

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: 79400727.8

Int. Cl.³: **C 23 F 11/10**

Date de dépôt: 09.10.79

Priorité: 13.10.78 FR 7829312
28.06.79 FR 7916763

Date de publication de la demande:
30.04.80 Bulletin 80.9

Etats Contractants Désignés:
AT BE CH DE GB IT LU NL SE

Demandeur: Société Anonyme dite: UNION CHIMIQUE
ET INDUSTRIELLE DE L'OUEST S.A.
24 Boulevard de Strasbourg
F-75010 Paris(FR)

Inventeur: Moran, Francis
145, rue de Belleville
F-75019 Paris(FR)

Mandataire: Clisci, Serge et al,
CABINET BEAU DE LOMENIE 55 rue d'Amsterdam
F-75008 Paris(FR)

54 Composition inhibitrice de corrosion, son procédé de préparation et son application dans la protection des surfaces métalliques.

57 La présente invention a trait à une composition inhibitrice de corrosion, caractérisée en ce qu'elle renferme:

a) au moins une polyamine ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 320 et répondant à la formule générale $R-[NH-(CH_2)_3]_nNH_2$ dans laquelle R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en $C_{12}-C_{22}$; et n_1 représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, R et n_1 étant tels que le poids moléculaire de ladite polyamine soit supérieur ou égal à 320; et

b) au moins un dérivé d'acide alkylènéphosphonique choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés d'acide d'acide aminoalkylènéphosphonique et les dérivés d'acide alkylène-polyphosphonique.

L'invention concerne également le procédé de préparation de ladite composition.

Cette composition est utile pour inhiber la corrosion de surfaces métalliques par l'eau liquide ou vapeur.

Composition inhibitrice de corrosion, son procédé de préparation et son application dans la protection des surfaces métalliques.

La présente invention concerne en tant que produit industriel nouveau, une composition inhibitrice de corrosion. Elle
5 concerne également son procédé de préparation et son application dans la protection des surfaces métalliques, notamment vis-à-vis de la corrosion en présence d'eau sous forme liquide ou vapeur.

On sait que toute surface métallique d'usage industriel courant, et que tout matériel composé d'un ou de plusieurs métaux,
10 tels le fer et ses alliages, notamment l'acier galvanisé, le cuivre et ses alliages, l'aluminium et ses alliages, pour ne citer que les plus employés, sont soumis, au contact de l'eau, à des transformations gênantes, généralement appelées "phénomènes de corrosion".

On sait de plus que les différences entre les potentiels
15 respectifs de dissolution des divers métaux conduisent, au contact de l'eau, à la formation de couples électrochimiques aggravant encore les phénomènes de dégradation préférentielle de certains métaux par rapport à d'autres. Ces phénomènes de corrosion sont d'autant plus importants et cumulatifs que les apports d'eau nouvelle sont eux-
20 mêmes fréquents, ou importants en quantités. Il est en outre de plus en plus observable qu'en se perfectionnant, au point de vue du rendement, les matériels industriels deviennent tout à la fois plus coûteux et plus sensibles aux diverses corrosions.

Enfin, il est connu que, par suite de l'accroissement des
25 besoins en eaux de diverses qualités, ces dernières voient leurs caractéristiques varier assez fortement, en des temps parfois très courts, notamment en ce qui concerne leurs teneurs en gaz dissous, ou combinés, en sels corrosifs, ou en sels précipitables sous formes incrustantes. Les traitements physicochimiques préalables des eaux
30 n'excluent que très rarement l'emploi nécessaire d'un traitement ou "conditionnement" au moyen d'inhibiteurs de corrosion introduits dans l'eau prétraitée et destinés à assurer une protection artificielle de la plupart des métaux composant les installations. De tels conditionnements protecteurs peuvent être réalisés à l'aide de nom-
35 breuses substances minérales, telles que les phosphates, polyphosphates, chromates, silicates, nitrites, sulfites etc., ou organiques, telles que les thiols, thiazols, amines, tanins etc., et choisies en fonction des caractéristiques de l'eau utilisée et des installations elles-mêmes.

Cependant, la plupart de ces substances n'ont pas, prises séparément, des effets inhibiteurs assez larges et doivent presque, dans tous les cas, soit être combinées entre elles, soit être dosées séparément, ce qui oblige à des surveillances coûteuses par un personnel très qualifié. Tout ce qui vient d'être rappelé concourt à rendre compliquées et trop souvent aléatoires les méthodes de protection des installations industrielles ou immobilières de chauffage, de climatisation, de refroidissement ou de production énergétique, utilisant l'eau comme fluide de transfert.

10 Parmi les substances organiques, ou organo-minérales, les plus utilisées à ce jour, et possédant des propriétés inhibitrices de la corrosion, figurent en particulier des dérivés phosphorés des amines, et les amines elles-mêmes. Parmi les dérivés phosphorés qui ont été proposés comme inhibiteurs de corrosion, on peut mentionner
15 les acides aminophosphoniques et leurs sels hydrosolubles décrits dans les brevets français n° 1 430 798, 1 453 022, 1 461 087 et 1 474 068 et les demandes de brevets français publiées n° 2 060 416, 2 144 900, 2 148 260, 2 174 091, 2 184 939, 2 184 940 et 2 259 105. Sans expliquer le mécanisme d'action protectrice desdits produits,
20 ces documents exposent les conditions précises dans lesquelles ces acides aminophosphoniques doivent être neutralisés stoechiométriquement par des bases minérales ou organiques, et associés à des sels solubles dans l'eau de cations métalliques polyvalents, tels que certains sels de zinc et de chrome, et à certains inhibiteurs organiques contenant du soufre. Mais il faut noter que les acides aminophosphoniques antérieurement décrits sont toujours présentés et utilisés sous forme de composés solubles dans l'eau pour produire des effets réduisant la corrosion des métaux à une perte d'épaisseur toujours supérieure ou égale à 100 μ /an, à la dose de 5 ppm, notamment
25 vis-à-vis des métaux ferreux.
30

On sait que l'on a également proposé d'utiliser comme agents inhibiteurs de corrosion des amines ayant un poids moléculaire inférieur à 300 telles que l'ammoniac, l'hydrazine, les alkylamines (notamment en C_1-C_4), la morpholine, la benzylamine, la cyclohexylamine, les alcanolamines (voir notamment la demande de brevet français
35 publiée n° 2 310 420) et les polyalkylènepolyamines (voir notamment

les brevets américains n° 3 069 225 et 2 857 333 et néerlandais n° 100 963), et leurs sels hydrosolubles obtenus en particulier par neutralisation stoechiométrique au moyen d'acides aminophosphoniques décrits dans les documents précités ou d'acides polyphosphoniques.

5 Lesdites amines et leurs phosphonates conduisent à une inhibition insuffisante de la corrosion des métaux, notamment par l'eau, en ce sens que la perte d'épaisseur des surfaces métalliques que l'on a voulu protéger est de l'ordre de 80 à 150 μ /an dans les meilleures conditions d'emploi.

10 On sait également que l'on a proposé d'utiliser des alkylamines grasses en C_{12} - C_{22} , en particulier la déhydroabiétylamine, la laurylamine et la stéarylamine, et leurs sels d'addition d'acide avec HCl et CH_3COOH , ainsi que des polyamines aliphatiques à longues chaînes dites "polyamines grasses" (cf. brevet français n° 1 435 023) telles
15 que la stéarylaminopropylèneamine. Ces alkylamines grasses et ces polyamines grasses possèdent l'inconvénient de conduire à une inhibition insuffisante de la corrosion par l'eau, car la perte d'épaisseur des surfaces métalliques (notamment en Fe ou Cu) est de l'ordre de 80 à 100 μ /an dans les meilleures conditions d'utilisation.

