émulsions initiales. En revanche, le

changement de coloration après mélange (orangé) démontre la réaction entre les 2 émulsions.

Initialement, la réaction entre les phases aqueuses seules a)-b) donne une solution transparente orange, prouvant la réaction entre les réactifs Acétate de zinc et Murexide.

Exemple 6 - Préparation d'émulsions Polyélectrolytes+réactifs colorés/Span 80/Dodécane (Taille de gouttelettes identiques, avec ou sans différence de force ionique)

Matériel : composants de l'exemple 1 (sans NaOH) avec:

Acétate de Zinc (Sigma) (CH_3CO_2)₂Zn, M=183,48g.mol⁻¹, lot : 12328P, CAS : 557-34-6 (réactif)

Murexide (Fluka) ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$), M=284,19g.mol⁻¹, lot : 07F210006, CAS : 3051-09-0 (réactif)

A- Préparation de trois émulsions span80/dodécane/phase aqueuse : 5/75/20 (p)

Les phases aqueuses sont les solutions suivantes :

a) PSS 0,625% p/p dans l'acétate de Zinc 0,1% p/v dans l'eau MilliQ (solution incolore)

b) PAH 5% p/p dans le murexide 0,1% p/v dans l'eau MilliQ (solution mauve)

Le procédé de fabrication et la composition massique des émulsions sont identiques ceux décrits dans l'exemple 1.

Les essais ont été réalisés pour des tailles de gouttelettes de phase dispersée de 200nm pour les deux émulsions 6-a) et 6-b).

Les émulsions 6-a) réalisée avec la phase aqueuse a) de l'exemple 6 et 6-b) réalisée avec la phase aqueuse b) sont respectivement blanche, et rose/mauve.

B- Réaction entre émulsions

On mélange, à volume égal, des émulsions 6-a)/6-b) par introduction lente de 6-a) dans 6-b), sous agitation magnétique 1000rpm.

5 Les deux mélanges deviennent faiblement orangés. Ces observations semblent prouver de manière qualitative, non quantitative, que la coalescence peut avoir eu lieu entre les gouttelettes de chaque émulsions de même distribution granulométrique aqueuses et de force ionique identique.

10 Caractérisation des émulsions

Granulométrie

	Systèmes	taille moyenne (nm)
15	émulsion 6-a)	215
	émulsion 6-b)	215
	Mélange 6-a)/6-b) : 50/50 v/v	220

20 La distribution granulométrique du Mélange 6-a)/6-b), n'évolue pas de manière significative par rapport aux émulsions initiales.

On n'observe pas de déstabilisation des systèmes, même après mélange des deux émulsions.

25 La coloration de l'émulsion obtenue en orange confirme le mélange entre les 2 phases aqueuses des émulsions de départ.

Exemple 7 - Préparation d'émulsions Polyélectrolytes pH10/Span 80/Dodécane:**Phases aqueuses concentrées en polyélectrolytes**

5

Matériel : composants identiques à ceux de l'exemple 1.

A- Préparation de prémix span80/phase aqueuse : 20/80 (p)

10

Les phases aqueuses sont les solutions suivantes :

a) PSS 0,625% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau MilliQ, ajustement à pH10 après dissolution du polyanion (Solution incolore)

b) PSS 1,4% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau MilliQ, ajustement à pH10 après dissolution du polyanion (Solution incolore)

15

c) PAH 5% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau MilliQ, ajustement à pH10 après dissolution du polycation (Solution incolore).

Le procédé de fabrication et la composition massique des émulsions sont identiques ceux décrits dans l'exemple 1.

20

Les émulsions 7-a) réalisée avec la phase aqueuse a) de l'exemple 7, 7-b) réalisée avec la phase aqueuse b) de l'exemple 7 et 7-c) réalisée avec la phase aqueuse c) de l'exemple 7 sont blanches

25 B- Réaction entre émulsions

On mélange, à volume égal, des émulsions 7-a)/7-c) et 7-b)/7-c) par introduction lente de 7-a) dans 7-c) et 7-b) dans 7-c), sous agitation magnétique 1000rpm

30

Tous les mélanges sont blancs.

Caractérisation des émulsions

Émulsions diluées calibrées

Granulométrie

Systèmes	taille moyenne (nm)
émulsion 7-a)	250
émulsion 7-b)	220
émulsion 7-c)	235
Mélange 7-a)/7-c) : 50/50 v/v	245
Mélange 7-b)/7-c) : 50/50 v/v	228

On n'observe pas d'augmentation significative de la taille des gouttelettes de phase dispersée, pas de déstabilisation des systèmes, même après mélange des deux émulsions.

