

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 juillet 2014 (03.07.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/102237 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C09K 8/12 (2006.01) C09K 8/20 (2006.01)
C09K 8/08 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/077893
- (22) Date de dépôt international :
23 décembre 2013 (23.12.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1262900 28 décembre 2012 (28.12.2012) FR
- (71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES
[FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs : DELORME, Géraldine; 47 rue du Général
de Gaulle, F-69530 Brignais (FR). DUBOIS, Thomas; 56
rue Jeanne d'Arc, F-69003 Lyon (FR).
- (74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES (GROUPEMENT
161); 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : BIODEGRADABLE ADDITIVE CONCENTRATE IMPROVING THE LUBRICITY OF AQUEOUS SLUDGES, USE THEREOF AND AQUEOUS SLUDGE FOR DRILLING

(54) Titre : CONCENTRE D'ADDITIFS BIODEGRADABLE AMELIORANT LA LUBRIFIANCE DES BOUES A L'EAU, SON UTILISATION ET BOUE A L'EAU POUR LE FORAGE

(57) Abstract : A biodegradable additive concentrate having a pour point in accordance with the ASTM D97 standard lower than -5°C, improving the lubricity of aqueous sludges, comprising at least one compound chosen from the group consisting of: - mono- and diesters of diglycerol, - acids and ester derivatives of monocarboxylic fatty acids comprising between 16 and 22 carbon atoms per chain, - acids and ester derivatives of resin acids, - polyol monoesters comprising more than 4 hydroxylated groups and carboxylic fatty acids comprising between 6 and 12 saturated and unsaturated carbon atoms with an unsaturation number of at least 1, and - the mono- and polyalkoxylated esters of saturated and unsaturated dicarboxylic acids comprising between 6 and 12 carbon atoms. The use of this concentrate in an aqueous sludge and the aqueous sludge comprising said concentrate that can be used for drilling.

(57) Abrégé : Concentré d'additifs biodégradable de point d'écoulement selon la norme ASTM D 97 inférieur à -5°C, améliorant la lubrification des boues à l'eau, comprenant au moins un composé choisi dans le groupe consistant en : - les mono et diesters de diglycérol, - les acides et les dérivés esters d'acides gras monocarboxyliques comprenant de 16 à 22 atomes de carbones par chaîne, - les acides et les dérivés esters d'acides résiniques, - les monoesters de polyalcool comprenant plus de 4 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, et - les esters mono et polyalkoxylés d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés comprenant de 6 à 12 atomes de carbones. L'utilisation de ce concentré dans une boue à l'eau et la boue à l'eau contenant le dit concentré utilisable pour le forage.



WO 2014/102237 A1

CONCENTRE D'ADDITIFS BIODEGRADABLE AMELIORANT LA
LUBRIFIANCE DES BOUES A L'EAU, SON UTILISATION ET BOUE A
L'EAU POUR LE FORAGE

5 La présente invention concerne un concentré biodégradable améliorant la lubrification des boues à l'eau que ce soit au cours d'un forage ou d'une fracturation de la formation.

L'invention concerne également l'utilisation de ce concentré biodégradable dans une boue à l'eau comme additif parmi d'autres additifs fonctionnels adaptés à l'application envisagée pour la dite boue que ce soit en forage ou en fracturation. Enfin la boue à l'eau additivée obtenue après ajout de tous ses composants convient particulièrement bien à des forages terrestres peu profonds.

Certains chantiers, comme les grands travaux de génie civil, utilisent de grandes quantités de fluides contenant des additifs améliorant leurs propriétés lubrifiantes et/ou la résistance à la friction qui aident au bon fonctionnement des outils utilisés avec ces fluides, notamment pour l'usinage, le perçage et/ou le forage où les problèmes de frictions sont importants. Cependant, ces fluides utilisés en grandes quantités sont rejetés sous forme de déchets rocheux après utilisation, ce qui nécessite qu'ils ne présentent aucun danger au regard de l'environnement. Souvent, ces déchets doivent être retraités après utilisation. C'est donc un objectif majeur de disposer de fluides totalement biodégradables pouvant être rejetés dans l'environnement. C'est le cas, notamment, des fluides et boues de forage, que ce soit en mer ou à terre.

