

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.08.01.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.02.03 Bulletin 03/07.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SERVICES PETROLIERS SCHLUM-
BERGER — FR.

⑦② Inventeur(s) : ALLOUCHE MICKAEL et MAROY
PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET M RICHEBOURG.

⑤④ ADDITIFS POLYMERES POUR COMPOSITIONS DE CIMENT DESTINEES A AMELIORER L'ACTION
INTERFACIALE APRES LA PRISE.

⑤⑦ Un polymère est ajouté à un fluide à base aqueuse pour composition de ciment (c'est-à-dire un laitier ou une pâte), et est utilisé dans des conditions telles qu'il se trouve sensiblement à sa limite de solubilité dans l'eau ou le milieu aqueux considéré, et a tendance à migrer vers les frontières dudit fluide en cours de prise. Lors de la prise de la composition aqueuse de ciment, la quantité d'eau utilisée pour la prise dudit ciment suffit à faire en sorte que la quantité de polymère devienne progressivement supérieure à ladite limite de solubilité dudit polymère dans le milieu, ce qui provoque la migration indiquée ci dessus, vers l'interface. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser une quantité d'additifs bien moins importante et, si les additifs sont susceptibles d'avoir des effets néfastes sur la masse du matériau de type ciment, cet effet est évité.

FR 2 828 484 - A1



**ADDITIFS POLYMERES POUR
COMPOSITIONS DE CIMENT DESTINEES A
AMELIORER L'ACTION INTERFACIALE
APRES LA PRISE**

5

Secteur technique de l'invention :

On utilise des additifs dans des laitiers ou des pâtes pour composition de ciment afin de modifier soit les propriétés du fluide avant sa prise, donc à l'état encore fluide ou liquide, soit les propriétés du fluide de ciment après sa prise. Ces additifs sont utilisés dans les domaines de la construction, du bâtiment et des travaux publics, ainsi que dans l'industrie de la cimentation et de la réparation des puits pétroliers, et leurs applications sont très nombreuses :

- 15 • Dispersants (dénommés également plastifiants dans les domaines de la construction ou du bâtiment et des travaux publics) : ils sont utilisés pour réduire la viscosité du fluide ou pour en augmenter la maniabilité ("workability").
- 20 • Retardateurs ou accélérateurs : ils sont utilisés pour augmenter ou réduire le temps avant le moment de la prise du fluide de composition de ciment, ou le temps durant lequel la pâte de composition de ciment reste "maniable" ("workable").
- Entraîneurs d'air : ces additifs sont destinés à emprisonner les fines bulles de gaz dans une pâte pour composition de ciment.
- 25 • Agents moussants : ces additifs sont utilisés pour permettre de préparer des ciments moussés.

- Stabilisants : ces additifs sont utilisés pour éviter la sédimentation des particules en suspension ou l'apparition d'une couche d'eau libre au sommet de la colonne de ciment.
- 5 • Agents anti-mousse et "de destruction de mousse" ("defoamers") : ces additifs sont utilisés pour réduire la quantité de l'air emprisonné dans les laitiers de ciment.
- 10 • Additifs pour expansion ou dilatation : l'hydratation du ciment durant la prise et durant la période de durcissement conduit à une réduction globale du volume qui est dénommée "retrait en masse" ("bulk shrinkage"). De tels additifs sont utilisés pour éviter ce retrait en masse ou même pour provoquer une expansion du ciment.
- Agents pour améliorer la résistance à la compression : de tels additifs sont la microsilice ou un micro-ciment.
- 15 • Agents pour améliorer la résistance du ciment durci (ou ayant subi la prise) à haute température. A des températures supérieures à 110°C, le ciment Portland (qui est le matériau le plus utilisé dans le monde pour fabriquer des compositions de ciment) subit un changement cristallin. Les nouvelles espèces cristallines formées conduisent à une diminution de la résistance à la compression et
20 à une augmentation de la perméabilité. On utilise alors des additifs pour éviter cette modification cristalline ou pour orienter la modification vers des espèces cristallines différentes.

25 Toutes les propriétés ci-dessus, que l'homme de métier souhaite améliorer ou déclencher, sont des propriétés concernant la masse du ciment ("bulk properties"). Les additifs sont donc ajoutés à la pâte ou au laitier, où on les dissout ou bien où on les disperse. Ils agissent donc sur la globalité du volume de la composition pour ciment.