Exemple 8 : Préparation d'émulsions Polyélectrolytes pH10/Span 80/Dodécane

Différence de force ionique entre les gouttelettes des deux émulsions et/ou différence de distribution granulométrique

20

Matériel : composants identiques à ceux de l'exemple 1.

A- Préparation de deux émulsions span80/dodécane/phase aqueuse : 5/75/20 (p)

Les phases aqueuses sont les solutions suivantes :

25

a) PSS 0,625% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau MilliQ, ajustement pH à 10 après dissolution du polyanion (Solution incolore)

b) PSS 0,625% p/p dans NaCl 0,5M dans l'eau MilliQ, ajustement pH à 10 après dissolution du polyanion (Solution incolore)

30

c) PAH 5% p/p dans NaCl 0,1M dans l'eau MilliQ, ajustement pH à 10 après dissolution du polycation (Solution incolore)

d) PAH 5% p/p dans NaCl 0,5M dans l'eau MilliQ, ajustement pH à 10 après dissolution du polycation (Solution incolore)

Le procédé de fabrication et la composition massique des émulsions sont identiques ceux décrits dans l'exemple 1.

Les émulsions 8-a) réalisée avec la phase aqueuse a) de l'exemple 8, 8-b) réalisée avec la phase aqueuse b) de l'exemple 8, 8-c) réalisée avec la phase aqueuse c) de l'exemple 8 et 8-d) réalisée avec la phase aqueuse d) de l'exemple 8 sont blanches.

B- Réaction entre émulsions

On mélange, à volume égal, des émulsions 8-a)/8-d) et 8-b)/8-c) par introduction lente de 8-a) dans 8-d) et 8-b) dans 8-c), sous agitation magnétique 1000rpm

Tous les mélanges sont blancs. Ces observations ne prouvent pas que la coalescence a eu lieu entre les gouttelettes de chaque émulsions de même taille de gouttelettes aqueuses et de force ionique différente.

Caractérisation des émulsions

Émulsions diluées calibrées

composants	taille (nm)	moyenne
émulsion 8-a)	220	
émulsion 8-b)	205	
émulsion 8-c)	210	
émulsion 8-d)	220	
Mélange 8-a)/8-d) : 50/50 v/v	220	
Mélange 8-b)/8-c) : 50/50 v/v	210	

Ces essais montrent qu'il n'y a pas d'augmentation significative de la taille des gouttelettes de phase dispersée, pas de déstabilisation des systèmes, même lorsque la force ionique des mélanges sont différentes.

REVENDEICATIONS

5

1. Système particulaire de taille micro- ou nanométrique de complexes polycation/polyanion obtenus par mélange d'au moins deux émulsions de type eau dans huile, une première émulsion contenant un polymère anionique dans l'eau et une deuxième émulsion contenant un polymère cationique dans l'eau, la granulométrie des complexes étant fonction au moins en partie des granulométrie desdites première et deuxième émulsions.

10

2. Système selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé comprenant au moins les étapes suivantes:

15

1) mélange de la phase aqueuse comprenant au moins le polymère anionique avec au moins un tensioactif, et mélange de la phase aqueuse comprenant au moins le polymère cationique, avec au moins un tensioactif, puis homogénéisation des deux émulsions ainsi obtenues pour obtenir deux prémix bruts,

20

2) éventuellement calibrage des prémix à la granulométrie désirée,
3) addition de la phase organique et homogénéisation des deux émulsions.
4) mélange des deux émulsions sous agitation mécanique

25

3. Système selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

1) mélange d'au moins un tensioactif dans la phase organique et homogénéisation,

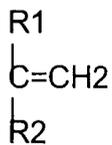
30

2) mélange de la phase aqueuse comprenant au moins le polymère anionique avec la phase organique obtenue à l'étape précédente, et mélange de la phase aqueuse comprenant au moins le polymère cationique avec la phase organique obtenue à l'étape précédente, puis homogénéisation des deux émulsions.

3) mélange des deux émulsions sous agitation mécanique

4. Système selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le polymère anionique est choisi parmi les polymères ou copolymères dérivant de monomères anioniques contenant des groupements carboxylate, sulfonate, phosphate ou phosphonate, les copolymères synthétiques dérivant de monomères anioniques tels que décrits précédemment et de monomères neutres et les polymères naturels.

