

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 774 385

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

②1 N° d'enregistrement national : 98 01130

⑤1 Int Cl⁶ : C 09 K 7/02 // C 08 F 220/56, 226/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.02.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.08.99 Bulletin 99/31.

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) : COMPAGNIE DES SERVICES
DOWELL SCHLUMBERGER SA Societe anonyme —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : MAROY PIERRE, SIMONET CORALIE
et LAFUMA FRANCOISE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : ETUDES ET PRODUCTIONS
SCHLUMBERGER.

⑤4 COMPOSITIONS LIQUIDES VISCOSIFIANTES OU GELIFIANTES DE FACON REVERSIBLE SOUS L'EFFET DE
CISAILLEMENT.

⑤7 La présente invention a pour objet un fluide à base
d'eau, destiné notamment au forage, à la complétion ou aux
toutes autres interventions dans un puits tel par exemple un
puits d'hydrocarbures, dont la viscosité est contrôlée par un
système constitué de nanoparticules de silice précipitée (A)
associées à un copolymère hydrosoluble (B) comportant un
ou plusieurs comonomères (I) n'ayant que peu ou pas d'af-
finité pour la silice et d'un ou plusieurs comonomères (II) qui
s'adsorbent sur la silice.

L'invention s'applique notamment à la récupération se-
condaire d'hydrocarbures.

FR 2 774 385 - A1



Compositions Liquides Viscosifiantes ou Gélifiantes de façon Réversible sous l'effet de Cisaillement

La présente invention est relative aux techniques de forage et de complétion de puits
5 d'hydrocarbures, géothermiques et analogues ainsi qu'aux techniques de stimulation ou plus gé-
néralement d'engineering des roches réservoirs visant à optimiser la récupération des fluides
contenus dans ces réservoirs.

Dans le domaine des puits d'hydrocarbures, l'industrie utilise de nombreux polymères hydrosol-
10 lubles ayant des propriétés gélifiantes ou viscosifiantes. Les polymères les plus utilisés, comme
par exemple les gommés végétales, confèrent à la solution des propriétés non-newtonniennes,
avec une viscosité faible aux forts taux de cisaillement et grande au repos (fluide dit rhéo-
fluidifiant). Or, il existe de nombreuses applications où le comportement inverse (rhéo-
viscosifiant) serait souhaitable.

Ainsi, pour la récupération dite secondaire des hydrocarbures, une méthode connue consiste dans
15 l'injection d'un fluide dit de balayage - comme de l'eau à laquelle on ajoute des polymères pour
augmenter sa viscosité - pour déplacer les hydrocarbures vers les puits de production. Un fluide
dont la viscosité augmenterait de façon réversible avec les forces de cisaillement permettrait de
minimiser les problèmes de digitation visqueuse et d'uniformiser le front de balayage en évitant
que ne se forment des poches d'hydrocarbures non balayées.

20 Il est connu que l'on peut former des compositions rhéo-viscosifiantes par association de parti-
cules colloïdales et de polymères. Les publications scientifiques reportées ci-après ont ainsi trait
à l'association de nanosilice (sous forme précipitée) à un homo-polymère de type polyoxy-
éthylène de masse moléculaire comprise entre 4000000 et 5000000 g/mol.

- 25 • Shear Induced Shear Induced Gelation Of Colloidal Dispersions. B. Cabane, K.Wong, P. Lindner, F. Lafuma
dans Journal of Rheology 41(3), May/June 97
- Rheological Behavior Of Moderately Concentrated Silica Suspensions In The Presence Of Absorbed
Poly(Ethylene Oxide) S.F. Liu, F. Lafuma, R. Audebert dans Colloid. Polym. Sci. 272, p 196-203, 1994
- General Phase And Rheological Behavior Of Silica/PEO/Water Systems S.F. Liu, V. Legrand, M. Gourmand,
F. Lafuma, R. Audebert dans Colloids and Surfaces 111, p 139-145, 1996

30 Avec de tels systèmes, la viscosification sous cisaillement est réversible, mais ces associations
sont assez fragiles et très sensibles à la force ionique du milieu ainsi qu'à la présence de surfac-

tants, qui détruisent les propriétés rhéo-viscosifiantes. Les poly(oxy)éthylènes de hauts poids moléculaire sont très chers et seulement fabriqués en petites quantités ce qui est peu favorable à des applications industrielles.

- Dans Adsorption Of Polyacrylamide On Silica Particles And Its Effect On The Rheological Properties Of Suspension, Y. Otsubo et K. Umeya ont observé sur des phénomènes de gélification des systèmes de silice Aerosil / polyacrylamide (en milieu glycérine /eau). Cette gélification est irréversible au delà d'un gradient critique de cisaillement. Lorsque le cisaillement est réduit, le niveau de viscosité conserve le niveau atteint sous cisaillement élevé et le comportement devient alors rhéo-fluidifiant.
- 5
- 10 Il subsiste donc le besoin d'un fluide ayant des propriétés rhéo-viscosifiantes réversibles et effectivement exploitable à l'échelle industrielle.