Il est connu que le forage occupe une place primordiale dans l'exploitation pétrolière et que ces forages sont de plus en plus profonds. La technologie des forages est en constante évolution, que ce soit sur terre (onshore en anglais) ou dans les fonds marins (offshore en anglais), en particulier dans ce qui est appelé l'offshore profond, mais aussi, plus récemment, dans les forages horizontaux ou déviés, où, par des inclinaisons successives d'un ou deux degrés, la trajectoire du puits s'incurve, ce qui permet d'atteindre des dépôts horizontaux au moins supérieurs à un kilomètre voire à plus de dix kilomètres, par rapport à la tête du puits.

Les forces de frottement qui s'exercent sont donc de plus en plus importantes, d'où l'importance accrue des propriétés lubrifiantes du fluide de forage et de son impact sur la résistance à la friction au niveau des outils de forage.

De façon connue, la technique de forage utilise un trépan fixé à l'extrémité de tiges de forage, qui, entraîné en rotation, creuse le puits en broyant les roches.

A mesure de l'avancement du forage, des trépan de diamètre de plus en plus faible sont utilisés et, à chaque étape le puits est consolidé par un tube en acier appelé "casing", qui est descendu à l'intérieur du trou, puis fixé par du ciment.

5 Pendant le forage, un fluide de forage est mis en circulation, avec injection dans le trépan et expulsion de celui-ci dans la zone de contact avec la roche, puis remontée jusqu'au sommet du puits par le volume annulaire séparant les tiges de forage du «casing».

Ce fluide remplit en général les fonctions principales suivantes :

10 - refroidissement du trépan,
- diminution des forces de frottement métal-métal, entre le "casing" et les tiges de forage, et des forces de frottement métal-roche, tant au niveau du trépan que dans la zone annulaire, car le fluide remonte chargé des particules de roche broyée, dites "cuttings" dans la technique,

15 - évacuation des déblais de roche vers l'extérieur,
- création d'une pression sur les parois du trou, pour empêcher leur affaissement, et
- équilibrage des pressions entre le fond du puits et la surface, afin de maintenir le contrôle du puits et d'éviter une explosion (en anglais, "blow out")

20 Dans le cas des forages offshore en eau profonde, les températures de l'eau rencontrées, proches de 4 à 5 °C, nécessitent une bonne maîtrise de la viscosité des fluides de forage à ces basses températures.

25 Différents types de fluides ou boues de forage ont été utilisés dans le passé, tels que les fluides à l'eau, contenant de l'eau et des additifs pour ajuster leur densité et leurs propriétés rhéologiques, les fluides à l'huile, et les émulsions du type eau dans huile ou émulsions inverses ou du type huile dans eau, comme décrit en particulier dans US 2.816.073.

Dans les boues à l'eau (Water Based Mud en anglais en abrégé WBM), le fluide de forage est de l'eau ; les boues à l'eau sont en général réservées aux applications peu techniques et aux forages onshore ou offshore très peu profonds (quelques mètres).

30 Comme il s'agit de fluides contenant une forte proportion d'eau, divers problèmes se posent comme une acidité ou une basicité trop prononcée de ces boues qui peuvent être à l'origine de blocage des outils, l'ajustement de la densité et de la viscosité mais aussi les problèmes de friction au niveau de l'outil de forage et des contacts outils-roche. Ce dernier point soulève le problème de la capacité lubrifiante d'une boue à l'eau et l'amélioration de son pouvoir lubrifiant par des additifs dits de lubrification et/ou anti-usure
35 et/ou encore anti-friction.

L'amélioration du pouvoir lubrifiant des boues a fait l'objet de nombreux travaux et différentes voies de mesure du pouvoir lubrifiant de ces boues à l'eau ont été envisagées.

Dans le brevet US2010/0305009, les inventeurs suggèrent l'utilisation d'esters d'oligoglycérol dans des boues à l'eau contenant plus de 70% en poids d'eau. Plus particulièrement, ces esters d'oligoglycérol contiennent de 20 à 45% en poids de glycérol, de 20 à 40% en poids de diglycérol, de 10 à 20% en poids de triglycérol de 1 à 10% en poids de tétraglycérol et 0,5 à 5% en poids de pentaglycérol sous forme d'esters d'acides gras comprenant de 2 à 18 atomes de carbone, mono et polyinsaturés, de préférence d'acide oléique, linoléique et/ou linoléique ou d'acides gras d'huile de pin (Tall oil en anglais).