20 En bref, les inhibiteurs de l'art antérieur et leurs sels conduisent au mieux à une perte d'épaisseur de l'ordre de 80 à 150 μ /an.

La présente invention a pour but de proposer une nouvelle solution technique pour résoudre le problème de l'inhibition de la corrosion des surfaces métalliques, qui est différente de celles de
25 l'art antérieur.

Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle composition inhibitrice ayant un pouvoir anti-corrosion supérieur à celui des moyens qui ont été antérieurement préconisés. En effet, dans de très nombreux cas, des taux de corrosion résiduelle par l'eau
30 (perte d'épaisseur de 80 à 150 μ /an) sont encore jugés trop élevés au regard des coûts de réparation et d'entretien des installations, aussi bien qu'au regard des arrêts de production, ou de fonctionnement, que ces réparations ou remplacements occasionnent très souvent. Ainsi par rapport à la solution de la demande de brevet français publiée
35 n° 2 310 420 qui consiste à utiliser une composition inhibitrice de corrosion hydrosoluble comprenant (i) un mélange d'alcanolamines et

(ii) un dérivé d'acide phosphonique (notamment l'acide 1-hydroxy-éthylidène-1,1-diphosphonique ou l'acide aminométhylènetriphosphonique), la solution technique selon l'invention conduit à de meilleurs résultats : les taux de corrosion par l'eau de ville, selon l'invention, exprimés en pourcentage par rapport aux témoins sont, pour l'acier, plus faibles que ceux de la demande française n° 2 310 420, comme cela résulte de la comparaison des tableaux II à IX ci-après avec les tableaux II à IV de ladite demande française précitée.

C'est pourquoi, pour pallier les inconvénients de l'art antérieur, on propose, selon l'invention, une nouvelle composition inhibitrice qui renferme au moins une polyamine et au moins un dérivé d'acide alkylènegosphonique, et qui permet d'atteindre, pour les surfaces métalliques que l'on veut protéger notamment vis-à-vis de l'eau, des pertes d'épaisseur inférieures ou égales à 50 μ /an.

On a trouvé de façon surprenante qu'en mélangeant des polyamines particulières avec des dérivés d'acide alkylènegosphonique (choisis parmi les dérivés d'acide aminoalkylènegosphonique et d'acide alkylènegopolyphosphonique), dans des rapports non stoechiométriques, on obtient une association insoluble dans l'eau mais dont les propriétés inhibitrices, mesurées dans des conditions identiques, sont supérieures à celles des acides phosphoniques solubles dans l'eau utilisés seuls ou sous forme de sels avec des amines, et à celles des polyamines seules ou sous leurs formes solubles dans l'eau. Il a été trouvé, de façon encore plus surprenante, que plus l'association polyamine-dérivé d'acide alkylènegosphonique est insoluble dans l'eau, meilleur est l'effet inhibiteur.

Par "dérivé d'acide aminoalkylènegosphonique", on entend ici les acides, sels et esters présentant dans leur molécule au moins un fragment :

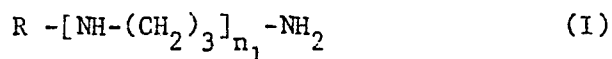


(où le groupe alkylène a une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, et les traits en pointillés représentent des liaisons avec d'autres groupes) comme indiqué dans le brevet français n° 1 430 798.

Par "dérivé d'acide alkylènepolyphosphonique", on entend ici un composé ayant au moins deux fonctions phosphoniques et qui est notamment choisi parmi l'ensemble constitué par les acides alkylènepolyphosphoniques, leurs esters et leurs sels minéraux (tels que notamment les sels métalliques et de NH_4^+), la chaîne alkylène ne comprenant aucun groupe amino.

La composition inhibitrice de corrosion selon l'invention, qui comprend au moins une polyamine et au moins un dérivé d'acide alkylène-phosphonique, est caractérisée en ce qu'elle comprend une association insoluble dans l'eau renfermant :

- a) au moins une polyamine ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 320 et répondant à la formule générale :



dans laquelle R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en $\text{C}_{12} - \text{C}_{22}$; et n_1 représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, R et n_1 étant tels que le poids moléculaire de ladite polyamine soit supérieur ou égal à 320 ; et

b) au moins un dérivé d'acide alkylèneposphonique tel que défini ci-dessus.

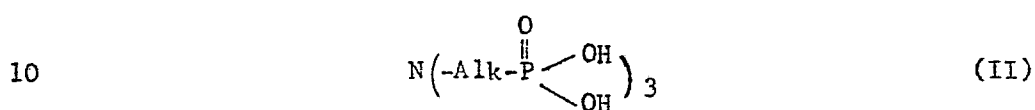
Parmi les polyamines de formule I qui conviennent, on peut notamment mentionner les dodécyltri(aminopropylène)amine, dodécyltétra(aminopropylène)amine, hexadécyltri(aminopropylène)amine, hexadécényltétra(aminopropylène)amine, octadécyl(aminopropylène)amine, octadécylpenta(aminopropylène)amine, octadécényltétra(aminopropylène)-amine, octadécyltri(aminopropylène)amine, octadécénylhexa(aminopropylène)amine et hexadécylhepta(aminopropylène)amine.

Les amines de formule I peuvent être utilisées telles qu'on peut les obtenir dans le commerce, seules ou mélangées entre elles, sous leurs formes pures, ou techniques. On peut également utiliser des polyamines préparées à partir d'acides gras d'origine animale, végétale ou de synthèse. Parmi les polyamines commercialisées qui conviennent, on peut notamment citer les produits connus sous les

noms de marque DUOMEEN, DINORAM, TRINORAM, POLYRAM, LILAMIN et CEMULCAT qui renferment au moins une polyamine I ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 320.

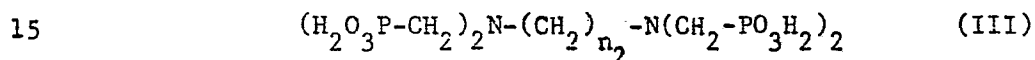
5 Parmi les dérivés d'acide aminoalkylènéphosphonique qui conviennent selon l'invention, on peut notamment mentionner les acides suivants et leurs esters d'alkyle en C_1-C_4 (les acides étant les dérivés préférés), à savoir :

- les acides de formule :



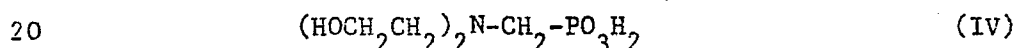
dans laquelle Alk représente un groupe alkylène en C_1-C_6 à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée ;

- les acides de formule :

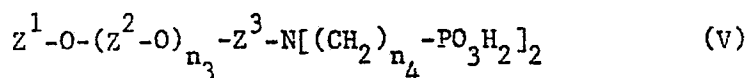


dans laquelle n_2 est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus ;

- l'acide di(hydroxyéthyl)aminométhylphosphonique de formule :



- les acides de formule :



25 dans laquelle Z^1 est H ou un groupe alkyle en C_1-C_5 ; Z^2 est un groupe alkylène en C_2-C_5 ; Z^3 est un groupe alkylène en C_3-C_5 ; n_3 est un nombre entier compris entre 1 et 20 inclus et n_4 est un nombre entier compris entre 1 et 4.