La présente invention a pour objet un fluide à base d'eau, destiné notamment au forage, à la complétion ou aux toute autre intervention dans un puits tel par exemple un puits d'hydrocarbures, dont la viscosité est contrôlée par un système constitué de nanoparticules de silice précipitée (A) associées à un copolymère hydrosoluble (B) comportant un ou plusieurs comonomères (I) n'ayant que peu ou pas d'affinité pour la silice et d'un ou plusieurs comonomères (II) qui s'adsorbent sur la silice.

15

Par nanoparticules de silice, il est entendu des particules dont le diamètre est inférieur à 70 nanomètres, de préférence inférieur à 40 nanomètres et de préférence encore inférieur à 10 nanomètres.

20

Les copolymères hydrosolubles selon l'invention doivent avoir une masse moléculaire supérieure à 700000 g/mol, de préférence supérieure à 1000000 g/mol et de préférence encore supérieure à 2000000 g/mol. Les co-monomères de type (II) doivent être minoritaires et bien dispersés dans le copolymère qui comporte ainsi au moins 50%, et de préférence au moins 70%, de comonomères de type (I), avec une distribution de type statistique ou 'blocky' c'est à dire avec des séquences très nombreuses et très courtes.

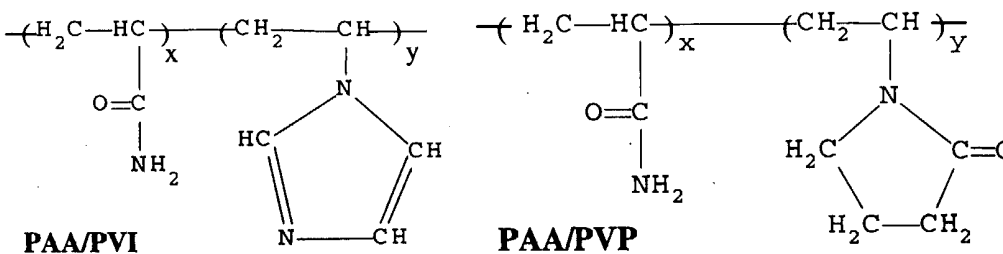
25

Parmi les co-monomères de type (I) on peut utiliser de l'acrylamide, de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique ou tout autre dérivé alkyl substitué en β de l'acide acrylique, de l'AMPS (2-acrylamido 2-méthyle propane sulfonate), du styrène sulfoné. L'acrylamide est préféré pour

son coût modéré, la facilité avec laquelle il produit des masses moléculaire élevées et son peu d'interaction avec la surface de la silice.

Les co-monomères de type (II) portent des fonctions capables de s'adsorber sur la silice et comportent à cet effet un ou des hétéroatomes nantis de doublet(s) électronique(s) disponible(s). A titre d'exemples, on peut signaler la vinylpyrrolidone, le vinylimidazole (à pH>6), la vinylpyridine, les alkylvinyléthers, le N-vinylacétamide, l'hydroxyéthylméthacrylate. Dans le copolymère on peut incorporer deux (ou plus) co-monomères de type (II) ayant des affinités très différentes pour la surface de la silice de façon à varier les effets sur la rhéologie de la solution, lors de l'application du cisaillement à la dite solution.

- 10 Les copolymères préférés selon l'invention sont de type PAA/PVI (polyacrylamide/ polyvinylimidazole) ou PAA/PVP (polyacrylamide/ polyvinylpyrrolidone) :



avec $y=1-x$ et x compris entre 0,05 et 0,2.

- 15 La concentration en copolymère dans le fluide à base d'eau selon l'invention est en général de l'ordre de 0,5 g/l à 10 g/l et n'excède normalement pas 5%. La silice précipitée est ajoutée en quantité telle que le nombre de gramme de copolymère par mètre carré de surface de silice soit compris entre 0,1 mg/m^2 et 2 mg/m^2 et de préférence entre 0,2 mg/m^2 et 1,5 mg/m^2 , la connaissance de la surface spécifique de la silice, en m^2/g par exemple, et de la concentration de la silice dans la solution, par exemple en g/l, permet d'obtenir la surface de silice par unité de volume de solution, en m^2/l et de la rapporter à la concentration de polymère dans la solution.
- 20

Pour une quantité donnée Q de polymère ajouté par unité de surface de silice, la quantité de polymère, et donc de silice, détermine l'importance de l'augmentation de la viscosité (pouvant aller jusqu'à la gélification) pour un cisaillement donné en un temps donné ainsi que le cisaillement minimal - encore appelé cisaillement critique - pour obtenir l'effet.