Dans le brevet US3047493, il est proposé d'introduire dans la boue à l'eau pour améliorer son pouvoir lubrifiant de 0,3 à 7% en poids d'un composé organique carboxylique, du type Tall oil contenant des acides gras saturés, mono et polyinsaturés et des acides résiniques, ou encore des triglycérides d'acides gras de 12 à 18 atomes de carbone par chaîne. Pour améliorer la miscibilité de ces produits, il est proposé d'introduire des agents émulsifiants tels que des tensio-actifs non ioniques, de l'argile (entre 0,25 et 20% en poids dans la boue), de la lignine ou encore des dérivés sulfonates tels que du lignosulfonate de calcium ou un alkylaryl sulfonate de calcium.

Dans le brevet US 4409108, il est proposé une composition pour réduire la résistance à la friction dans un fluide aqueux entre la partie mobile et la surface adjacente d'un outil, cette composition comprenant jusqu'à 5% en poids de la composition d'un masque d'odeur, de 5 à 60% en poids d'un mélange 50/50 de monooléate de glycérol et de dioléate de glycérol et de 10 à 90% en poids d'un alcool ou mélange d'alcools de 7 à 10 atomes de carbone, ces alcools étant essentiellement linaires.

Dans le brevet US 6806235, il est proposé un procédé produisant une amélioration de la lubrification d'un fluide de forage à l'eau par introduction dans le dit fluide de forage aqueux d'un composé lubrifiant comprenant un glycéride partiel dérivé d'acides gras de Tall oil (Tall oil fatty acids en anglais). Ce glycéride partiel présente un point d'écoulement de préférence inférieur à 0°C. Le fluide de forage aqueux comporte plus de 90% en poids d'eau, et de 1 à 3% en poids de glycéride partiel. Ce glycéride partiel étant insoluble dans l'eau, il est ajouté un tensioactif anionique du groupe des sulfonates et des sulfates d'acides gras linéaires éventuellement en mélange dans un rapport tensioactif : glycéride partiel variant de 1:10 à 1:20.

Pour déterminer le pouvoir lubrifiant des différents additifs envisagés pour une boue de forage à l'eau dans ces brevets, seule la méthode Falex mesurant la résistance au

cisaillement dans des boues à l'eau contenant tous les composants nécessaires à une application donnée est envisagée dans certains de ces brevets. Dans le cadre de la présente invention, le tri des composés ayant le pouvoir d'améliorer la lubrifiante de la boue à l'eau donc de l'eau est réalisé indépendamment des constituants ajoutés ultérieurement dans la boue. Ce tri a été fait en utilisant la méthode de mesure dite de banc alternatif à haute fréquence (HFRR ou High Frequency Reciprocating Rig en anglais). Ce test permet d'évaluer la lubrifiante des compositions en reprenant les conditions opératoires de la norme ISO 12156-1 pour une durée du test fixée à 115 minutes, une matrice aqueuse et une température correspondant à la température ambiante (25 °C).

Un des principaux objectifs de la demanderesse est d'obtenir une efficacité en lubrifiante supérieure ou égale à celle des additifs présents sur le marché tout en conservant un caractère totalement biodégradable de ces additifs vis-à-vis de l'environnement dans lequel ils pourraient être rejetés après usage. En outre, ces additifs doivent être miscibles dans l'eau sans adjonction de dérivés sulfates et sulfonates.

Un autre objectif est d'utiliser des additifs qui présentent un point d'écoulement mesuré selon la norme ASTM D97, bien inférieur à celui de l'eau, c'est-à-dire inférieur à 0°C et même inférieur à -5°C.

La présente invention a donc pour objet un concentré d'additifs biodégradable pour boue à l'eau de point d'écoulement selon la norme ASTM D97 inférieur à -5°C améliorant la lubrifiante des boues à l'eau, le dit concentré étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé choisi dans le groupe consistant en les mono et diesters de diglycérol, les acides et les dérivés esters d'acides gras monocarboxyliques comprenant de 16 à 22 atomes de carbone par chaîne, les acides et les dérivés esters d'acides résiniques, les monoesters de polyalcool comprenant plus de 4 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, et les esters mono et polyalcoxylés d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés comprenant de 6 à 12 atomes de carbones.