5. Système selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le polymère cationique est choisi parmi les polymères ou copolymères synthétiques dérivant de monomères cationiques classiques, c'est-à-dire de formule générale suivante:



où R1 ou R2 comportent au moins un atome N,

les polyéthylènes imines, les polyamides amines, les polyamines, les copolymères synthétiques dérivant de monomères cationiques et de monomères neutres et les polymères naturels tels que les amidons modifiés positivement, les chitosanes, la gélatine, les galactomannanes modifiés positivement, ou les dérivés cellulosiques modifiés positivement.

6. Système selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le tensioactif est un tensioactif non ionique choisi parmi les alcools gras oxyéthylés, les alkylphénols oxyéthylés, les produits oxyéthylés-oxypropylés, les éthers de glucose, les esters de glycérol, les esters de polyéthylèneglycols, les esters de sorbitanne, les esters de sucre, les diéthanolamides, les amines grasses éthoxylées, alkanolamides éthoxylées, les amines éthoxylées, ou les copolymères bloc d'oxyde d'éthylène ou de propylène .

7. Système selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la phase organique est constituée soit par une huile minérale commerciale soit par une huile de synthèse, ou par une huile végétale ou tout mélange de ces huiles.

8. Système selon l'une des revendications 2 à 7 dans lequel la concentration en tensioactif est supérieure à la concentration micellaire critique avant le mélange des deux émulsions.
- 5 9. Système selon l'une des revendications 2 à 8 dans lequel la concentration en polymères anioniques ou cationiques dans les phases aqueuses est comprise entre 0,5 et 50% en masse.
- 10 10. Système selon l'une des revendications 2 à 9 dans lequel le rapport des phases eau/huile est compris entre 10 et 50 % en volume de phase aqueuse.
11. Méthode de traitement de formations dans laquelle on effectue les étapes suivantes :
- 15 - on prépare une composition comprenant le système particulière selon l'une des revendications 1 à 10,
- on injecte ladite composition dans la formation poreuse et perméable dans laquelle s'écoule de l'eau et/ou de l'huile et/ou du gaz.
- 20 12. Méthode selon la revendication 11 dans laquelle on injecte ladite composition dans une formation comportant une zone à forte perméabilité à l'eau pour réduire sélectivement la perméabilité à l'eau dans les réservoirs d'huile, de gaz ou dans les stockages de gaz.
- 25 13. Méthode selon la revendication 11 dans laquelle ladite composition comprend un système particulière dans lequel le polymère anionique est choisi parmi les polymères actifs anti-dépôts minéraux.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 720153
FR 0900728

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		
D,X	FR 2 881 787 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 11 août 2006 (2006-08-11) * page 1, alinéa 2 * * page 2, ligne 9 - ligne 11; revendications; exemples *	1-13	B01F3/08 C09K8/536 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01F C09K
X	WO 2008/112009 A (UNIV KANSAS [US]; BERLKAND CORY [US]; CORDOVA MARY [VE]; LIANG JENN-TA) 18 septembre 2008 (2008-09-18) * revendications; exemples *	1-13	
X	US 2008/058229 A1 (BERKLAND CORY [US] ET AL) 6 mars 2008 (2008-03-06) * alinéas [0004], [0011]; revendications; exemples *	1-13	
X	US 6 726 934 B1 (PROKOP ALES [US]) 27 avril 2004 (2004-04-27) * revendications *	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 octobre 2009		Grittern, Albert	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0900728 FA 720153**

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 16-10-2009

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
FR 2881787	A	11-08-2006	EP	1859007 A1	28-11-2007
			WO	2006084981 A1	17-08-2006
			US	2008269083 A1	30-10-2008

WO 2008112009	A	18-09-2008	AU	2007348946 A1	18-09-2008
			US	2008223578 A1	18-09-2008

US 2008058229	A1	06-03-2008	AU	2007292452 A1	13-03-2008
			CA	2662493 A1	13-03-2008
			CN	101535594 A	16-09-2009
			EA	200900329 A1	28-08-2009
			EP	2059651 A1	20-05-2009
			WO	2008030758 A1	13-03-2008

US 6726934	B1	27-04-2004	US	2003170313 A1	11-09-2003