Parmi les acides de formule II, on peut notamment citer à titre d'exemples non limitatifs les acides amino-tri(méthylphospho-

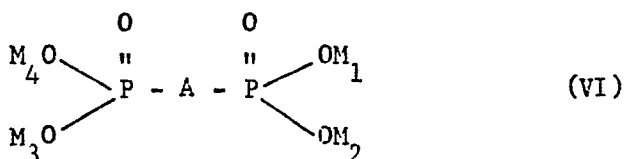
nique), amino-tri(éthylphosphonique), amino-tri(propylphosphonique) et amino-tri(butylphosphonique), amino-tri[(α,α -diméthyl)méthylphosphonique].

5 Parmi les acides de formule III, on peut notamment citer à titre d'exemples non limitatifs les acides éthylènediaminotétra(méthylphosphonique), propylènediaminotétra(méthylphosphonique) et hexaméthylènediaminotétra(méthylphosphonique).

10 Parmi les acides de formule V, on peut notamment citer à titre d'exemples non limitatifs les acides diéthoxypropylaminodi(méthylphosphonique), undécaéthoxypropylaminodi(éthylphosphonique) et pentapropoxypropylaminodi(méthylphosphonique).

Parmi les dérivés d'acide alkylènepolyphosphoniques qui conviennent, on peut notamment mentionner les acides, les esters et les sels représentés par la formule :

15

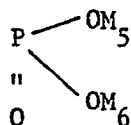


dans laquelle :

20

- A représente un groupe alkylène divalent comprenant une chaîne hydrocarbonée linéaire et saturée en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, chaque atome de carbone de ladite chaîne pouvant être, le cas échéant, substitué par au moins un groupe choisi parmi les groupes OH, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et phosphoniques

25



et $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \text{M}_4, \text{M}_5$ et M_6 , identiques ou différents, représentent chacun H, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, NH_4^+ ou un cation métallique.

30

Parmi les groupes A qui conviennent, on peut notamment mentionner les groupes $-(\text{CH}_2)_m-$ [où m est un nombre entier ayant une

valeur comprise entre 1 et 10], $\text{>CH(CH}_2\text{)}_p\text{CH}_3$, $\text{>C(CH}_2\text{)}_p\text{CH}_3$,
 OH

$\text{-CH(CH}_2\text{)}_p\text{CH-}$, $\text{>CH(CH}_2\text{)}_p\text{CH(PO}_3\text{H}_2\text{)}_2$, $\text{>CH(CH}_2\text{)}_p\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$,
 OH OH

5 $\text{>C(CH}_2\text{)}_p\text{CH(PO}_3\text{H}_2\text{)}_2$, $\text{>C(CH}_2\text{)}_p\text{C(PO}_3\text{H}_2\text{)}_2$ [où p est un nombre entier
 OH OH OH]

ayant une valeur comprise entre 0 et 8]. D'autres groupes A qui conviennent sont donnés ci-après.

10 Parmi les sels minéraux inclus dans la définition de la formule VI, les préférés sont les sels de NH_4^+ et de métaux monovalents, tels que les métaux alcalins Na et K.

Les produits de formule VI qui sont les plus intéressants sont les acides alkylènapolyphosphoniques ($\text{M}_1=\text{M}_2=\text{M}_3=\text{M}_4=\text{M}_5=\text{M}_6=\text{H}$), en particulier les acides alkylènediphosphoniques, alkylènetriphospho-
 15 niques et alkylènatétraposphoniques. Parmi ceux-ci, on peut notamment citer les acides méthylène-1,1-diphosphonique [$\text{A} = \text{CH}_2$], triméthylène-1,3-diphosphonique [$\text{A} = (\text{CH}_2)_3$], 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique [$\text{A} = \text{>C(OH)CH}_3$], isopropylidène-diphosphonique [$\text{A} = \text{>C(CH}_3\text{)}_2$], 1-hydroxybutylidène-1,1-diphosphonique
 20 [$\text{A} = \text{>C(OH)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], hexylidène-1,1-diphosphonique [$\text{A} = \text{>CH(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$], 1-hydroxypropylidène-1,1-diphosphonique [$\text{A} = \text{>C(OH)CH}_2\text{CH}_3$], 1,4-dihydroxy-1,4-diméthyltétraméthylène-1,4-

25 diphosphonique [$\text{A} = \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$], 1,2,3-tributylidène-1,1-diphosphonique ou 1,2,3,4-tétrabutylbutylidène-1,1-diphosphonique

[$\text{A} = \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$], 4-hydroxy-octylidène-1,1-diphosphonique ou 4-hydroxy-6-éthylhexylidène-1,1-diphosphonique

30 [$\text{A} = \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$], 1,3-dihydroxy-2-éthylhexaméthylène-1,6-diphosphonique [$\text{A} = \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$], 1-éthyl-3-hydroxyhexaméthylène-1,1,6,6-tétraphosphonique [$\text{A} = \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$],
 35

1,4-dihydroxytétraméthylène-1,1,4-triphosphonique

[A = $\begin{array}{c} > \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{PO}_3\text{H}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$], 1,3-dihydroxyhexaméthylène-1,1,6,6-

tétraphosphonique [A = $\begin{array}{c} > \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2)_2 - \text{CH}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$] et hexaméthylène-1,6-
5 diphosphonique [A = $-(\text{CH}_2)_6-$].

Les acides alkylènegosphoniques répondant aux formules
II à VI ci-dessus peuvent être des produits chimiquement purs, ou
des produits techniques normalement fabriqués par l'industrie et
10 commercialisés sous forme liquide, pâteuse ou pulvérulente, ou encore
sous forme de solutions aqueuses à toutes concentrations, sans que
le choix de l'une de ces formes de présentation puisse constituer une
quelconque limitation à la présente invention. On préférera cependant,
d'une manière générale, pour des raisons commerciales et par commo-
15 dité, les acides alkylènegosphoniques mis dans le commerce sous
forme de solutions aqueuses.

De façon avantageuse, la composition selon l'invention
renfermera (a) 5 à 80 parties en poids de polyamine I et (b) 20 à
95 parties en poids du dérivé d'acide alkylènegosphonique et, de
20 préférence, (a) 15 à 70 parties en poids de polyamine I et (b) 30 à
85 parties en poids de dérivé d'acide alkylènegosphonique de for-
mules II à VI.

Le procédé de préparation de la composition inhibitrice
de corrosion est mis en oeuvre selon une méthode connue en soi qui
25 consiste à mélanger une ou plusieurs polyamines I avec un ou plusieurs
dérivés d'acide alkylènegosphonique. Selon le meilleur mode que
l'on préconise, on fait appel à un procédé qui est caractérisé en ce
que l'on amène à l'état liquide, par chauffage suffisant, la ou les
polyamines choisies qu'on introduit progressivement, sous agitation
30 modérée, ou vive, selon la cas, dans une solution aqueuse du ou des
acides alkylènegosphoniques choisis et préalablement chauffés à
une température inférieure à celle de la polyamine.

Selon la nature des moyens a et b qui sont utilisés, le
mélange qui est obtenu peut se présenter sous forme de gel, ou de
35 pâte, ou de cire.

En pratique, la ou les polyamines seront fondues à une température comprise entre environ 30 et environ 85°C et versées dans le ou les acides alkylène phosphoniques amenés à une température comprise entre environ 15 et environ 60°C.