Selon un mode de réalisation, ledit concentré consiste uniquement en au moins un composé choisi dans le groupe consistant en les mono et diesters de diglycérol, les acides et les dérivés esters d'acides gras monocarboxyliques comprenant de 16 à 22 atomes de carbone par chaîne, les acides et les dérivés esters d'acides résiniques, les monoesters de polyalcool comprenant plus de 4 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, et les esters mono et polyalcoxylés d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés comprenant de 6 à 12 atomes de carbones.

Avantageusement les matières actives influant sur le pouvoir lubrifiant de la boue à l'eau peuvent être utilisées seules ou en mélanges avec une autre matière active avec laquelle on observe outre la mise en solution de la matière la moins dispersible mais également un effet de synergie au regard du pouvoir lubrifiant de la boue. Ainsi, le concentré d'additifs biodégradable peut comprendre au moins un composé choisi dans le groupe consistant en :

- les mono et diesters de diglycérol,

- les acides et les dérivés esters d'acides gras monocarboxyliques comprenant de 16 à 22 atomes de carbones par chaîne, et

- les acides et les dérivés esters d'acides résiniques, éventuellement en mélange avec au moins un composé choisi dans le groupe consistant en les monoesters de polyalcool comprenant plus de 4 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, et les esters mono et polyalcoxylés d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés comprenant de 6 à 12 atomes de carbones, ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, le concentré d'additifs biodégradable consiste en au moins un composé choisi dans le groupe consistant en :

- les mono et diesters de diglycérol,

- les acides et les dérivés esters d'acides gras monocarboxyliques comprenant de 16 à 22 atomes de carbones par chaîne, et

- les acides et les dérivés esters d'acides résiniques, en mélange avec au moins un composé choisi dans le groupe consistant en les monoesters de polyalcool comprenant plus de 4 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, et les esters mono et polyalcoxylés d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés comprenant de 6 à 12 atomes de carbones, ou un mélange de ceux-ci.

Les monoesters de polyalcool comprenant plus de 4 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, et les esters mono et polyalcoxylés d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ont des propriétés de solvation.

Ainsi, des mélanges d'acides gras et/ou résiniques avec des mélanges de mono et diesters de diglycérol ou encore avec des monoesters de polyalcools comme le sorbitol ou le sorbitan permettent à la fois mise en solution dans l'eau et l'amélioration du pouvoir lubrifiant de l'eau pour des quantités de matières actives dans l'eau inférieures à celles

trouvées dans l'art antérieur, en particulier dès que la concentration du dit concentré atteint 200 ppm poids.

Ainsi, le concentré d'additifs comprendra avantageusement des mélanges de monoesters et diester de diglycérol obtenus à partir d'au moins un ester d'acide gras monocarboxylique saturé ou polyinsaturé comprenant de 16 à 22 atomes de carbone. De préférence, le mélange comprendra une teneur en monoester de diglycérol variant de 30 à 60 % en poids du mélange et une teneur en diester de diglycérol variant de 40 à 70 % en poids du mélange, le groupement ester étant obtenu à partir d'au moins un ester d'acide gras linéaire saturé ou insaturé comprenant de 16 à 22 atomes de carbone.

De façon préférée, le mélange monoester/diester de diglycérol est obtenu par transestérification d'ester méthylique d'acide gras par du diglycérol. Ainsi, le dit mélange monoester/diester de diglycérol peut comprendre jusqu'à 20% en poids de triester de diglycérol et moins de 8 % de tétraester de diglycérol

Dans un autre mode de l'invention, le concentré peut comprendre jusqu'à 50% en poids de matière active constituée par au moins un acide ou dérivé ester d'acides gras monocarboxyliques linéaires comprenant de 16 à 22 atomes de carbone éventuellement en mélange avec au moins un acide résinique choisi dans le groupe de l'acide abiétique et de ses dérivés.

Comme ces composés ne sont pas solubles dans l'eau, ceux-ci sont mis en solution dans l'eau par l'ajout de solvants ou d'une autre matière active susceptible de les mettre en solution.

Ainsi, le concentré selon l'invention peut comprendre de 50% à 99% en poids d'au moins un composé aux propriétés de solvatation choisi parmi les monoesters de polyalcool comprenant de 5 à 10 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation ou encore parmi les esters polyéthoxylés d'acides linéaires dicarboxyliques. Un exemple est le produit NYCOBASE 618 constitué majoritairement d'esters éthoxylés d'acides dicarboxyliques.