Il existe quelques autres propriétés que l'homme de métier souhaite modifier, et qui sont des propriétés liées à la surface. L'interface peut exister soit entre la masse du ciment et un milieu de type non-ciment avoisinant le ciment, comme une roche, un acier, une matière plastique, ou encore des fluides différents, soit entre la masse de ciment et des matières solides ajoutées qui ne sont pas de la même nature que le ciment, dans la masse de ciment, comme par exemple des fibres (mono-dimensionnelles), des plaquettes (bi-dimensionnelles) ou des particules/agglomérats (tri-dimensionnels).

- Additifs de contrôle de la perte de fluide ("fluid loss control additives"), (dénommés également additifs pour la rétention d'eau dans l'industrie du bâtiment et des travaux publics). Ces additifs sont utilisés pour maintenir l'eau de mélange dans la masse de la pâte ou du laitier grâce à la formation d'un gâteau imperméable à l'interface par laquelle l'eau pourrait suinter, comme par exemple l'interface avec une formation ou une matière solide poreuse.
- Agents pour améliorer les propriétés adhésives. Ces additifs peuvent être utilisés pour améliorer l'adhésion ou l'adhérence à des matières solides voisines ou adjacentes comme un acier, une matière plastique, une roche ou des formations géologiques, ou encore des particules n'appartenant pas à la catégorie des ciments, ou des fibres, incorporées dans la phase de ciment.

Dans ces cas, l'additif est seulement utile à l'interface, mais, en raison du fait qu'il est ajouté à un fluide, à un laitier ou à une pâte, il se dissout dans le volume global et total du fluide. Ceci représente une perte de la majeure partie de l'additif, qui peut même dans certains cas, présenter des inconvénients au regard de la prise de la pâte ou du laitier de composition de ciment.

La plupart du temps, les additifs sont du type polymère avec des poids moléculaires se situant entre de faibles poids moléculaires (oligomères ou plurimères) et les très hauts poids moléculaires (jusqu'à des dizaines de millions).

Il existe donc un besoin important, dans les industries considérées, pour des produits ou procédés permettant de supprimer les inconvénients et problèmes techniques indiqués ci-dessus, ou que l'homme de métier comprendra à la lecture de ce qui précède et de ses connaissances propres.

Description de l'invention

Un objectif de la présente invention est de concevoir des additifs qui sont dissous dans la masse de la pâte ou du laitier de ciment, mais qui sont capables de migrer vers l'interface ou la frontière qui est visée, lorsque le produit ou la composition de type ciment commence à durcir ou à subir la prise.

Selon la présente invention, on a montré que lorsqu'un polymère est ajouté à un fluide à base aqueuse pour composition de ciment (c'est-à-dire un laitier ou une pâte), et est utilisé dans des conditions telles qu'il se trouve sensiblement à sa limite de solubilité dans l'eau ou le milieu aqueux considéré, il a tendance à migrer vers les frontières dudit fluide en cours de prise.

L'invention concerne donc soit l'emploi de polymères bien solubles dans l'eau ou un milieu aqueux, mais à leur limite supérieure de solubilité dans l'eau, soit un polymère de moins bonne ou de mauvaise solubilité à l'eau, également à sa limite supérieure de solubilité dans l'eau.

Le critère fondamental selon l'invention est que, lors de la prise de la composition aqueuse de ciment, la quantité d'eau utilisée pour la prise dudit ciment suffise à faire en sorte que la quantité de polymère devienne progressivement supérieure à ladite limite de solubilité dudit polymère dans le milieu, ce qui provoque la migration indiquée ci-dessus, vers l'interface.

L'homme de métier comprendra que le vocable « limite supérieure de solubilité » couvre également le voisinage de cette limite, c'est-à-dire lorsque le polymère est employé en quantité correspondant à une valeur se situant légèrement au dessous de sa limite supérieure de solubilité,

l'essentiel étant, comme précisé plus haut, que l'hydratation et la prise du ciment et l'absorption d'eau qui en résulte soient suffisantes pour que la limite de solubilité du polymère soit franchie, ce qui provoque selon l'invention la migration de l'additif considéré vers l'interface.

- 5 L'homme de métier saura adapter les quantités et proportions relatives en fonction de ses connaissances propres, du ou des polymères ou autres additifs considérés, du fluide aqueux de cimentation (ou autre type de fluide à base d'un ciment ou d'un liant hydraulique équivalent ou comparable), et du cas particulier de l'opération à effectuer et de ses
10 paramètres.

Ce qui précède ne sera pas inutilement dupliqué dans la présente description ni dans les revendications, et sera incorporé dans le vocable « limite de solubilité », dans un souci de clarté.