5 On comprend aisément que, lorsque les surfaces métalliques à protéger sont à basses températures, plus précisément à des températures inférieures à 60°C, telles les surfaces métalliques des humidificateurs d'air, des condenseurs, des réseaux d'eau glacée, on préférera choisir ceux, parmi les acides alkylène phosphoniques répondant aux formules générales (II) à (VI) ci-dessus, et celles, parmi 10 les polyamines aliphatiques répondant à la formule générale (I) ci-dessus, qui donnent, en mélange, des compositions possédant des points de ramollissement aussi bas que possible. De même que des mélanges à points de ramollissement plus élevés seront préférés 15 comme inhibiteurs de corrosion vis-à-vis de surfaces métalliques soumises à des températures élevées, telles que par exemple celles constituant les tubes de chaudières à vapeur, ou de surchauffeurs, ou bien celles constituant les circuits de refroidissement des fours des industries métallurgiques et sidérurgiques.

20 Pour des raisons d'ordre pratique et, en particulier, du fait que la plupart des acides alkylène phosphoniques ne sont disponibles dans le commerce que sous forme de solutions aqueuses plus ou moins concentrées, il n'est pas économiquement recommandable d'éliminer l'eau de la composition selon l'invention, puisqu'elle est 25 précisément destinée notamment à être redispersée dans l'eau pour son utilisation comme inhibiteur de corrosion. De plus, cette eau n'entrant en réaction avec aucun des constituants de la composition selon l'invention, et n'intervenant évidemment pas dans ses propriétés inhibitrices de corrosion, ne sert que de milieu de dispersion de ladite composition selon l'aspect commercial qu'on désire 30 lui conférer. Aussi, les quantités très variables d'eau que peut contenir ladite composition ne sauraient constituer une quelconque limitation à la présente invention.

Les compositions pâteuses, ou gélifiées, réalisées selon 35 l'invention, peuvent être introduites à l'aide d'une pompe volumétrique à piston, comme il s'en trouve dans le commerce, soit telles quelles dans l'eau des circuits industriels ou immobiliers à protéger,

soit encore préalablement émulsionnées, ou dispersées dans une plus grande quantité d'eau à l'aide d'une ou de plusieurs substances tensio-actives du commerce et connues de l'homme de l'art comme capables de disperser les polyamines grasses. Les quantités de substances à propriétés tensio-actives utilisées à cet effet sont fonction de l'aspect commercial que l'on désire donner à de telles dispersions et ne sauraient constituer une quelconque limitation à la présente invention.

A côté de l'application préférée selon l'invention décrite ci-dessus, il y a une autre application anti-corrosive selon laquelle on traite notamment par immersion les pièces métalliques que l'on veut protéger au moyen d'une composition inhibitrice selon l'invention, cette composition inhibitrice pouvant être, le cas échéant, sous forme de bain aqueux.

A titre indicatif, les substances à propriétés tensio-actives qui sont les plus conseillées sont celles comprises parmi les agents surfactifs non ioniques et/ou cationiques de préférence. On peut citer à titre d'exemples, parmi les substances non ioniques, les acides et alcools gras éthoxylés, ou propoxylés, les monoamines grasses éthoxylées, les esters d'acides ou d'alcools gras, les oxydes d'amines aliphatiques, les esters de sorbitol, etc., et parmi les substances dites cationiques, les sels d'amines, les sels d'ammonium quaternaire, les produits de condensation d'oxyde d'éthylène ou de propylène sur les polyamines grasses.

Des dispersions stables dans l'eau peuvent être obtenues notamment avec des produits industriels connus et choisis parmi ceux qui ont pour noms de marque : NORAMOX, ETHOMÉEN, DINORAMOX, ETHODUOMÉEN, ETHOQUAD, ARQUAD, NORAMIUM, NOXAMINE, ADOGEN, ELFAPUR, AROMOX etc.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mieux compris à la lecture qui va suivre d'exemples de préparation nullement limitatifs mais donnés à titre d'illustration.

EXEMPLE 1 :

Dans un récipient en verre, ou en toute autre matière ne risquant pas d'être altérée par les acides, on porte 500 g d'une solution aqueuse à 40 % en poids d'acide aminotri(méthylènegphosphonique) contenant donc 200 g d'acide aminotri(méthylènegphosphonique)

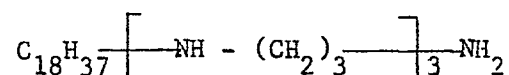
anhydre, répondant à la formule générale (II) ci-dessus, à une température homogène d'environ 30°C. Dans la solution acide tiède, mise sous agitation mécanique modérée, on verse progressivement 500 g d'oléylaminopropylèneamine, de qualité industrielle technique, 5 répondant à la formule générale (I) ci-dessus, et préalablement liquéfiée, et maintenue durant l'introduction, à la température d'environ 45°C.

On obtient alors rapidement une pâte épaisse, de couleur jaune ambré.

10 La composition pâteuse ainsi obtenue, qui possède une solubilité inférieure à 1 % en poids dans l'eau distillée, constitue un excellent inhibiteur de corrosion selon l'invention, comme on le verra plus loin.

EXEMPLE 2 :

15 Suivant le même processus opératoire que dans l'exemple 1 ci-dessus, on chauffe à 40°C 800 g d'une solution aqueuse à 30 % en poids d'acide pentapropoxypropylaminodi(méthylènegphosphonique) c'est-à-dire contenant 240 g de cet acide aminophosphonique répondant à la formule générale (V) ci-dessus que l'on maintient sous agitation 20 mécanique modérée. On verse alors lentement, dans la solution acide, 243 g de stéaryltri(aminopropylène)-amine de formule :



25 préalablement chauffée, et maintenue à la température de 50°C. Lorsque le mélange est refroidi à la température ambiante, voisine de 20°C, on obtient un gel blanc crème, qui s'avère, à l'examen, une émulsion très fine d'une phase normalement insoluble dans l'eau. Une étude plus approfondie de la phase organique dispersée montre que sa 30 solubilité dans l'eau est inférieure à 1 % en poids. Cette phase dispersée constitue un excellent inhibiteur de corrosion selon l'invention, ainsi que le démontrent les résultats donnés plus loin.

EXEMPLE 3 :

35 Dans un bécher en verre, ou en acier inoxydable de 1 litre de capacité, on introduit à la température ambiante de 20°C 600 g d'une solution à 50 % en poids d'acide hexaméthylènediaminotétra-(méthylènegphosphonique) répondant à la formule générale (III) ci-

dessus, et on introduit un agitateur en acier inoxydable capable de mettre en turbulence rapide la solution acide. On amène par ailleurs à la liquéfaction, par chauffage lent à 35°C environ, 300 g d'octadécényltétra(aminopropylène)amine, répondant à la formule générale (I) ci-dessus, que l'on ajoute progressivement à la solution acide maintenue sous vive agitation. Lorsque toute la polyamine a été introduite, on diminue progressivement la vitesse d'agitation. La pâte obtenue après retour à la température ambiante apparaît, à l'étude plus approfondie, comme une dispersion inverse d'eau dans une phase organique jaune ambré, qui s'avère n'avoir qu'une infime solubilité dans l'eau. Cette composition constitue un excellent inhibiteur de corrosion comme les expérimentations exposées plus loin le démontrent.