Dans une première forme de réalisation, le concentré comprendra de 50 à 100% en poids du mélange mono et diester de diglycérol et de 0 à 50 % d'au moins un acide ou dérivé ester d'acides gras monocarboxyliques linéaires comprenant de 16 à 22 atomes de carbone, éventuellement en mélange avec au moins un acide résinique choisi dans le groupe de l'acide abiétique et de ses dérivés esters.

Dans une deuxième forme de réalisation, le concentré peut comprendre 1 à 50 % en poids d'au moins un acide ou dérivé ester d'acides gras monocarboxyliques linéaires

comprenant de 16 à 22 atomes de carbone éventuellement en mélange avec au moins un acide résinique choisi dans le groupe de l'acide abiétique et de ses dérivés esters et de 50 à 99% en poids d'au moins un composé aux propriétés de solvation choisi parmi les monoesters de polyalcool comprenant de 5 à 10 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, ou encore parmi les esters polyéthoxylés d'acides linéaires dicarboxyliques.

Parmi les monoesters de polyalcool, on préfère le laurate de sorbitan, le dit ester étant éventuellement éthoxylé.

10 De préférence, le concentré comprend un mélange d'acides ou d'esters obtenus à partir d'une composition constituée majoritairement d'un mélange d'acides gras monocarboxyliques linéaires de C16 à C22.

En particulier, la dite composition à base d'acides gras, préférée est d'origine naturelle, c'est-à-dire au sens de la présente invention d'origine végétale et/ou animale et non d'origine fossile.

15 Les compositions majoritairement composées d'acides gras monocarboxyliques en C16-C22 peuvent être obtenues par exemple par hydrolyse d'huiles végétales naturelles et/ou génétiquement modifiées, de graisses animales ; on peut citer les acides gras dérivant des huiles d'arachide, palme, olive, colza, coton, maïs, tournesol, soja, lin, de suif et/ou dérivant de saindoux.

Au sens de la présente invention, par composition majoritairement constituée d'acide(s) gras monocarboxylique(s) en C16 à C22, on entend toute composition dont la concentration en acide(s) gras monocarboxylique(s) en C16 à C22 représente de 60 % à 100 % en masse totale de la composition. En général, le reste de la composition comprend des acides gras monocarboxyliques dont la chaîne hydrocarbonée a moins de 16 atomes de carbone et/ou a plus de 22 atomes de carbone. Les compositions majoritairement constituées d'acide(s) gras monocarboxylique(s) en C16 à C22 comprennent éventuellement des acides résiniques. La concentration en acides résiniques représente de préférence jusqu'à 40 % en masse des acides (acides gras + acides résiniques) et avantagement moins de 5 % de la masse totale des acides (acides gras + acides résiniques).

Parmi les acides résiniques, on peut citer mais à titre non limitatif, les acides abiétique, dihydroabiétique, tétrahydroabiétique, déhydroabiétique, néoabiétique, pimarique, lévopimarique, parastrinique.

Les compositions majoritairement composées d'acides gras monocarboxylique(s) en C16 à C22 et contenant des acides résiniques peuvent être obtenues par distillation de tall oil, sous-produit de la fabrication de la pulpe de bois ; on parle alors d'acides gras de Tall oil (tall oil fatty acids ou TOFA). Des TOFA sont par exemple commercialisés par la société TOTAL ADDITIFS & CARBURANTS SPECIAUX sous les dénominations commerciales PC 30, PC 31 et PC 32. Dans ces mélanges commerciaux, les acides résiniques représentent en général moins de 10 % en masse et avantageusement moins de 5 % de la masse totale des acides (acides gras + acides résiniques).

Les esters de ces acides au sens de la présente invention sont de préférence des esters de glycérol et de TOFA.

Un deuxième objet de l'invention est l'utilisation du concentré d'additifs dans une boue à l'eau jusqu'à une teneur de 10000 ppm en poids par rapport à l'eau pour améliorer le pouvoir lubrifiant de la boue au niveau de l'outil en cours de forage.

Cette utilisation consiste à introduire de préférence 200 à 5000 ppm en poids de concentré d'additifs selon l'invention dans l'eau de la boue.

Un troisième objet de l'invention est la boue à l'eau comprenant de 200 à 5000 ppm d'un concentré d'additifs tel que décrit précédemment en présence de composés susceptibles d'ajuster le pH et la densité de la boue envisagée, notamment en combinaison avec des additifs fonctionnels selon le type d'application de la boue.

Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne visent en aucun cas à en limiter la portée.