- 15 Une tentative d'interprétation non limitative est que, lorsque ledit fluide comportant du ciment subit la prise, il utilise l'eau interstitielle pour s'hydrater. La quantité d'eau est alors réduite et la proportion de polymère est ainsi augmentée. Ce qui est surprenant est le fait que les molécules migrent et ne précipitent pas dans la masse, et que des molécules de dimensions importantes comme des polymères de haut
20 poids moléculaire sont capables de migrer. Si le polymère est en fait un copolymère, il doit être produit par une co-codensation / copolymérisation aléatoire ("random"). Si les chaînes du polymère portent des sites spéciaux conçus pour fournir les propriétés souhaitées à l'interface, lorsque le polymère se déplace vers les frontières de la
25 masse durant la prise, il transporte ces sites jusqu'à l'endroit où ils vont agir. Ces sites spéciaux peuvent être fixés à la chaîne du polymère par greffage, ou bien ils peuvent être inclus dans la chaîne du polymère par une opération de copolymérisation ou de co-condensation de monomères portant de tels sites.

- 30 Ainsi, il est nécessaire d'utiliser une quantité d'additifs bien moins importante, la concentration à laquelle les additifs sont supposés agir est supérieure, et, si les additifs sont susceptibles d'avoir des effets néfastes sur la masse du matériau de type ciment, cet effet est évité.

Il existe de nombreux produits connus pour former des compositions de ciment, comme le ciment Portland, le ciment fortement aluminique, également désigné "ciment fondu" ("high alumina cement"), le plâtre, la chaux, le ciment Sorrel, les matériaux à base de dérivés phosphorés, et
5 les produits connus sous le nom de produits de pouzzolane, qui nécessitent une activation pour devenir des produits à usage dans une composition destinée à former un ciment. Parmi les produits de type pouzzolane, on citera les suivants : la pouzzolane, les différents types de cendres volantes et de cénosphères, les laitiers tels que les laitiers de
10 haut-fourneaux, les latérites ou argiles traitées à la chaleur, les terres de diatomées, les zéolithes, les petites particules de silice (en dessous de 700 microns). La dimension des particules du matériau joue également un rôle car les petites dimensions favorisent le taux de réaction pouzzolanique, et on citera le micro-ciment, les micro-laitiers, et les
15 micro-silices.

L'invention ci-dessus représente un intérêt particulier pour l'amélioration des caractéristiques de liaisons des matériaux de type ciment envers les matériaux adjacents ou environnants. Le type de site, le caractère greffé ou co-condensé/polymérisé de manière aléatoire, que l'on a ajouté pour
20 favoriser la liaison doit être ajusté à la nature des matériaux adjacents ou environnants. Ce site peut être un donneur d'électrons ou un accepteur d'électrons ou être ionique ou incorporer une quelconque caractéristique spéciale pour favoriser la liaison vis-à-vis d'un matériau donné, connu de l'homme de métier.

25 Si le polymère n'est pas ionique, la solubilité du polymère peut être évaluée par la dimension de la boule ou bobine de ce polymère lorsqu'il est dissout dans l'eau interstitielle, c'est-à-dire l'eau contenant tous les ions libérés par les matériaux de la composition pour ciment, ou en appliquant la constante de Flory. En pratique, la façon la plus facile de
30 réaliser une mauvaise solubilité consiste à utiliser un copolymère d'un monomère soluble dans l'eau et d'un monomère hydrophobe, ou bien de greffer un site latéral hydrophobe ou site pendant hydrophobe sur un squelette hydrophile, ou encore de greffer un site latéral hydrophile sur un squelette hydrophobe. Comme on l'a vu, l'invention consiste de
35 toutes façons essentiellement à se placer à la « limite de solubilité ».