EXEMPLE 4 :

Dans un récipient en verre, ou en toute autre matière ne risquant pas d'être altérée par les acides, on porte 500 g d'une solution aqueuse à 60 % en poids d'acide hexylidène-1,1-diphosphonique, contenant donc 300 g d'acide hexylidène-1,1-diphosphonique répondant à la formule VI ci-dessus, à une température homogène d'environ 35°C. Dans la solution acide, mise sous agitation vive, on verse progressivement 250 g d'oléyltri(aminopropylène)amine, de qualité industrielle, répondant à la formule générale I ci-dessus, et préalablement liquéfiée à la température d'environ 40°C.

On obtient alors rapidement un gel homogène, de couleur jaune foncé, possédant une très faible solubilité dans l'eau et constituant (en dépit de cette faible solubilité) un excellent inhibiteur de corrosion de l'acier, du cuivre et de l'aluminium en présence d'eau.

EXEMPLE 5 :

Dans un récipient en verre, ou en acier inoxydable, on introduit à la température ambiante 400 g d'une solution aqueuse à 62 % en poids d'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique répondant à la formule générale VI ci-dessus et que l'on soumet à légère agitation. On introduit ensuite très progressivement, par petites quantités à la fois, 200 g d'octadécényltétra(aminopropylène)amine, préalablement liquéfiée à la température de 55°C environ. La dispersion obtenue apparaît comme une émulsion laiteuse gélifiée, qui s'avère être très peu soluble dans l'eau, et possède néanmoins de remarquables propriétés

inhibitrices de la corrosion des métaux en présence d'eau, comme démontré plus loin.

EXEMPLE 6 :

Dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 5
5 ci-dessus, on dissout dans 500 ml d'eau, portée à la température de 50°C environ, 700 g d'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique cristallisé du commerce, afin d'obtenir une solution de cet acide à 58,33 % en poids. Lorsque tout l'acide est bien dissous, on intro-
duit alors sous vigoureuse agitation 600 g d'oléylaminopropylèneamine
10 du commerce préalablement liquéfiée de manière homogène à la température de 30°C environ, et on maintient l'agitation jusqu'à ce qu'on obtienne une pâte homogène ne présentant plus de séparation de la phase aqueuse après refroidissement du mélange à la température ambiante. Quand ladite pâte, de couleur brune à jaune foncé (selon les
15 origines industrielles de la polyamine utilisée) est ensuite plongée dans de l'eau, elle ne s'y dissout pratiquement pas ; elle présente cependant des propriétés inhibitrices excellentes de la corrosion des métaux.

Afin de démontrer les remarquables pouvoirs inhibiteurs
20 de corrosion des compositions selon l'invention, on a procédé à des tests de corrosion en présence et en l'absence desdites compositions. Pour ce faire, on a construit un circuit expérimental unique, capable de reproduire, aussi fidèlement que possible, les conditions existant dans des circuits industriels, soit de chauffage, soit de refroidis-
25 sement.

Le circuit, principalement en verre, d'une capacité totale de 19,6 l, surmonté d'un vase d'expansion ouvert à l'air libre, également en verre, de 5 l de capacité, est muni d'un robinet de purge réglable, utilisable soit en discontinu, pour les essais de chauffage,
30 soit en continu pour des essais de refroidissement. Le débit de circulation de 1,6 m³/h est assuré par une pompe centrifuge (notamment une pompe centrifuge telle que fabriquée par la Sté HALBERG GmbH de Ludwigshafen, R.F.A.) et contrôlé à l'aide d'un rotamètre. Les sections droites du circuit sont en tubes de verre industriel, leur diamètre
35 est de 40 mm et leur longueur totale de 3 m. La vitesse de circulation de l'eau y est d'environ 1,5 m par seconde. Des cordons chauffants

électriques enroulés sur les sections droites assurent le maintien de la température éventuellement désirée par l'intermédiaire d'un dispositif de régulation. De plus, afin de reproduire l'influence des divers métaux entrant dans un circuit industriel, deux séries de
5 tubes en laiton et en cuivre, de 15 cm de long chacun, ainsi que trois vannes constamment ouvertes en laiton, ont été placées sur le circuit.

Le circuit comporte, en outre, les moyens de contrôle de l'efficacité des inhibiteurs :

- des éprouvettes de différents métaux pour les mesures
10 de pertes en poids et pour examens visuels ;
 - une sonde double, reliée à un analyseur électronique type CORRATER (commercialisé par la Sté MAGNA INSTRUMENTS ROHRBACK Corp. de Santa Fe Springs, Californie) muni d'un enregistreur, pour les mesures potentio-statiques de vitesse de corrosion, et d'un con-
15 vertisseur permettant de mesurer alternativement la corrosion dite "généralisée" et celle dite "par piqûre" ("pitting"). Les électrodes spécifiques de l'analyseur potentio-statique CORRATER ont les références 60814-8001 pour les mesures sur l'acier, 60814-8061 pour les mesures sur le cuivre, et 60814-8080 pour les mesures sur l'aluminium.
- 20 Les éprouvettes de mesures de pertes de poids sont de forme cylindrique creuse, de 50 mm de longueur, de 21,3 à 22 mm de diamètre extérieur, et de 14,8 à 17 mm de diamètre intérieur, et développent une surface externe de 33,45 à 34,55 cm², en contact avec le milieu agressif, pour un poids moyen de 72,5 g pour les éprou-
25 vettes en acier, de 69,0 g pour les éprouvettes en cuivre et de 21,2 g pour les éprouvettes en aluminium.

Avant les essais, les éprouvettes métalliques sont polies à l'aide d'un abrasif doux du commerce, lavées à l'eau déminéralisée, séchées à l'acétone et pesées très exactement à $\pm 1 \times 10^{-4}$ g. Elles
30 sont alors montées en série, trois par trois, chacune de métal différent, séparées et maintenues entre elles par un système de fixation approprié en Téflon, puis introduites horizontalement dans une section droite en verre du circuit. A la fin des essais, elles sont retirées du circuit, brossées à l'aide d'une brosse douce pour enlever les
35 produits de la corrosion, lavées à l'eau déminéralisée, séchées à l'acétone et pesées très exactement à $\pm 1 \times 10^{-4}$ g.

Les contrôles des propriétés inhibitrices des compositions testées ont consisté en :

- des analyses hebdomadaires de l'eau du circuit ;
- un dosage quotidien de la teneur de l'eau en inhibiteur ;
- 5 - des mesures de perte de poids des éprouvettes métalliques ;
- des mesures potentiostatiques des vitesses de corrosion sur les électrodes de l'appareil CORRATER ;
- un examen visuel des éléments métalliques du circuit
- 10 lui-même.

Les essais ont été réalisés avec deux variétés d'eau, à savoir une eau brute (eau brute A1 pour les compositions inhibitrices des exemples 1-3, et eau brute A2 pour les compositions inhibitrices des exemples 4-6) et une eau adoucie (eau adoucie B1 pour les compositions inhibitrices des exemples 1-3, et eau adoucie B2 pour les compositions inhibitrices des exemples 4-6, les eaux adoucies B1 et respectivement B2 étant obtenues à partir des eaux brutes A1 et respectivement B2 par passage sur résine échangeuse d'ions, de type cationique en cycle sodium).

20 Les caractéristiques des eaux A1 et B1, d'une part, et des eaux A2 et B2, d'autre part, ont été données dans le tableau I ci-après.

Les eaux brutes A1 et A2 (eaux potables distribuées par la ville de Paris) ont été utilisées telles quelles pour les 25 essais de corrosion du type "refroidissement", et les eaux adoucies B1 et B2 ont été utilisées pour les essais de corrosion du type "chauffage".