- 25 Il importe de souligner que l'augmentation de viscosité (ou la gélification) des solutions aqueuses comportant le système copolymère/silice selon l'invention est réversible c'est à dire que

lorsque le cisaillement est réduit la viscosité diminue. Suivant la composition, certains fluides gélifiants présentent un effet d'hystérésis, c'est à dire qu'une fois la gélification effectuée, il suffit de maintenir un cisaillement beaucoup plus faible pour maintenir l'état de gélification pendant la durée désirée. Une réduction supplémentaire du cisaillement permet ultérieurement la liquéfaction du fluide.

Selon une variante de l'invention, un troisième additif (C), encore appelé agent de compétition, est ajouté à la solution aqueuse. Cet additif (C), doit s'adsorber sur la surface de la silice, soit de façon plus forte que le (ou les) co-monomère(s) adsorbable(s), soit de façon sensiblement égale ou légèrement inférieure. Dans le premier cas, l'objectif est de réduire la surface de silice disponible pour l'adsorption du copolymère en bloquant une partie des sites d'adsorption de la surface de la silice et en écartant ces sites. Dans le second cas, l'agent de compétition réduit l'intensité de l'adsorption du copolymère par compétition réversible sur les sites d'adsorption de la silice. A noter que les interprétations des mécanismes ici proposées sont données à titre purement indicatif et ne doivent pas être considérées comme limitant l'invention.

La comparaison de la force de l'adsorption se fait par comparaison des isothermes d'adsorption des copolymères et des agents de compétition. La présence d'agent de compétition n'est pas indispensable dans l'invention, mais permet détendre le domaine de rapport Q où se produit la rhéo-viscosification /-gélification réversible recherchée. Elle permet également d'utiliser des comonomères de type (II) à forte interaction avec la silice à des concentrations dans le copolymère telles qu'il se formerait des gels permanents, ou bien de rendre rhéo-viscosifiantes des compositions qui seraient rhéo-gélifiantes, ou bien encore de passer de la zone de rhéo-fluidification à la zone de rhéo-viscosification.

Il peut être avantageux d'utiliser non pas un seul mais un mélange de plusieurs agents de compétition ayant des affinités différentes pour la surface de la silice de façon à varier les effets sur la rhéologie de la solution, lors de l'application du cisaillement à la dite solution. La quantité d'agent de compétition est généralement inférieure à 50 g/l et n'excède d'ordinaire pas 2,5 g/l.

Conviennent tout particulièrement comme agent de compétition (C), les produits choisis parmi :

- Les surfactants (notamment alkylphényléthylène glycol) et co-surfactants (butanol à alcools gras par exemple) non ioniques
- Les polyoxydes d'éthylène (POE ou PEO en anglais), les polyoxydes de propylène (POP ou PPO en anglais) et leurs copolymères. Masse moléculaire supérieure à 2000 et de préférence supérieure à 3000.

- Les polyéthers, les amides N-substituées (comme la N-méthylpyrrolidone, la diméthylformamide ou l'isopropyle acrylamide)
- Les dispersants comme par exemple les polynaphtalène sulfonates (PNS) ou les polymélatamine sulfonates (PMS).

5 Les fluides selon l'invention peuvent également comporter d'autres additifs ou agents pour leur conférer d'autres propriétés comme par exemple des tampons de pH ou tout autre additif requis pour la réalisation d'un traitement spécifique. Ces fluides trouvent peuvent être plus particulièrement et avantageusement utilisé comme fluide de balayage pour la récupération secondaire d'hydrocarbures. Une autre application avantageuse est celle des traitement d'une matrice par
10 injection de solutions dans la roche réservoir à partir du puits producteur, le comportement rhéoviscosifiant permettant d'atteindre par cisaillement une viscosité supérieure à la viscosité du fluide à déplacer, évitant ainsi les effets de digitation qui se produisent avec des fluides newtoniens, et encore plus avec des fluides rhéo-fluidifiants, lorsque le fluide injecté est moins visqueux que le fluide déplacé.

15 Les fluides selon l'invention vont également servir à la mise en place de bouchons temporaires soit dans une roche poreuse, soit dans un espace cylindrique de section approximativement circulaire ou annulaire. Dans ces cas, le caractère réversible permet la liquéfaction du fluide de façon à obtenir un débouchage, sans laisser de dommage c'est à dire de réduction de la perméabilité de la roche poreuse, qui occasionne pour son élimination, lorsque c'est possible, des traitements difficiles et coûteux.
20