- dans le cas d'une copolymérisation aléatoire, la proportion de monomères hydrophobes est améliorée jusqu'à un point se trouvant juste au-dessous du point où le polymère n'est plus soluble.
- 5
- Si l'on ajoute des greffons hydrophiles à un squelette hydrophobe, la proportion de greffage est progressivement réduite jusqu'à une valeur se situant juste au-dessus du point où le polymère devient insoluble.
- 10
- Avec des greffons hydrophobes placés sur un squelette hydrophile, la procédure est juste l'inverse de la précédente. Si les greffons hydrophobes sont des chaînes alkyle, on choisira des chaînes plus courtes que C10 afin d'éviter d'obtenir des propriétés associatives, si celles-ci ne sont pas recherchées, en plus des propriétés de migration décrites dans la présente demande.
- 15
- La présente invention peut être appliquée à toute opération de cimentation, y compris dans le domaine de la construction ou du bâtiment et des travaux publics, ainsi que dans la construction et la cimentation des puits pétroliers. La présente invention est très utile pour tous les types d'opérations de réparation utilisant des laitiers ou des
- 20
- pâtes de composition de ciment dans les domaines ci-dessus de l'industrie. La présente invention présente une importance particulière dans le cas des abandons et colmatages de puits de gaz ou de pétrole ou géothermiques ("P&A"), et opérations analogues bien connues.
- 25
- L'invention concerne également un procédé pour la mise en œuvre de compositions, laitiers ou fluides de « ciment » comportant des additifs tels que décrits ci-dessus, notamment du type polymère, dans toute opération de cimentation, y compris dans le domaine de la construction ou du bâtiment et des travaux publics, ainsi que dans la construction et la cimentation des puits pétroliers, de gaz ou géothermiques et dans le cas
- 30
- des abandons et colmatages de puits de gaz ou de pétrole ou géothermiques ("P&A"), caractérisé en ce que au moins un polymère est ajouté à un fluide à base aqueuse pour composition de ciment (c'est-à-dire un laitier ou une pâte), et est utilisé dans des conditions telles qu'il

se trouve sensiblement à sa limite de solubilité dans l'eau ou le milieu aqueux considéré, avec migration vers les frontières dudit fluide en cours de prise.

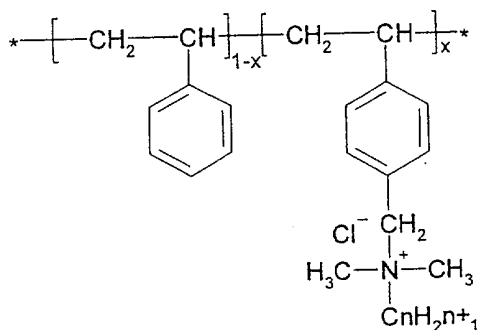
5 L'invention concerne encore un procédé tel que décrit ci dessus, caractérisé en ce que on emploie soit un ou des polymères bien solubles dans l'eau ou un milieu aqueux, mais à leur limite supérieure de solubilité dans l'eau, soit un ou des polymères de moins bonne ou de mauvaise solubilité à l'eau, également à sa limite supérieure de solubilité dans l'eau.

10 L'invention concerne encore un procédé tel que décrit ci dessus, caractérisé en ce que lors de la prise de la composition aqueuse de ciment, la quantité d'eau utilisée pour la prise dudit ciment suffise à faire en sorte que la quantité dudit ou desdits polymère(s) devienne progressivement supérieure à ladite limite de solubilité dudit ou desdits
15 polymère(s) dans le milieu, ce qui provoque la migration dudit ou desdits polymère(s) vers l'interface.

Exemple 1

On utilise dans cet exemple un copolymère aléatoire du type ci-dessous :

20



25

dans laquelle x vaut 45% et n est égal à 16. Le degré de polymérisation est d'environ 70. Ce copolymère est parfaitement soluble dans l'eau.

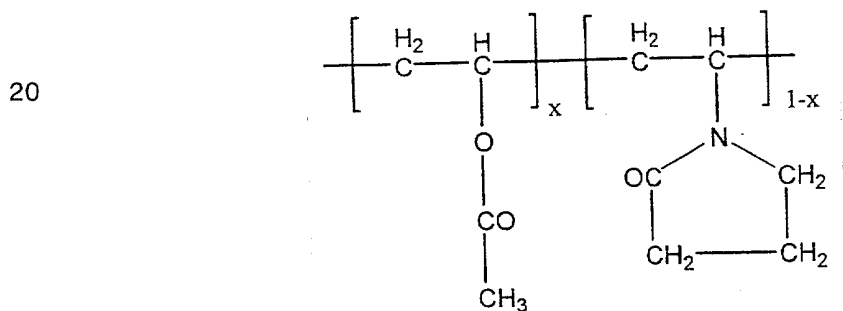
On prépare un laitier de ciment en utilisant 795 grammes de ciment Portland de classe G (Dyckerhoff North™), 344 grammes d'eau et 0,86 gramme du copolymère ci-dessus. Le laitier est mélangé selon les normes API ("American Petroleum Institute").

- 5 Une partie du laitier est placée dans un b cher en verre fermé. Après la prise du laitier de ciment, il est impossible d'enlever le ciment. Lorsque l'on casse le b cher, les pièces du b cher restent collées au bloc de ciment. Les pièces de verre doivent être enlevées à l'aide d'une spatule. Les faces du ciment se trouvant en face du verre présentent un aspect brillant et lisse ("shiny and glossy"). La face du ciment faisant face à l'air, ainsi que l'intérieur du bloc de ciment, présente un aspect identique à celui d'un ciment classique.