TABLEAU I

Caractéristiques	Eau brute A1 (a)	Eau adoucie B1 (a) (b)	Eau brute A2 (c)	Eau adoucie B2 (c) (d)
pH	7,3 à 20°C	7,3 à 20°C	7,2 à 20°C	7,2 à 20°C
Titre hydrotimétrique TH	28° Français	0,1° Français	25° Français	0,1° Français
Titre alcalimétrique TA	0°	0°	0°	0°
Titre alcalimétrique complet TAC	22° Français	22° Français	20° Français	20° Français
Titre en acides forts TAF	2,4° Français	2,4° Français	2° Français	2° Français
Chlorure (en Cl ⁻)	15 mg/l	15 mg/l	18 mg/l	18 mg/l
Sulfates (en SO ₄ ⁻⁻⁻)	4 mg/l	4 mg/l	2 mg/l	2 mg/l
Fer	0,06 mg/l	(e)	(e)	(e)
Oxygène	8 mg/l	saturation	8 mg/l	saturation

Notes :

(a) : pour compositions inhibitrices des exemples 1-3

(b) : obtenue à partir de l'eau brute A1

(c) : pour compositions inhibitrices des exemples 4-6

(d) : obtenue à partir de l'eau brute A2

(e) : inférieur à 0,06 mg/l

Du fait de la présence permanente d'oxygène dissous, de telles eaux adoucies sont réputées très agressives comme en témoignent les pertes d'épaisseur des éprouvettes témoins des essais à blanc figurant dans les tableaux II à V ci-après.

- 5 Pour simplifier la lecture des tableaux II à IX qui suivent, les résultats sont directement traduits en pertes d'épaisseur, exprimées en microns par an, et déduites des pertes de poids mesurées à l'aide de la formule ci-après :

10 Corrosion en $\mu/\text{an} = \frac{P \times 365}{10 \times J \times S \times d}$ dans laquelle :

P = perte de poids exprimée en milligrammes ;

J = nombre de jours d'exposition au milieu agressif ;

S = surface externe de l'éprouvette exprimée en cm^2 ;

15 d = masse spécifique du métal de l'éprouvette en g/cm^3 .

De plus, on a donné les pourcentages de corrosion calculés à partir desdites pertes d'épaisseur, le témoin à blanc ayant un pourcentage de corrosion de 100 %.

Essais de corrosion du type "chauffage".

- 20 Les résultats des essais de corrosion du type "chauffage" ont été donnés dans les tableaux II à V ci-après. Les tableaux II et III ont trait aux mesures de perte de poids, et les tableaux IV et V aux mesures potentiostatiques pour apprécier les vitesses de corrosion (exprimées en μ/an).

- 25 Afin de ne pas immobiliser trop longtemps le circuit, les mesures à blanc, c'est-à-dire en absence d'inhibiteur, ont été effectuées durant 15 jours seulement, alors que les essais en présence d'inhibiteur ont été poursuivis durant deux mois, pour chaque composition testée et à deux dosages différents, dans un rapport
30 approximatif de 10 à 1, selon les possibilités mécaniques de dispersion dans l'eau des compositions des exemples 1 à 6 ci-dessus, sans l'artifice d'un agent tensio-actif.

TABLEAU II

Essais de corrosion type "Chauffage"

Mesures de pertes de poids. Température : 58°C. Eau adoucie B1

Durée : 2 mois (60 jours) Témoin = 15 jours.

5	Inhibiteur		Corrosion					
	Nature	Dose en ppm	Acier		Cuivre		Aluminium	
			/u/an	%	/u/an	%	/u/an	%
	Blanc témoin	0	217,10	100	35,25	100	49,50	100
10	Exemple 1	120	11,53	5,3	2,03	5,8	0,51	1,0
		10	21,17	9,8	4,88	13,9	1,64	3,3
	Exemple 2	98	12,45	5,7	3,66	10,4	0,70	1,1
		8	25,10	11,6	5,37	15,2	1,80	3,6
	Exemple 3	55	11,21	5,2	0,34	1,0	0,15	0,3
		14	21,50	9,9	0,75	2,1	0,64	1,3

TABLEAU III

Essais de corrosion type "Chauffage"

Mesures de pertes de poids. Température : 58°C. Eau adoucie B2

Durée : 2 mois (60 jours) Témoin = 15 jours.

20	Inhibiteur		Corrosion					
	Nature	Dose en ppm	Acier		Cuivre		Aluminium	
			/u/an	%	/u/an	%	/u/an	%
	Blanc témoin	0	226,75	100	45,12	100	61,55	100
25	Exemple 4	95	17,2	7,6	0,8	1,8	4,1	6,7
		10	40,1	17,7	5,1	11,3	18,2	29,6
	Exemple 5	145	15,1	6,7	0,5	1,1	3,5	5,7
		14	38,2	16,8	4,5	10,0	15,1	24,5
	Exemple 6	82	30,5	13,5	2,0	4,4	8,6	14,0
		7	42,0	18,5	5,5	12,2	18,6	30,2

Les tests de longue durée, soit 60 jours, qui sont préférables en présence des compositions inhibitrices non stoechiométriques selon la présente invention, ne permettent pas des mesures intermédiaires de perte en poids, qui obligeraient à des manipulations fréquentes, sources d'imprécisions. C'est pourquoi, les mesures potentiostatiques de vitesse de corrosion ont été effectuées conjointement et leur enregistrement a donné des résultats tout à fait comparables, qui sont indiqués dans les tableaux IV et V ci-après.

10

TABLEAU IV

Essais de corrosion type "Chauffage"
 Mesures potentiostatiques "CORRATER". Température : 58°C.
 Eau adoucie Bl. Durée : 2 mois (60 jours). Essai à blanc : 15 jours.

15

20

25

Inhibiteur		Corrosion					
Nature	Dose en ppm	Acier		Cuivre		Aluminium	
		/u/an	%	/u/an	%	/u/an	%
Blanc témoin	0	200	100	30	100	32	100
Exemple 1	120	12	6,0	2	6,7	1	3,13
	10	23	11,5	5	16,7	1	3,13
Exemple 2	98	13	6,5	4	13,3	0	0
	8	38	19,0	6	20,0	0	0
Exemple 3	55	10	5,0	0,5	1,7	0	0
	14	20	10,0	1	3,3	0	0

TABLEAU V

Essais de corrosion type "Chauffage"

Mesures potentiostatiques "CORRATER". Température : 58°C.

Eau adoucie B2, Durée : 2 mois (60 jours). Essai à blanc : 15 jours.

5	Inhibiteur		Corrosion					
	Nature	Dose en ppm	Acier		Cuivre		Aluminium	
			/u/an	%	/u/an	%	/u/an	%
10	Blanc témoin	0	218	100	41	100	58	100
	Exemple 4	95	20	9,2	1	2,4	4	6,9
		10	40	18,3	5	12,2	20	34,5
15	Exemple 5	145	15	6,9	0	0	0	0
		14	30	13,8	5	12,2	15	25,9
	Exemple 6	82	30	13,8	0	0	5	8,6
		7	40	18,3	6	14,6	20	34,5

A la fin des essais, l'examen au microscope montre que toutes les éprouvettes sont exemptes de "piqûre", ce qui paraît normal puisque les lectures du CORRATER en commutation "pitting + corrosion" étaient identiques à ± 5 microns par an. Les éprouvettes d'acier sont demeurées très lisses, mais non brillantes, de couleur légèrement brune. Les éprouvettes de cuivre et d'aluminium ont conservé, dans tous les cas, leurs surfaces brillantes sans aucune modification perceptible au microscope. Les autres éléments métalliques du circuit apparaissent intacts et sans dépôt ni corrosion.