Un exemple d'application est ainsi de protéger temporairement une roche réservoir par rapport à l'action néfaste d'un autre fluide, qui l'endommagerait, ou bien de boucher temporairement une partie de la zone du réservoir en bordure du puits de façon à faciliter l'injection d'un fluide de traitement dans la zone non bouchée pour éliminer les dommages, par exemple, ou inverser le
25 mouillage de la roche réservoir (mouillage hydrophile / mouillage oléophile) dans un sens ou dans l'autre, suivant l'effet désiré sur l'écoulement des hydrocarbures. Ce type d'intervention est appelé diversion. En cisillant le fluide dans le puits ouvert, dans le cuvelage, le tubage ou même l'annulaire, on peut créer un bouchon temporaire, qui peut servir entre autre à déposer à sa surface un bouchon définitif de ciment. Il est également possible de boucher temporairement dans
30 un réservoir des zones extrêmement perméables ou largement fracturées (zones voleuses) où la boue de forage ou le ciment s'engouffreraient, créant une perte de circulation. Ces fluides peuvent également servir à la fracturation des réservoirs pour accroître le débit de production du gi-

sement en les incluant dans la partie initiale du fluide de fracturation (pre-pad) ou/et dans la partie principale de ce fluide, destinée à écarter les parois de la fracture.

Différentes formulations de fluide ont été testées qui toutes correspondent à une fluide à base d'eau prêt à l'emploi.

- 5 Pour ces tests, on a utilisé des suspensions de silice précipitées commercialisées par la société HOECHST sous la dénomination KLEBOSOL 30R25 et KLEBOSOL 30R9. Les silices ont été systématiquement lavées dans une cellule d'ultrafiltration pour éviter des effets parasites dus notamment à la présence de surfactants. Les caractéristiques de ces produits sont les suivantes :

	KLEBOSOL 30R25	KLEBOSOL 30R9
taille des particules (rayon en nm)	11,5	4,5
concentration dans la suspension (g/l)	255,5	232,3
pH	8,32	8,36
conductivité (mS/cm)	0,66	1,34
surface spécifique (m ² /g)	120	300

- 10 Par la suite, les quantités de silice sont toujours rapportées à la masse de silice précipitée dans la solution aqueuse finale.

A noter que des systèmes préparés avec des silices Aerosil comme la silice hydrophile Aerosil 380 commercialisée par DEGUSSA CO, ayant une surface spécifique de 380 ± 30 m²/g et de diamètre 7 nm, n'ont présenté aucun phénomène de rhéo-viscosification.

- 15 Les copolymères dont les caractéristiques physico-chimiques sont indiquées dans le tableau ci-après ont été préparés par voie radicalaire. Après pesée des différents monomères dans les rapports désirés, on introduit dans le réacteur une quantité d'eau voulue sous agitation. Après ½ heure sous courant d'azote, on introduit un amorceur (ABAH, de masse moléculaire 270,9 g/mol, commercialisé par la société HOECHST), en concentration d'autant plus faible que poids
- 20 moléculaire élevé est souhaité. Après 4 heures à 60° C, sous agitation et courant d'azote, le copolymère est précipité dans l'éthanol absolu et séché sous vide.

Type de copolymères :	PAA80/ PVP20	PAA90/ PVP10	PAA95/ PVP5	PAA80/ PVI20	PAA90/ PVI10	PAA95/ PVI5
% des co-monomères (par analyse)	20	10,7	5,1	20,35	10,4	5,8
masse en poids	2,6 10 ⁶	3 10 ⁶	1,2 10 ⁶	1,35 10 ⁶	2,7 10 ⁶	1,6 10 ⁶
indice de polydispersité	6,7	6	7,6	3,3	4,15	3,4

EXEMPLE 1

A une solution aqueuse comportant 42,5 g/l de silice 30R25, on ajoute un copolymère de type PAA95/PVP5 ($Q= 0,66 \text{ mg/m}^2$ de polymère par m^2 de surface de silice). A $\text{pH}=8,7$, la viscosité de la solution passe de 3,8 mPa.s au repos à 21 mPa.s avec un cisaillement critique minimal de 1600 s^{-1} .

EXEMPLE 2

A une solution aqueuse comportant 42,5 g/l de silice 30R25, on ajoute un copolymère de type PAA95/PVI5 ($Q= 0,5 \text{ mg/m}^2$). Au pH de préparation (8,7), le système semble gélifier au départ ou du moins, gélifie au moindre cisaillement. On fait varier le pH jusqu'à 10,8.

pH	9,3	9,6	10,8
viscosité au repos (mPa.s)	250	90	3
viscosité après cisaillement (mPa.s)	2000	700	120
cisaillement critique minimal (s^{-1})	6	15	130

En augmentant le pH, la viscosité initiale et l'effet gélifiant diminuent fortement et le cisaillement critique se déplace vers les grandes valeurs.

EXEMPLE 3

A une solution aqueuse comportant 16 g/l de silice 30R9, on ajoute un copolymère de type PAA90/PVI10 ($Q= 0,6 \text{ mg/m}^3$). On fait varier le pH entre 7,2 et 10,3. Pour un pH inférieur ou égal à 9,1, la solution gélifie dès le moindre cisaillement. On observe que l'augmentation du pH permet de réguler ce phénomène.