En raison des sites cationiques introduits, le polymère présente une affinité avec le silicate contenu dans le verre. Il n'a au contraire aucune affinité spéciale avec l'air.

Exemple 2

On utilise dans cet exemple un copolymère aléatoire d'acétate de vinyle et de vinylpyrrolidone de formule suivante :



dans laquelle x est égal à 35,6%. Le poids moléculaire est d'environ 30000. Le polymère est un produit commercialisé par la société GAF™.

On prépare un laitier de ciment en utilisant 793 grammes de ciment Portland de classe G (Dyckerhoff North™), 342 grammes d'eau et 7 grammes du copolymère ci-dessus. Ce laitier est mélangé selon les normes API.

- 5 Une partie du laitier est versée sur une tuile ou sur une plaque de fer. Après la prise du laitier, le ciment adhère fortement à la surface métallique ou à la tuile lisse. On ne peut l'éliminer que par grattage à l'aide d'une forte spatule. Les interfaces du ciment avec la surface de la tuile ou du métal et avec l'air sont brillantes et lisses ("shiny and glossy").
- 10 L'intérieur du bloc de ciment présente un aspect identique à celui d'un ciment classique. Dans ce second exemple, le polymère a également migré vers l'interface entre l'air et le ciment, car il présente une meilleure affinité avec l'air.

Exemple 3 :

- 15 Le polymère utilisé dans cet exemple est du même type que celui de l'exemple 2, sauf en ce que x est égal à 46%. Le poids moléculaire est d'environ 30 000. Le polymère est également un produit commercialisé par la société GAF™. On prépare deux laitiers de ciment, en utilisant 288 grammes d'eau, 1 gramme d'un agent anti-mousse commercialisé par la
- 20 société Schlumberger™ sous la dénomination D47, 6 grammes d'un dispersant commercialisé par la société Schlumberger™ sous la dénomination D80, 968,6 grammes d'un ciment Lafarge™ de classe H et 18,9 grammes de fibres de carbone. Ces fibres de carbone "pitch", de catégorie KCF 100 code C103T, sont produites par la société Kuhera
- 25 Chemical Industry Co.™. Le second laitier présente la même composition que le premier laitier, sauf en ce que le polymère est ajouté, à raison de 2% en poids par rapport aux fibres. Le polymère est celui décrit dans l'exemple 2, avec une valeur x= 46%. Ce polymère est produit par la société GAF™ et est commercialisé sous la dénomination
- 30 PVP/VA S-630™.

On effectue la prise du ciment durant 24 heures à 27°C.

Une bonne méthode pour mesurer l'adhérence entre les fibres et le ciment consiste à rompre une plaque de ciment et à mesurer ensuite la longueur moyenne des fibres rompues dépassant de la ligne de fracture, car ceci représente sensiblement la moitié de la distance à laquelle la tension est transmise.

Des photographies au microscope électronique, montrent que, sans le polymère, les fibres dépassent d'environ 200 microns. Lorsque l'on effectue la petite addition de polymère, les fibres ne dépassent plus que de 100 microns.

10 Exemple 4

On prépare deux laitiers différents de ciment. Le laitier de référence **A** présente la composition suivante : 257,59 grammes d'eau, 0,74 grammes d'un agent de contrôle de perte de fluide (produit de dénomination D167 commercialisé par la société Schlumberger™), 3,97 grammes d'un dispersant liquide de type polynaphtalènesulfonate (D080, commercialisé par la société Schlumberger™), 2,21 grammes d'un accélérateur de prise du type silicate (D75 commercialisé par la société Schlumberger™), 1,59 grammes d'un agent anti-mousse (D175 commercialisé par la société Schlumberger™), 148,43 grammes d'un micro-ciment (produit Spinor A12™, commercialisé par la société Ciments d'Origny™), 138,37 grammes de céosphères grossières (cendres volantes) et 75,47 grammes de céosphères de petites dimensions (cendres volantes).

Le second laitier, dénommé **B**, est identique au laitier A sauf en ce que l'on ajoute 5,2 grammes d'un copolymère aléatoire de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle. Le polymère est du même type que dans l'exemple 3, avec x égal à 46%. Le polymère est fourni par la société Sigma™. On verse les deux laitiers dans des moules formés par une plaque d'acier inoxydable, et un cylindre en chlorure de polyvinyle (PVC), comme on peut le voir sur la figure annexée. Le manchon de PVC est joint sur la plaque au moyen d'une petite quantité de gel de silicone afin d'éviter une fuite de laitier. Dans les deux moules, le laitier de ciment est laissé en conditions de prise à la température ambiante durant 48 heures.