Essais de corrosion du type "Refroidissement".

Pour les essais type "Refroidissement", le circuit a été modifié par introduction dans sa section droite d'une sonde creuse en acier, de 240 mm de longueur et de 28 mm de diamètre extérieur, munie d'une résistance électrique chauffante réglable à l'aide d'un rhéostat.

Les éprouvettes métalliques destinées aux mesures de perte de poids et la sonde "CORRATER" sont conservées comme pour les essais type "Chauffage". Le circuit est rempli, puis alimenté en continu, par l'eau brute de la ville de Paris, ayant les caractéristiques indiquées au tableau I, et à raison d'environ 20 l à l'heure entraînant un renouvellement de l'eau du circuit toutes les heures en moyenne. La purge est réglée en continu de manière à maintenir constant le niveau d'eau dans le vase d'expansion. L'inhibiteur pâteux, selon les compositions de l'invention, est simplement immergé dans le vase d'expansion à l'aide d'un sachet en tissu de coton. La température de l'eau, maintenue en circulation forcée par la pompe centrifuge, et mesurée à l'aide d'un thermomètre placé en aval de la sonde chauffée, se stabilise à $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

La durée de chaque essai est de 15 jours sans et avec les inhibiteurs des exemples 1 à 5 ci-dessus. Les mêmes mesures que pour les essais du type "Chauffage" sont effectuées, à la différence près, cependant, qu'à la fin des essais les éprouvettes cylindriques en acier, cuivre et aluminium, de même que la sonde chauffée en acier, sont lavées, avant brossage, à l'aide d'une solution diluée d'acide sulfamique passivé, afin d'éliminer les éventuels dépôts de sels minéraux pouvant provenir de la dureté de l'eau brute que les acides phosphoniques, présents en quantités éventuellement insuffisantes dans les compositions selon l'invention, n'auraient pas empêchés.

Les résultats sont indiqués dans les tableaux VI à IX ci-après. Les tableaux VI et VII ont trait aux mesures de pertes de poids et les tableaux VIII et IX aux mesures potentiostatiques pour apprécier les vitesses de corrosion.

TABLEAU VI

Essais de corrosion type "Refroidissement".

Mesures par pertes de poids. Température = 50°C. Eau brute A1

Durée : 15 jours.

5	Inhibiteur		Corrosion					
	Nature	Dose en ppm	Acier		Cuivre		Aluminium	
			/u/an	%	/u/an	%	/u/an	%
	Blanc témoin	0	154	100	25,5	100	44,5	100
10	Exemple 1	35	7,41	4,8	0,82	3,2	0,15	0,34
		5	12,17	7,9	1,33	5,2	0,87	1,96
	Exemple 2	42	12,19	7,9	1,16	4,5	0,15	0,34
		7	17,04	11,1	1,30	5,1	0,95	2,13
15	Exemple 3	25	6,77	4,4	0,88	3,5	0	0
		5	8,15	5,3	1,04	4,1	0	0

TABLEAU VII

Essais de corrosion type "Refroidissement".

Mesures par pertes de poids. Température = 50°C. Eau brute A2

Durée : 15 jours.

20	Inhibiteur		Corrosion					
	Nature	Dose en ppm	Acier		Cuivre		Aluminium	
			/u/an	%	/u/an	%	/u/an	%
	Blanc témoin	0	163,5	100	28,2	100	43,6	100
25	Exemple 4	48	8,8	5,4	1,1	3,9	0,6	1,4
		5	21,5	13,1	2,3	8,2	1,2	2,8
	Exemple 5	65	7,0	4,3	0,9	3,2	0,6	1,4
		8	20,5	12,5	2,2	7,8	0,8	1,8
30	Exemple 6	38	10,1	6,2	2,0	7,1	1,1	2,5
		4	28,8	17,6	5,2	18,4	3,8	8,7

Les mesures potentiostatiques effectuées simultanément à l'aide de l'analyseur électronique "CORRATER" donnent des valeurs tout à fait comparables à celles résultant des mesures de pertes de poids, comme en témoignent les tableaux VIII et IX ci-après.

TABLEAU VIII

Essais de corrosion type "Refroidissement".

Mesures potentiostatiques "CORRATER". Température : 50°C. Eau brute A1

Durée : 15 jours.

5	Inhibiteur		Corrosion					
	Nature	Dose en ppm	Acier		Cuivre		Aluminium	
			/u/an	%	/u/an	%	/u/an	%
	Blanc témoin	0	160	100	25	100	50	100
10	Exemple 1	35	18	11,3	0	0	0	0
		5	15	9,4	0	0	0	0
	Exemple 2	42	16	10,0	0	0	0	0
		7	22	13,8	0	0	0	0
15	Exemple 3	25	5	3,1	0	0	0	0
		5	10	6,3	0	0	0	0

TABLEAU IX

Essais de corrosion type "Refroidissement".

Mesures potentiostatiques "CORRATER". Température : 50°C. Eau brute A2

Durée : 15 jours.

20	Inhibiteur		Corrosion					
	Nature	Dose en ppm	Acier		Cuivre		Aluminium	
			/u/an	%	/u/an	%	/u/an	%
	Blanc témoin	0	172	100	33	100	40	100
25	Exemple 4	48	10	5,8	0	0	0	0
		5	20	11,6	3	9,1	0	0
	Exemple 5	65	8	4,7	0	0	0	0
		8	20	11,6	2	6,1	0	0
30	Exemple 6	38	10	5,8	2	6,1	1	2,5
		4	30	17,4	5	15,2	4	10,0

A la fin des essais, la plupart des éprouvettes ainsi que la sonde chauffée, apparaissent recouvertes d'une très fine poudre blanche qui s'élimine sans difficulté à la brosse douce, même sur la sonde chauffée. Un lavage à l'acide sulfamique dilué est cependant
5 effectué par précaution.

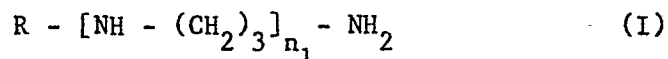
L'examen au microscope montre que toutes les éprouvettes et la sonde chauffée en acier sont parfaitement exemptes de piqûres. Les éprouvettes en acier sont lisses, de couleur légèrement brune, plus prononcée sur la sonde chauffée. Les éprouvettes en cuivre et
10 en aluminium sont un peu moins brillantes que dans les essais type "Chauffage". Les autres éléments métalliques du circuit apparaissent après démontage, brossage et rinçage à l'acide sulfamique parfaitement exempts de dépôts de corrosion et sans aucune attaque visible.