Exemple 1

Le présent exemple vise à décrire les différents concentrés d'additifs selon l'invention et les boues à l'eau qu'il est possible de préparer à partir de ceux-ci.

Les concentrés d'additifs seront référencés Ci et les boues selon l'invention Bi : ils sont rassemblés respectivement dans les tableaux I et II ci-après.

Tableau I

	Esters de diglycérol (% poids)	PC32 (% poids)	Ester de glycérol et de PC32 (% poids)	Laurate de sorbitan (% poids)	Nycobase 618 (% poids)
C1	100				
C2					100
C3	50			50	
C4				100	
C5		50			50
C6		1			99
C7		10			90
C8			1		99
C9			10		90
C10			50		50
C11		1		99	
C12	10				90

5 Les boues à l'eau préparées à partir des concentrés d'additifs du tableau I sont données dans le tableau II. Pour chacune des boues, le diamètre d'usure a été mesuré selon une méthode HFRR dérivée de l'ISO 12156-1. Ce diamètre d'usure est complété par une mesure de coefficient de frottement.

Tableau II

Boue	Concentré d'additifs	Teneur en concentré (ppm en masse)	Diamètre d'usure (microns)	Coefficient de frottement
B0	---	---	458	0,419
B1	C1	200	239	0,186
B2	C1	500	207	0,177
B3	C1	10000	178	0,123
B4	C2	200	344	0,210
B5	C2	500	260	0,190
B6	C2	10000	210	0,185
B7	C3	200	180	0,064
B8	C3	10000	130	0,051
B8	C4	200	194	0,164
B9	C4	500	174	0,132
B10	C4	10000	131	0,102
B11	C5	200	260	0,218
B12	C5	10000	174	0,073
B13	C6	200	352	0,284
B14	C6	10000	188	0,182
B15	C7	200	387	0,286
B16	C7	500	230	0,237
B17	C7	10000	177	0,148
B18	C8	200	453	0,258
B19	C8	500	245	0,264
B20	C8	10000	190	0,185
B21	C9	200	379	0,287
B22	C9	500	250	0,255
B23	C9	10000	213	0,179
B24	C10	200	237	0,215
B25	C10	500	224	0,197
B26	C10	10000	163	0,139
B27	C11	200	180	0,064
B28	C12	200	352	0,261
B29	C12	500	234	0,245
B30	C12	10000	175	0,182

On constate d'après le tableau II que l'utilisation du concentré d'additif permet de diminuer le coefficient de frottement. En effet, le coefficient de frottement obtenu pour les additifs selon l'invention est toujours inférieur à 0,419 qui est la valeur de référence pour la boue B0. Lorsque le concentré d'additifs dans l'eau atteint 500 ppm en poids, le pouvoir lubrifiant du fluide est amélioré de manière significative, ce qui se traduit par une diminution du diamètre d'usure et du coefficient de frottement.

Exemple 2

Cet exemple vise à comparer les performances des boues à l'eau selon l'invention en termes d'amélioration du pouvoir lubrifiant de ces boues par mesure HFRR et détermination du coefficient de frottement par rapport aux performances d'un additif "Radiagreen EME salt" disponible commercialement. Les résultats sont présentés dans le Tableau III

Tableau III

Boue	Concentré d'additifs	Teneur en concentré (ppm en masse)	Salinité	Diamètre d'usure (microns)	Coefficient de frottement
B'0	---	---	---		
B'1	C1	10000	---	178	0,123
B'2	C4	10000	---	131	0,102
B'3	Radiagreen EME Salt	10000	---	157	0,139
B'4	---	---	TH30 ¹	610	0,387
B'5	C1	200	TH30	627	---
B'6	C1	10000	TH30	223	0,129
B'7	C4	200	TH30	442	---
B'8	C4	500	TH30	200	---
B'9	C4	10000	TH30	158	0,102
B'10	C5	200	TH30	492	---
B'11	C5	500	TH30	195	---
B'12	C5	10000	TH30	151	0,119
B'13	C10	200	TH30	477	---
B'14	C10	500	TH30	181	---
B'15	C10	10000	TH30	140	0,125
B'16	Radiagreen EME Salt	200	TH30	204	---

B'17	Radiagreen EME Salt	500	TH30	190	---
B'18	Radiagreen EME Salt	10000	TH30	160	0,120

¹ Correspond à une teneur en CaCl₂ de 0,333g/L

Les résultats en usure obtenus avec les concentrés d'additifs selon l'invention démontrent des performances similaires aux additifs commerciaux dès 500 ppm en poids.