5

pH	9,8	10	10,2	10,3
viscosité au repos (mPa.s)	23	4,3	3,3	3,2
viscosité après cisaillement (mPa.s)	245	49	20	21
cisaillement critique minimal (s^{-1})	63	400	630	794

EXEMPLE 4

A une solution aqueuse comportant 42,5 g/l de silice 30R25, on ajoute un copolymère de type PAA95/PVP. Le pH est de 8,2. On fait varier le rapport Q.

Q (mg/m^3)	0,5	0,6	0,8	1	1,2
viscosité au repos (mPa.s)	3,2	6,3	7,3	42	140
viscosité après cisaillement (mPa.s)	12	36	80	230	430
cisaillement critique minimal (s^{-1})	2800	1250	750	100	25

EXEMPLE 5

- 10 A une solution aqueuse comportant 16 g/l de silice 30R9, on ajoute un copolymère de type PAA95/PVP5 ($Q= 0,8 \text{ mg/m}^3$). Le pH est de 8,5. La viscosité de la solution est de 3,7 mPa.s au repos et le système gélifie à 2000 s^{-1} .

EXEMPLE 6

A une solution aqueuse comportant 42,5 g/l de silice 30R25, on ajoute un copolymère de type PAA95/PVP5 ($Q= 0,84 \text{ mg/m}^2$). A 20 °C, la viscosité de la solution est de 10,3 mPa.s au repos et passe à 120 mPa.s avec un cisaillement critique minimal de 300 s^{-1} .

5 **EXEMPLE 7**

On prépare un système comportant 16 g/l de silice 30R9 et 3,905 g/l de copolymère de type PAA90/PVI10 (soit $Q= 0,8 \text{ mg/m}^2$). Le pH est de 8,6. Sans agent de compétition, la solution forme un gel au repos et a un comportement de gel dur sous cisaillement. On ajoute différentes quantités d'un agent de compétition, dans le cas présent, un surfactant non chargé, le Triton X100 (alkylphényl-éthylèneglycol de chez FLUKA, de masse moyenne 646 g/mol et de densité $d_{4}^{20} = 1,065 \text{ g/cm}^3$).

% volume Triton X100	0,25	0,5	0,75	1
viscosité au repos (mPa.s)	144	73	37	16
viscosité après cisaillement (mPa.s)	727	703	152	19
cisaillement critique minimal (s^{-1})	7	16	50	100

Avec un ajout de 1% de Triton X100, il n'y a plus viscosification.

L'ajout d'un surfactant non chargé comme agent de compétition permet de passer d'un état de gélification permanent à un phénomène de rhéo-viscosification. Cet effet est optimisé pour des pourcentages de Triton compris entre 0,25 et 0,75.

EXEMPLE 8

On reprend le test de l'exemple 7 mais sur un système constitué par une solution aqueuse comportant 16 g/l de silice 30R9 et 7,8325 g/l d'un un copolymère de type PAA80/PVI20 ($Q= 1,6 \text{ mg/m}^2$). Le pH est de 8,4. L'agent de compétition est le Triton X100.

Sans agent de compétition, ou avec au plus 0,1% en volume (soit 1,06 g/l), il n'y a ni viscosification, ni formation de gel (le système est non-rhéopaisissant de par la trop grande affinité du polymère pour la silice).

% volume Triton X100	0,25	0,5	0,75
viscosité au repos (mPa.s)	3,5	5,7	5,7
viscosité après cisaillement (mPa.s)	17,8	26	7,41
cisaillement critique minimal (s ⁻¹)	2775	1123	560

On observe qu'avec un ajout de 0,75%, il n'y a plus de viscosification.

5 EXEMPLE 9

On prépare des solutions comportant 42,5 g/l de silice 30R25 et 3,6 g/l d'un copolymère de type PAA95/PVP5 (soit $Q= 0,7 \text{ mg/m}^2$). Dans ce cas, le protocole opératoire consiste à faire subir une variation de la force ionique ΔI à la solution de polymère et on y ajoute la suspension de silice de manière à éviter une agrégation des particules de silice au sein de la suspension.

ΔI (mol/l)	0	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
viscosité au repos (mPa.s)	4,6	4	3,5	3,5
viscosité après cisaillement (mPa.s)	45	30	27	22
cisaillement critique minimal (s ⁻¹)	1430	1630	1110	690

10 EXEMPLE 10

On prépare un système PAA95/PVI5 - silice 30R25. Les concentrations en silice et en polymère sont respectivement de 42,5 g/l et de 1,795 g/l ($Q= 0,35 \text{ mg/m}^2$). Le pH est de 8,4.

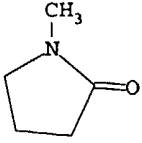
On mesure le temps nécessaire - ou temps de gel - pour que l'effet de viscosification apparaisse.

cisaillement critique minimal (s^{-1})	1300	800	700	650	625	600
Temps de gel (s)	3	10	14	39	84	171

Après sollicitation, on impose un gradient de $10 s^{-1}$ pendant plus d'une demi-heure, la viscosité n'a pas diminué montrant qu'après sollicitation, l'effet viscosifiant peut être maintenu à très faible gradient, tout en restant réversible.