L'ensemble des résultats des tableaux II à IX démontrent
15 les propriétés inhibitrices remarquables des compositions selon l'invention, puisque aucune corrosion n'a pu être égale ni supérieure à 50, μ /an pour l'acier, à 7, μ /an pour le cuivre et à 20, μ /an pour l'aluminium, pour les compositions des exemples 4 à 6. Les résultats des compositions 1 à 3 sont meilleures en ce sens qu'aucune corrosion
20 n'a pu être égale ni supérieure à 40, μ /an pour l'acier, à 7, μ /an pour le cuivre et à 2, μ /an pour l'aluminium. Les exemples 1 à 6 et les tableaux II à IX démontrent également que les variations importantes en nature et en proportions respectives des constituants des compositions selon l'invention n'ont pas d'influence significative sur
25 les propriétés inhibitrices desdites compositions. Il est également remarquable que les compositions selon l'invention n'exigent pas d'ajutement du pH du milieu corrosif ni l'adjonction d'inhibiteurs spécifiques vis-à-vis du cuivre en particulier. Il est enfin remarquable qu'à des doses de l'ordre de 5 parties par million, les compositions selon l'invention manifestent un pouvoir inhibiteur de corrosion
30 très largement supérieur aux pouvoirs inhibiteurs de chacun de leurs constituants pris séparément, à des doses sensiblement plus élevées.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Composition inhibitrice de corrosion comprenant au moins une polyamine et au moins un dérivé d'acide alkylènegosphonique, caractérisée en ce qu'elle comprend une association insoluble dans l'eau renfermant

a) au moins une polyamine ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 320 et répondant à la formule générale

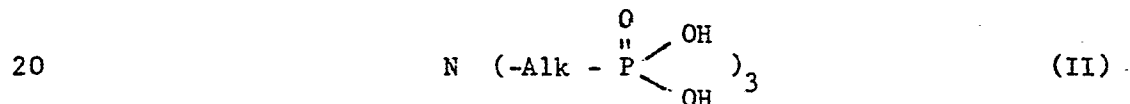


dans laquelle R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en $C_{12}-C_{22}$; et n_1 représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, R et n_1 étant tels que le poids moléculaire de ladite polyamine soit supérieur ou égal à 320 ; et

b) au moins un dérivé d'acide alkylènegosphonique choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés d'acide aminoalkylènegosphonique et les dérivés d'acide alkylènegopolyphosphonique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé d'acide aminoalkylènegosphonique est choisi parmi l'ensemble constitué par

(i) les acides de formule

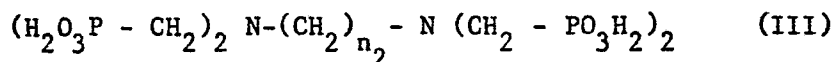


dans laquelle Alk représente un groupe alkylène en C_1-C_6 à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée ; et,

(ii) leurs esters d'alkyle en C_1-C_4 .

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé d'acide aminoalkylènegosphonique est choisi parmi l'ensemble constitué par

(i) les acides de formule

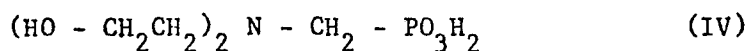


dans laquelle n_2 est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus ; et

(ii) leurs esters d'alkyle en C_1-C_4 .

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé d'acide aminoalkylènegosphonique est choisi parmi l'ensemble constitué par

(i) l'acide di-hydroxyéthyl)-aminométhylphosphonique
de formule

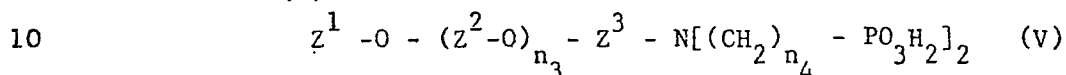


et

5 (ii) ses esters d'alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé d'acide aminoalkylène phosphonique est choisi parmi l'ensemble constitué par

(i) les acides de formule

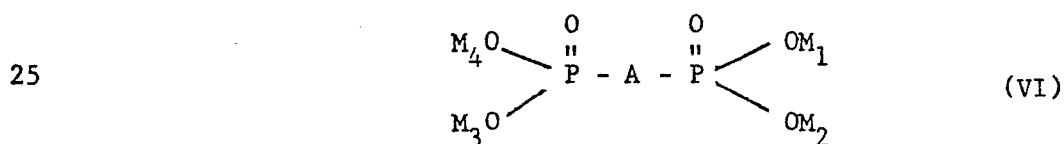


dans laquelle Z^1 est H ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$; Z^2 est un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_5$; Z^3 est un groupe alkylène en $\text{C}_3\text{-C}_5$; n_3 est un nombre entier compris entre 1 et 20 inclus et n_4 est un nombre entier compris entre 1 et 4; et

15 (ii) leurs esters d'alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

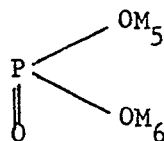
6. Composition inhibitrice selon la revendication 1 caractérisée en ce que le dérivé d'acide alkylène polyphosphonique est un composé choisi parmi l'ensemble constitué par les acides alkylène polyphosphoniques comprenant au moins deux fonctions PO_3H_2 , leurs
20 esters et leurs sels.

7. Composition inhibitrice selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé d'acide alkylène polyphosphonique répond à la formule générale



dans laquelle,

A représente un groupe alkylène divalent comprenant une chaîne hydrocarbonée linéaire et saturée en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, chaque atome de carbone
30 de ladite chaîne pouvant être, le cas échéant, substitué par au moins un groupe choisi parmi les groupes OH, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et phosphoniques



35 et M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 et M_6 , identiques ou différents, représentent chacun H, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, NH_4^+ ou un cation métallique, notamment Na^+ et K^+ .

8. Composition inhibitrice selon la revendication 7, caractérisée en ce que le dérivé d'acide alkylène polyphosphonique est un acide de formule VI où $M_1 = M_2 = M_3 = M_4 = M_5 = M_6 = H$.
9. Composition inhibitrice selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle renferme :
- 5 a) 5 à 80 parties en poids de polyamine I ; et
b) 20 à 95 parties en poids de dérivé d'acide alkylène-phosphonique.
10. Composition inhibitrice selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle renferme :
- 10 a) 15 à 70 parties en poids de polyamine I ; et
b) 30 à 85 parties en poids de dérivé d'acide alkylène-phosphonique.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 9 et 10 caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une suspension ou dispersion dans de l'eau qui comprend, le cas échéant, un agent tensio-actif.
12. Procédé de préparation d'une composition inhibitrice de corrosion, caractérisé en ce que la polyamine I est introduite dans une solution aqueuse d'un dérivé d'acide alkylène phosphonique tel que défini ci-dessus, ledit dérivé en solution aqueuse étant à une température inférieure à celle de la polyamine I.
- 20 13. Application d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour prévenir la corrosion des surfaces métalliques, caractérisée en ce que lesdites surfaces métalliques sont traitées avec une suspension ou dispersion aqueuse comprenant une composition inhibitrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et, le cas échéant, un agent tensio-actif.
- 25 14. Application selon la revendication 13 pour prévenir la corrosion par l'eau, caractérisée en ce que la suspension ou dispersion aqueuse comprenant une composition inhibitrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et, le cas échéant, un agent tensio-actif, est introduite dans les circuits d'eau.
- 30



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0010485
Numéro de la demande

EP 79 40 0727

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 1)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D	<u>FR - A - 2 310 420</u> (HENKEL) * Page 3, ligne 20; page 4, lignes 1-5; revendications 1,4 *	1-14	C 23 F 11/10
	--		
D	<u>US - A - 3 069 225</u> (ANDERSEN) * En entier *	1	
	--		
A	<u>US - A - 3 523 894</u> (JOLLY)		
A	<u>FR - A - 2 313 463</u> (MONSANTO)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 1)
	----		C 23 F 11/10 11/14 11/16
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
☒ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&. membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 25-01-1980	Examineur V. LEEUWEN