REVENDICATIONS

1. Concentré d'additifs biodégradable de point d'écoulement selon la norme ASTM D97 inférieur à -5°C, améliorant la lubrifiante des boues à l'eau caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé choisi dans le groupe consistant en :
 - 5 - les mono et diesters de diglycérol,
 - les acides et les dérivés esters d'acides gras monocarboxyliques comprenant de 16 à 22 atomes de carbones par chaîne,
 - les acides et les dérivés esters d'acides résiniques,en mélange avec au moins un composé aux propriétés de solvation choisi dans le
10 groupe consistant en les monoesters de polyalcool comprenant plus de 4 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, et les esters mono et polyalcoxylés d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés comprenant de 6 à 12 atomes de carbones, ou un mélange de ceux-ci.
15
2. Concentré selon la revendication 1, dans lequel les monoesters et diesters de diglycérol sont introduits ensemble dans le dit concentré, la teneur en monoester de diglycérol variant de 30 à 60 % en poids du mélange et la teneur en diester de diglycérol variant de 40 à 70 % en poids du mélange, le groupement ester étant
20 obtenu à partir d'au moins un acide gras linéaire saturé et/ou insaturé comprenant de 16 à 22 atomes de carbone.
3. Concentré biodégradable selon l'une des revendications 1 à 2 comprenant jusqu'à 50% en poids d'au moins un acide ou dérivé ester d'acides gras monocarboxyliques linéaires comprenant de 16 à 22 atomes de carbone
25 éventuellement en mélange avec au moins un acide résinique choisi dans le groupe de l'acide abiétique et de ses dérivés.
4. Concentré selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant de 50% à 99% en poids
30 d'au moins un composé aux propriétés de solvation choisi parmi les monoesters de polyalcool comprenant de 5 à 10 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, ou encore parmi les esters polyéthoxylés d'acides linéaires dicarboxylés.
35

5. Concentré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend de 50 à 100% en poids du mélange de mono et diester de diglycérol et de 0 à 50 % d'au moins un acide ou dérivé ester d'acides gras monocarboxyliques linéaires comprenant de 16 à 22 atomes de carbone, éventuellement en mélange avec au moins un acide résinique choisi dans le groupe de l'acide abiétique et de ses dérivés ester.
6. Concentré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 1 à 50 % en poids d'au moins un acide ou dérivé ester d'acides gras monocarboxyliques linéaires comprenant de 16 à 22 atomes de carbone éventuellement en mélange avec au moins un acide résinique et/ou un dérivé ester du dit acide choisi dans le groupe de l'acide abiétique et de ses dérivés, et de 50 à 99% en poids d'au moins un composé aux propriétés de solvation choisi parmi les monoesters de polyalcool comprenant de 5 à 10 groupements hydroxylés et d'acides gras carboxyliques comprenant de 6 à 12 atomes de carbones saturés et insaturés par au moins une insaturation, ou encore parmi les esters polyéthoxylés d'acides linéaires dicarboxylés.
7. Concentré selon la revendication 6 caractérisé en ce que le composé aux propriétés de solvation est le laurate de sorbitan.
8. Concentré selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend un mélange d'acides ou d'esters obtenus à partir d'une composition constituée majoritairement d'un mélange d'acides gras monocarboxyliques linéaires de C16 à C22, éventuellement en mélange avec au moins un acide résinique.
9. Concentré selon la revendication 8 caractérisé en ce que la composition constituée majoritairement d'un mélange d'acides gras est d'origine naturelle, c'est-à-dire d'origine végétale et/ou animale.
10. Concentré selon les revendications 8 et 9 caractérisé en ce que la composition constituée majoritairement d'un mélange d'acides gras comprend jusqu'à 40% en poids de la composition d'acides résiniques et de préférence moins de 5% en poids d'acides résiniques.