Après la prise du ciment, un micro-espace apparaît le long des côtés de PVC dans le cas de la composition A. Il s'agit d'une minuscule fissure, de largeur inférieure à 1/4 mm. Néanmoins, le bouchon de ciment produirait une fuite si une pression était appliquée à son sommet. Avec, la
5 composition B, il n'existe pas d'espaces micro-annulaires et un bouchon de ciment aurait été étanche.

Après élimination des traces de joint de silicone autour du cylindre de PVC, il n'existe pratiquement aucune adhésion de la composition de ciment A sur la plaque d'acier. Il ne s'est formé qu'une petite et mince
10 surface (environ 0,1 mm) et le bloc a été très facilement enlevé de la plaque. Il a été possible de glisser le bloc de ciment hors du manchon. Au contraire, avec le moule rempli de la composition B, il a été extrêmement difficile de séparer le manchon de la plaque. Le ciment s'est finalement rompu dans la masse, laissant sur la plaque une couche
15 uniforme de ciment (d'épaisseur supérieure à 4 mm), collée à cette plaque. Après la rupture, il a été difficile d'injecter de l'air dans le manchon afin de séparer complètement la plaque du manchon de PVC. Ceci est visible sur les photographies prises lors de l'essai.

On a effectué des tentatives pour enlever la plaque de ciment adhérent à
20 la plaque d'acier inoxydable, en utilisant une plaque métallique afin de tenter de l'éliminer par grattage. La petite plaque de ciment de la composition A a été éliminée facilement : elle s'est séparée sous la forme de plaques. Avec la composition B contenant le polymère, aucune plaque de ciment ne s'est séparée, comme cela est représenté sur les
25 figures annexées. De petits bords de la masse de ciment sont même restés collés sur la plaque entre les endroits grattés. Ceci est visible sur les photographies prises lors de l'essai.

L'invention couvre également tous les modes de réalisation et toutes les applications qui seront directement accessibles à l'homme de métier à la lecture de la présente demande, de ses connaissances propres.

REVENDEICATIONS

- 5 **1** Additifs pour compositions, laitiers et fluides de ciment, caractérisés en ce qu'ils sont adaptés pour migrer en début de prise ou de durcissement et au cours de la prise ou durcissement vers l'interface entre ladite composition, laitier ou fluide de ciment et au moins un matériau solide ou une autre composition fluide adjacente, en raison du franchissement de la limite supérieure de solubilité dans l'eau dudit additif.
- 10 **2** Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils comportent au moins une quantité de polymère(s) telle que, compte tenu également de la limite de solubilité à l'eau dudit polymère, la prise de ladite composition, laitier ou fluide de ciment, et l'absorption d'eau qui en résulte, suffit à rendre ledit polymère au moins partiellement insoluble dans l'eau et à provoquer sa migration vers l'interface.
- 15 **3** Additifs selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que lesdites compositions, laitiers ou fluides de ciment comportent au moins un "ciment" choisi parmi :
- le ciment Portland,
 - 20 - le ciment fortement aluminique, également désigné "ciment fondu" ("high alumina cement"),
 - le plâtre,
 - la chaux,
 - le ciment Sorrel,
 - 25 - les matériaux à base de dérivés phosphorés,

- pouzzolanes dont : la pouzzolane elle-même, les différents types de cendres volantes et de cénosphères, les laitiers tels que les laitiers de haut-fourneaux, les latérites ou argiles traitées à la chaleur, les terres de diatomées, les zéolithes.

5 **4** Additifs selon la revendication 3 caractérisés en ce que l'on choisira un matériau de type ciment de faible dimension de particules, notamment micro-ciments, micro-laitiers, et micro-silices.

10 **5** Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisés en ce qu'ils comportent des sites greffés ou co-condensés/polymérisés de manière aléatoire.

15 **6** Additifs selon la revendication 5 caractérisés en ce que lesdits sites peuvent être des donneurs d'électrons ou des accepteurs d'électrons ou être ioniques ou incorporer une quelconque caractéristique spéciale pour favoriser la liaison vis-à-vis dudit matériau solide ou autre composition fluide adjacente.

20 **7** Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisés en ce qu'on utilise un polymère de mauvaise solubilité dans l'eau et en ce qu'on réalise le critère de mauvaise solubilité dans l'eau en utilisant un copolymère d'un monomère soluble dans l'eau et d'un monomère hydrophobe, ou bien en greffant un site latéral hydrophobe ou site pendant hydrophobe sur un squelette hydrophile, ou encore en greffant un site latéral hydrophile sur un squelette hydrophobe.