EXEMPLE 11

5 Le test est effectué sur le même système PAA90/PVI10 3,8825 g/l et silice 30R9 (16 g/l) [soit $Q=0,8$ mg] que pour l'exemple 7, en remplaçant l'agent de compétition par du N-méthyl pyrro-

lidone NMP, , d'une pureté de 99,5% (masse 99 g/mol, densité $d_4^{20} = 1,0279 g/cm^3$).

Le pH est de 8,6 et la conductivité de $178 \mu S/cm$.

% volume NMP	3	4	4,25	4,75	5	7	8
viscosité au repos (mPa.s)	107	45	12,5	12,4	11,1	7,9	8,2
viscosité après cisaillement (mPa.s)	663	400	111	127	88	24,2	17,8
cisaillement critique minimal (s^{-1})	60	69	275	315	310	671	750

10 Le NMP a la même influence sur le comportement rhéologique que le TRITON X100 : augmentation du gradient critique de cisaillement et diminution de l'effet viscosifiant avec une augmentation du pourcentage de l'agent de compétition.

EXEMPLE 12

15 On reprend le test précédent en ajoutant à titre d'agent de compétition un polymère de type polyvinylpyrrolidone (PVP) de masse molaire 10000 g/mol, commercialisé par la société FLUKA (K15). Le pH est de 8,8 et la conductivité de $186 \mu S/cm$.

% massique de PVP	0,067	0,09	0,13	0,18	0,198	0,235
viscosité au repos (mPa.s)	1000	650	230	181	159	110
viscosité après cisaillement (mPa.s)	3610	2570	870	400	331	199
cisaillement critique minimal (s^{-1})	1,13	7,3	10	22,5	32,5	45

Le PVP agit comme agent de compétition mais est moins préféré en raison des faibles variations de l'effet viscosifiant et des inhomogénéités dues au mélange copolymère PVP.

EXEMPLE 13

On reprend un système PAA90/PVI10 3,8825 g/l et silice 30R9 (16 g/l) [soit $Q=0,8$ mg]. On ajoute comme agent de compétition du polyethylene glycol (PEG ou encore polyoxyde d'éthylene POE) dont la masse moléculaire est de 400 g/mol et la densité $d_{4}^{20} = 1,13$ g/cm³. Le pH est de 8,3 et la conductivité de 230 μ S/cm.

% volumique de PEG ₄₀₀	1	1,5	1,75	2,5
viscosité au repos (mPa.s)	404	55	26	7,7
viscosité après cisaillement (mPa.s)	3060	860	395	81
cisaillement critique minimal (s^{-1})	9,3	41	75	563

EXEMPLE 14

On reprend le test précédent en utilisant cette fois un polyéthylène glycol de plus grande masse (7500 g/mol). Le pH est de 8,3 et la conductivité de 230 μ S/cm.

% volumique de PEG ₇₅₀₀	0,01	0,03	0,05
viscosité au repos (mPa.s)	800	254	21
viscosité après cisaillement (mPa.s)	3000	2855	347
cisaillement critique minimal (s^{-1})	5	21	110

EXEMPLE 15

On reprend un système PAA90/PVI10 3,8825 g/l et silice 30R9 (16 g/l) [soit Q=0,8 mg]. On ajoute comme agent de compétition un copolymère 50 : 50 éthylène glycol / propylène glycol, noté POE-POP, de masse 4800 g/mol (B11/700 de chez Hoechst). Le pH est de 9,07 et la conductivité de 160 $\mu\text{S/cm}$.

5

% massique de POE-POP	0,01	0,025	0,05	0,2
viscosité au repos (mPa.s)	800	74	11	16
viscosité après cisaillement (mPa.s)	3170	606	205	26
cisaillement critique minimal (s^{-1})	8	88	164	415

Cet exemple montre que la propriété de viscosification passe par un maximum lors de l'ajout d'agent de compétition.