11. Utilisation du concentré d'additifs selon l'une des revendications 1 à 110 dans une boue à l'eau comprenant jusqu'à une teneur de 10000 ppm en poids dans l'eau dudit concentré d'additifs pour améliorer le pouvoir lubrifiant de la dite boue à l'eau.
- 5 12. Utilisation selon la revendication 11 caractérisée en ce que la teneur en concentré d'additifs varie de 200 à 5000 ppm en poids par rapport à l'eau de la dite boue.
- 10 13. Boue à l'eau comprenant de 200 à 5000 ppm en poids de concentré d'additifs selon l'une des revendications 1 à 9 en présence de composés susceptibles d'ajuster le pH et la densité de la boue envisagée, notamment en combinaison avec des additifs fonctionnels adaptés au type d'application de la boue.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K8/12 C09K8/08 C09K8/20
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 185 672 A1 (TEXACO AG [DE]) 4 January 1974 (1974-01-04) page 2, line 23 - line 35 page 3, line 25 - page 4, line 6 page 9, line 29 - line 31 -----	1,11
X	FR 2 953 853 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 17 June 2011 (2011-06-17) page 4, line 14 - line 29 page 5, line 6 - line 33 page 6, line 29 - line 35 page 7, line 14 - line 17 claims 1,2,4,8; table 4 page 8; example 1 -----	1,3,8,9
Y		11-13
X	EP 0 652 271 A1 (BAKER HUGHES INC [US]) 10 May 1995 (1995-05-10) page 4, line 4 - line 35 page 4, line 49 - page 5, line 23 -----	1,3,8,9
Y		11-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 January 2014	Date of mailing of the international search report 03/02/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Boulon, Annie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077893

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2185672	A1	04-01-1974	AT 324993 B 25-09-1975
			AU 5491873 A 31-10-1974
			CA 1003202 A1 11-01-1977
			DE 2224959 A1 22-11-1973
			DK 144977 B 19-07-1982
			FR 2185672 A1 04-01-1974
			GB 1417237 A 10-12-1975
			IT 990551 B 10-07-1975
			NL 7307203 A 27-11-1973
			NO 135322 B 13-12-1976
			PH 10238 A 08-10-1976
			US 4212794 A 15-07-1980

FR 2953853	A1	17-06-2011	AU 2010331833 A1 28-06-2012
			EA 201290501 A1 28-12-2012
			EP 2513275 A1 24-10-2012
			FR 2953853 A1 17-06-2011
			US 2012283151 A1 08-11-2012
			WO 2011073893 A1 23-06-2011

EP 0652271	A1	10-05-1995	AU 7582494 A 18-05-1995
			EP 0652271 A1 10-05-1995
			NO 943734 A 11-05-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/077893

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K8/12 C09K8/08 C09K8/20 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 185 672 A1 (TEXACO AG [DE]) 4 janvier 1974 (1974-01-04) page 2, ligne 23 - ligne 35 page 3, ligne 25 - page 4, ligne 6 page 9, ligne 29 - ligne 31 -----	1,11
X	FR 2 953 853 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 17 juin 2011 (2011-06-17)	1,3,8,9
Y	page 4, ligne 14 - ligne 29 page 5, ligne 6 - ligne 33 page 6, ligne 29 - ligne 35 page 7, ligne 14 - ligne 17 revendications 1,2,4,8; tableau 4 page 8; exemple 1 -----	11-13
X	EP 0 652 271 A1 (BAKER HUGHES INC [US]) 10 mai 1995 (1995-05-10)	1,3,8,9
Y	page 4, ligne 4 - ligne 35 page 4, ligne 49 - page 5, ligne 23 -----	11-13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 janvier 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/02/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Boulon, Annie

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/077893

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2185672	A1	04-01-1974	AT	324993 B	25-09-1975
			AU	5491873 A	31-10-1974
			CA	1003202 A1	11-01-1977
			DE	2224959 A1	22-11-1973
			DK	144977 B	19-07-1982
			FR	2185672 A1	04-01-1974
			GB	1417237 A	10-12-1975
			IT	990551 B	10-07-1975
			NL	7307203 A	27-11-1973
			NO	135322 B	13-12-1976
			PH	10238 A	08-10-1976
			US	4212794 A	15-07-1980

FR 2953853	A1	17-06-2011	AU	2010331833 A1	28-06-2012
			EA	201290501 A1	28-12-2012
			EP	2513275 A1	24-10-2012
			FR	2953853 A1	17-06-2011
			US	2012283151 A1	08-11-2012
			WO	2011073893 A1	23-06-2011

EP 0652271	A1	10-05-1995	AU	7582494 A	18-05-1995
			EP	0652271 A1	10-05-1995
			NO	943734 A	11-05-1995