8 Additifs selon la revendication 7 caractérisés en ce que :

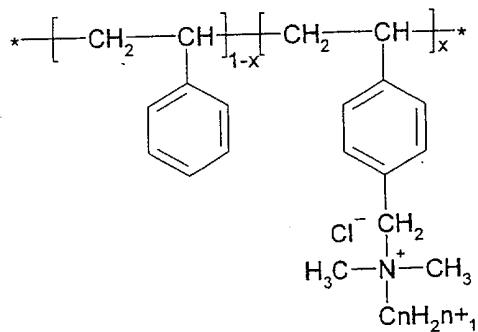
- 25
- dans le cas d'une copolymérisation aléatoire, la proportion de monomères hydrophobes est améliorée jusqu'à un point se trouvant juste au-dessous du point où le polymère n'est plus soluble.
 - si l'on ajoute des greffons hydrophiles à un squelette hydrophobe, la proportion de greffage est progressivement réduite jusqu'à une

valeur se situant juste au-dessus du point où le polymère devient insoluble,

- Avec des greffons hydrophobes placés sur un squelette hydrophile, la procédure est l'inverse de la précédente, et si les greffons hydrophobes sont des chaînes alkyles, on choisira des chaînes plus courtes que C10 afin d'éviter d'obtenir des propriétés associatives, si celles-ci ne sont pas recherchées.

9 Additifs selon la revendication 7 caractérisés en ce qu'on utilise un copolymère aléatoire du type ci-dessous :

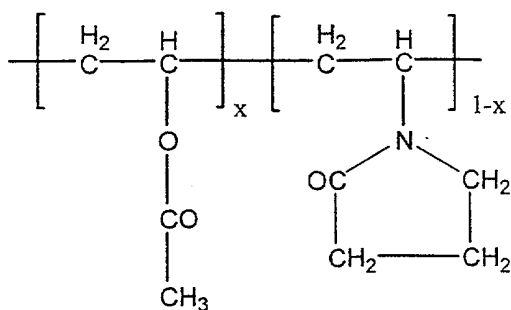
10



- 15 dans lequel x vaut 45% et n est égal à 16, le degré de polymérisation étant d'environ 70, et ledit copolymère étant parfaitement soluble dans l'eau.

10 Additifs selon la revendication 7 caractérisés en ce qu'on utilise un copolymère aléatoire d'acétate de vinyle et de vinylpyrrolidone de formule suivante :

20



dans laquelle x est égal à 35,6%, le poids moléculaire étant d'environ 30 000.

5 **11** Additifs selon la revendication 10 caractérisés en ce que l'on utilise le même polymère sauf en ce que $x = 46\%$ (poids moléculaire d'environ 30 000).

10 **12** Applications des additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour l'amélioration des caractéristiques de liaisons des matériaux de type ciment envers les matériaux adjacents ou environnants.

15 **13** Applications selon la revendication 12 à toute opération de cimentation, y compris dans le domaine de la construction ou du bâtiment et des travaux publics, ainsi que dans la construction et la cimentation des puits pétroliers, de gaz ou géothermiques.

20 **14** Applications selon la revendication 12 à tous les types d'opérations de réparation utilisant des laitiers ou des pâtes de composition de ciment dans les domaines de la construction ou du bâtiment et des travaux publics, ainsi que dans la construction et la cimentation des puits pétroliers, de gaz ou géothermiques.

15 Applications selon la revendication 12 dans le cas des abandons et colmatages de puits de gaz ou de pétrole ou géothermiques ("P&A").

25 **16** Procédé pour la mise en œuvre de compositions, laitiers ou fluides de « ciment » comportant des additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans toute opération de cimentation, y compris dans le domaine de la construction ou du bâtiment et des travaux publics, ainsi que dans la construction et la cimentation des puits pétroliers, de gaz ou géothermiques et dans le cas des abandons et

colmatages de puits de gaz ou de pétrole ou géothermiques ("P&A"), caractérisé en ce que au moins un polymère est ajouté à un fluide à base aqueuse pour composition de ciment (c'est-à-dire un laitier ou une pâte), et est utilisé dans des conditions telles qu'il se trouve
5 sensiblement à sa limite de solubilité dans l'eau ou le milieu aqueux considéré, avec migration vers les frontières dudit fluide en cours de prise.

17 Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que on emploie soit un ou des polymères bien solubles dans l'eau ou un milieu
10 aqueux, mais à leur limite supérieure de solubilité dans l'eau, soit un ou des polymères de moins bonne ou de mauvaise solubilité à l'eau, également à sa limite supérieure de solubilité dans l'eau.