EXEMPLE 16

On reprend un système PAA90/PVI10 3,8825 g/l et silice 30R9 (16 g/l) [soit Q=0,8 mg]. On ajoute comme agent de compétition différents types d'alcool gras commercialisés par la société Hoechst ayant les caractéristiques suivantes :

10

Nom commercial du produit	Génapol 2822	Génapol 3938	Génapol 2908D
Chaînes carbonées	C10/C12	C12/C14	C12/C15
Point de trouble (solution aqueuse à 1%)	39 \pm 1	45 \pm 1	30 \pm 1
Viscosité à 20 °C (en mPa)	50	80	60-80

Type d'alcool gras	Génapol 2822	Génapol 3938	Génapol 2908D
pH	9,1	9,2	9,1
conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	159	195	200
% massique d'alcool gras	0,75	0,6	0,6
viscosité au repos (mPa.s)	18	93	60
viscosité après cisaillement (mPa.s)	256	1350	894
cisaillement critique minimal (s^{-1})	145	27	48

EXEMPLE 17

Un essai statique de balayage en gradient de cisaillement a été effectué pour le système PAA90/PVI10 3,8825 g/l et silice 30R9 (16 g/l) [soit $Q=0,8 \text{ mg}$] : balayage de 0 à 10 s^{-1} en 2000s puis retour. La courbe obtenue est présentée à la figure 1 (avec en abscisses et selon une

5 échelle logarithmique, le cisaillement $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) et en ordonnées, la viscosité η (en Pa.s) également représentée selon une échelle logarithmique. On vérifie que l'effet rhéo-viscosifiant est parfaitement réversible.

Les exemples ci-dessus soulignent les principaux avantages de l'invention :

- 10
- la réversibilité totale de la rhéo-viscosification/-gélification ;
 - La possibilité de supprimer ou d'activer l'effet rhéo-viscosifiant/-gélifiant par variation de pH. Lorsque le pH est supérieur à 9,5/10, le comportement du fluide devient purement newtonien, ce qui permet le pompage du fluide. En ajustant le pH in situ au moment désiré en abaissant le pH à 8,5, la fonction rhéo-viscosifiante/-gélifiante est activée.
- 15 in situ du pH peut se faire par des moyens bien connus de l'homme de l'art, comme l'utilisation d'un produit se décomposant avec le temps et la température en libérant des ions H^+ , l'utilisation d'acide ou d'un tampon de pH voisin de 8,5 encapsulés dans une coque, qui se dissout ou se détruit à une température donnée ou qui est détruite par cisaillement.

- Une bonne résistance à une augmentation de la force ionique du milieu, intentionnellement par addition d'ions ou fortuitement par dissolution de sels dans les formations géologiques ou bien encore par contamination par des eaux souterraines.
- 5 • Ajustement possible au niveau souhaité des caractéristiques rhéologiques d'un mélange de base (même polymère et même silice) par ajout d'agent de compétition.
- Propriétés possible de rhéopexie par un choix judicieux de la composition du polymère, de sa proportion et de la quantité de silice.
- Possibilité de conserver le gel sous très faible cisaillement après l'avoir constitué avec un cisaillement plus important, supérieur au cisaillement critique (cisaillement minimal pour obtenir la viscosification).
- 10 • Coût réduit du polymère de forte masse moléculaire.

Revendications

1. Fluide à base d'eau dont la viscosité est contrôlée par un système constitué de nanoparticules de silice précipitée associées à un copolymère hydrosoluble dont la masse moléculaire est supérieure 700000 g/mol formé pour au moins 50% par un ou plusieurs co-monomères hydrosolubles (I) n'ayant que peu ou pas d'affinité pour la silice et pour le reste d'un ou plusieurs co-monomères hydrosolubles (II) qui s'adsorbent sur la silice.
5
2. Fluide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère hydrosoluble a une masse moléculaire supérieure à 1000000 g/mol et de préférence supérieure à 2000000 g/mol.
3. Fluide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le co-monomère (I) est choisi parmi les monomères suivants : acrylamide, acide acrylique, acide méthacrylique ou tout autre dérivé alkyl substitué en β de l'acide acrylique, AMPS (2-acrylamido 2-méthyle propane sulfonate) et styrène sulfoné.
10
4. Fluide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le co-monomère (II) est choisi parmi les monomères suivants vinylpyrrolidone, vinylimidazole (à $\text{pH} > 6$), vinylpyridine, alkylvinyléthers, N-vinylacétamide, hydroxyéthylméthacrylate et les dérivés alkyls de ces composés.
15
5. Fluide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère est du type $(1-x)$ polyacrylamide / x polyvinylimidazole, avec x compris entre 0,05 et 0,2.
6. Fluide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le copolymère est du type $(1-x)$ polyacrylamide / x polyvinylpyrrolidone, avec x compris entre 0,05 et 0,2.
20
7. Fluide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le diamètre des particules de silice est inférieure à 70 nanomètres, de préférence inférieur à 40 nanomètres et de préférence encore inférieur à 10 nanomètres.
8. Fluide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration de copolymère est comprise entre 0,5 g/l à 10 g/l.
25
9. Fluide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le nombre de gramme de copolymère par mètre carré de surface de silice soit compris entre 0,1 mg/m^2 et 2 mg/m^2 et de préférence entre 0,2 mg/m^2 et 1,5 mg/m^2 .