18 Procédé selon la revendication 16 ou 17 caractérisé en ce que lors de la prise de la composition aqueuse de ciment, la quantité d'eau
15 utilisée pour la prise dudit ciment suffise à faire en sorte que la quantité dudit ou desdits polymère(s) devienne progressivement supérieure à ladite limite de solubilité dudit ou desdits polymère(s) dans le milieu, ce qui provoque la migration dudit ou desdits polymère(s) vers l'interface.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 31 43 071 A (BASF AG) 11 mai 1983 (1983-05-11) * page 7, ligne 11 - page 8, ligne 6; revendications *	1,3,5,7, 10,12	C04B24/24 C04B24/12 C04B28/00 E21B33/13
A	FR 2 759 364 A (SCHLUMBERGER CIE DOWELL) 14 août 1998 (1998-08-14) * revendications *	1,3, 12-15	
A	WO 93 12052 A (ASTON MATERIAL SERVICES LTD) 24 juin 1993 (1993-06-24) * revendications *	1	
A	US 5 416 142 A (BUSH CHARLES N ET AL) 16 mai 1995 (1995-05-16) * revendications *	1,12,13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juin 2002		Theodoridou, E	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</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</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C)

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 608534
FR 0110869

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait
l'objet de recherches complètes:
9, 10, 11

Revendications ayant fait
l'objet de recherches incomplètes:
1-8, 12-18

Raison:

Les revendications 1-8, 12-18 présentes ont trait à un additif, les applications de tels additifs et une méthode définis en faisant référence à une caractéristique ou propriété souhaitable, notamment la tendance de cet additif à migrer vers l'interface ou la frontière de la masse de la pâte ou du laitier de ciment au moment ou celui commence à durcir, en raison du franchissement de la limite supérieure de la solubilité de cet additif dans l'eau ou le milieu aqueux. Les revendications couvrent tous les additifs présentant cette caractéristique ou propriété, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article 84 CBE et un exposé au sens de l'Article 83 CBE que pour un nombre très limité de tels additifs. Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible.

En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être fondé et suffisamment exposé, savoir les parties concernant des additifs polymères contenant de l'azote et en particulier les additifs comme décrits dans les revendications 9 et 10 et les exemples 1-4. Une recherche a aussi été effectuée pour la création d'une couche de béton, formée "in-situ", c'est-à-dire à partir des matériaux déjà présents dans la compositions du ciment. Une telle recherche n'est peut cependant pas être exhaustif.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0110869 FA 608534**

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 10-06-2002
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
DE 3143071	A	11-05-1983	DE 3143071 A1	11-05-1983
			AT 39705 T	15-01-1989
			DE 3279327 D1	09-02-1989
			EP 0078449 A2	11-05-1983
			JP 1774355 C	14-07-1993
			JP 4059324 B	22-09-1992
			JP 58083062 A	18-05-1983
FR 2759364	A	14-08-1998	FR 2759364 A1	14-08-1998
			AU 6621998 A	08-09-1998
			WO 9835918 A1	20-08-1998
			EP 0970026 A1	12-01-2000
			NO 993858 A	10-08-1999
			US 6180689 B1	30-01-2001
WO 9312052	A	24-06-1993	AT 156469 T	15-08-1997
			AU 666693 B2	22-02-1996
			AU 3166193 A	19-07-1993
			CA 2126234 A1	24-06-1993
			CZ 9401489 A3	15-02-1995
			DE 69221504 D1	11-09-1997
			DE 69221504 T2	12-03-1998
			DK 617703 T3	23-03-1998
			EP 0617703 A1	05-10-1994
			ES 2108253 T3	16-12-1997
			FI 942936 A	17-06-1994
			WO 9312052 A1	24-06-1993
			GB 2275265 A ,B	24-08-1994
			GR 3025262 T3	27-02-1998
			HU 67936 A2	29-05-1995
			JP 7502480 T	16-03-1995
			NO 942278 A	14-07-1994
			NZ 246182 A	26-07-1996
			RU 2110651 C1	10-05-1998
			SK 74794 A3	08-03-1995
US 5750276 A	12-05-1998			
US 5416142	A	16-05-1995	US 5384345 A	24-01-1995
			US 5317038 A	31-05-1994
			CA 2131342 A1	04-03-1995
			CA 2083676 A1	18-06-1993
			EP 0547593 A1	23-06-1993
			MX 9206910 A1	01-06-1993
			US 5407983 A	18-04-1995