10. Fluide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins un agent de compétition choisi parmi:

- des surfactants non ioniques (notamment des alcools gras)
- des polyoxydes d'éthylène (POE), polyoxydes de propylène (POP) ou leurs copolymères, d'une masse moléculaire supérieure à 2000 et de préférence supérieure à 3000.
- 5 • des polyéthers ou des amides N-substitués (comme la N-méthylpyrrolidone, la diméthylformamide ou l'isopropyle acrylamide)
- des dispersants.

1/1

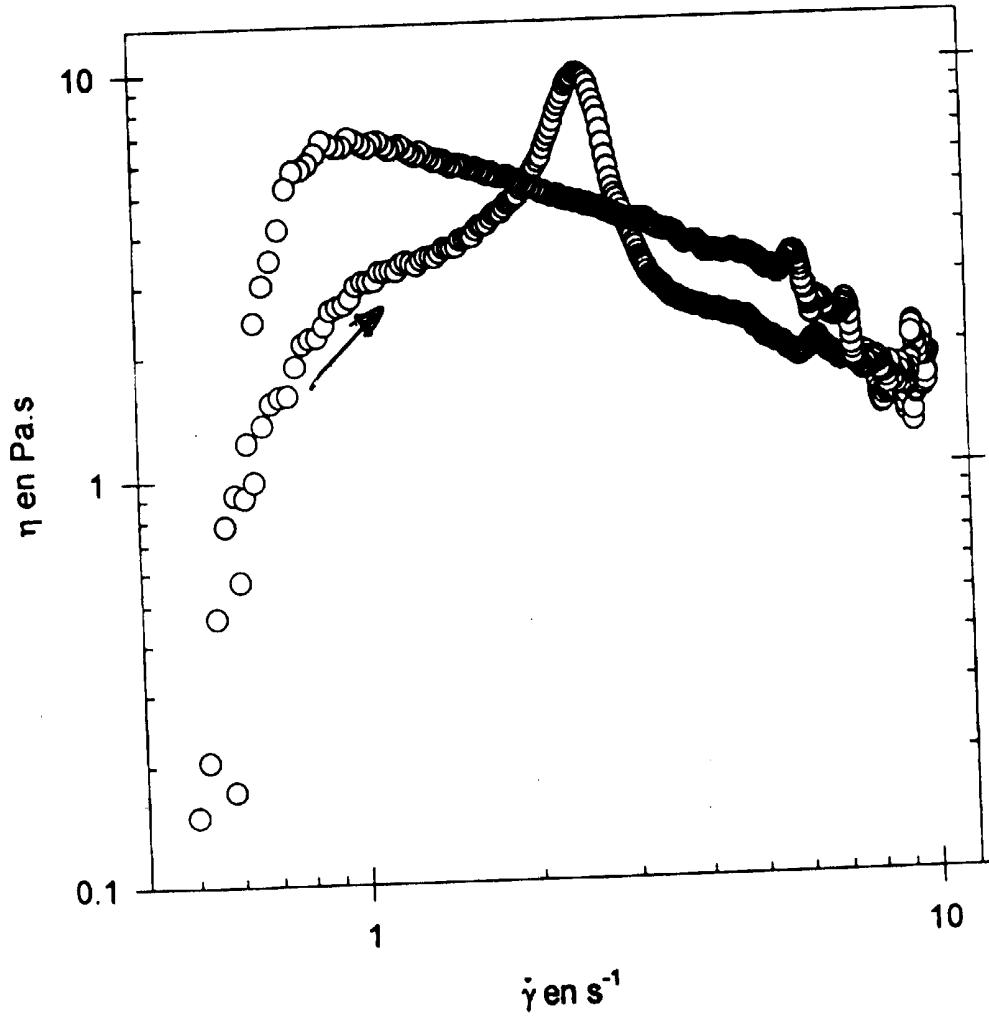


FIGURE 1

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 553183
FR 9801130

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US 3 956 145 A (C.A.CHRISTOPHER JR) 11 mai 1976 * colonne 2, ligne 62 - colonne 3, ligne 4 * * colonne 4, ligne 33 - ligne 68 * * colonne 5, ligne 37 - ligne 68 *	1,3,4,9
Y	US 5 637 635 A (B.B.PATHEL) 10 juin 1997 * colonne 1, ligne 35 - ligne 56 * * colonne 3, ligne 16 - ligne 65 * * colonne 4, ligne 22 - ligne 68 * * exemples II,III *	1,3,4,9
Y	EP 0 726 302 A (TEXAS UNITED CHEMICAL COMPANY) 14 août 1996 * page 3, ligne 16 - ligne 18 * * page 4, ligne 1 - ligne 24 * * page 5, ligne 23 - ligne 26 *	1,9
Y	EP 0 786 507 A (TEXAS UNITED CHEMICAL COMPANY) 30 juillet 1997 * page 3, ligne 14 - ligne 16 * * page 4, ligne 12 - ligne 45 * * page 5, ligne 33 - ligne 50 *	1,9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27 octobre 1998		Boulon, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)