

18



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Numéro de publication:

0 065 609
A1

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 81400861.1

51 Int. Cl.³: C 23 F 11/10

22 Date de dépôt: 27.05.81

43 Date de publication de la demande:
01.12.82 Bulletin 82/48

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

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

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

72 Inventeur: Rocher, Sylvain
45, rue du Pré
F-72000 Le Mans(FR)

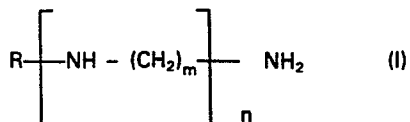
72 Inventeur: Duprat, Michel
Encausse-Les-Thermes
F-31160 Aspet(FR)

74 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 le domaine de la protection des surfaces métalliques.

57 La présente invention concerne une nouvelle composition inhibitrice de corrosion pour les surfaces métalliques en contact avec de l'eau. Cette composition renferme en association

a) un moyen choisi parmi l'ensemble constitué par les polyamines ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 228 et répondant à la formule générale



(où R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en C₁₂-C₂₂, m représente un nombre entier compris entre 2 et 8 inclus et n représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, R, m et n étant tels que le poids moléculaire de ladite polyamine soit supérieur ou égal à 228) et leurs mélanges; et

b) un moyen choisi parmi l'ensemble constitué par les polyélectrolytes organiques polymériques et leurs mélanges résultant de la polymérisation ou copolymérisation d'un monomère présentant un motif C=C. L'invention concerne également le procédé de préparation de cette composition ainsi que son application dans le domaine de la protection des surfaces métalliques.

EP 0 065 609 A1

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

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

10 On sait que toute surface métallique d'usage
industriel courant, et, d'une manière générale, tout matériel
composé d'un ou de plusieurs métaux, 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,
15 au contact de l'eau, à des transformations gênantes, généralement
appelées "phénomènes de corrosion".

On sait de plus que les différences entre les
potentiels respectifs de dissolution des divers métaux conduisent,
au contact de l'eau, à la formation de couples électrochimiques
20 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-mêmes fréquents, ou importants en quantités.
De plus compte-tenu de l'accroissement des besoins en eaux de
25 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.

Dans le domaine de la protection des surfaces
30 métalliques en contact avec l'eau, on fait une distinction entre
les moyens inhibiteurs de corrosion et les moyens anti-tartre.

Les premiers préviennent la dégradation, les seconds empêchent le dépôt de tartre en formant un revêtement protecteur.

On sait que, dans le passé, on a recommandé d'utiliser des polyamines (désignées ci-après "A") en tant qu'agents
 5 inhibiteurs de corrosion, notamment dans le brevet français No 1 435 023, les brevets américains No 3 069 225 et No 2 857 333, et le brevet néerlandais No 100 963. Or il se trouve que les polyamines conduisent à une inhibition insuffisante de la corrosion par l'eau des métaux, en ce sens que la perte d'épaisseur des sur-
 10 faces métalliques que l'on a voulu protéger est de l'ordre de 80 à 150 μ /an dans les meilleures conditions d'emploi. Il se trouve également que, si les polyamines utilisées seules ont un effet anti-corrosif aux doses élevées (c'est-à-dire aux doses supérieures ou égales à 100 ppm), elles accélèrent la corrosion aux
 15 doses inférieures (de l'ordre de la dizaine de ppm notamment).

On sait également que l'on a proposé en tant que moyens anti-tartre des substances organiques polymères (désignées ci-après "B") qui sont notamment obtenues par polymérisation ou copolymérisation à partir d'un monomère présentant un motif



(où R_0 est un radical nitrile, amide, imide, acide carboxylique ou carboxylate). De telles substances anti-tartre ont été notamment préconisées dans le certificat d'utilité français No 72-12337 (publication No 2 178 808), la demande de brevet français
 25 publiée No 2 379 616 et le brevet américain No 4 048 066.

Il se trouve que les substances B, notamment celles préconisées dans le certificat d'utilité précité, ne peuvent pas être toutes utilisées en tant qu'agents inhibiteurs de corrosion comme cela ressort de l'article de R.H.C. ANDREW et al., Br. Corros.
 30 J. (Quarterly) 9 (No 4), 238-243 (1974) qui enseigne que les polymères polyélectrolytes hydrosolubles connus comme agents anti-tartre peuvent accélérer la corrosion, et qui démontre que (i) deux polymères polyacryliques hydrosolubles, l'un anionique, l'autre cationique, accélèrent la corrosion en milieu neutre ou
 35 alcalin, et (ii) seul le polymère anionique est moyennement

anti-corrosif pour l'acier doux en milieu acide. En bref, un nombre restreint de substances anti-tartre B, notamment celles décrites dans l'article de R.H.D. ANDREW précité, dans l'article de M. KHULLAR et al., 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors 5 vol.3, pages 815-825 (Université de Ferrare, Italie, 1980) et dans le brevet américain No 4 048 065, présente un effet inhibiteur de corrosion. Cet effet est modéré (il faut, selon M. KHULLAR et al., associer au moyen B - dans le cas d'espèce un lignosulfonate - un dérivé d'acide phosphonique et Zn^{2+} pour obtenir 10 une bonne inhibition de la corrosion) et sa manifestation est fonction du choix du moyen B, de la composition de la surface métallique à protéger et de la nature des eaux devant venir au contact de ladite surface métallique.

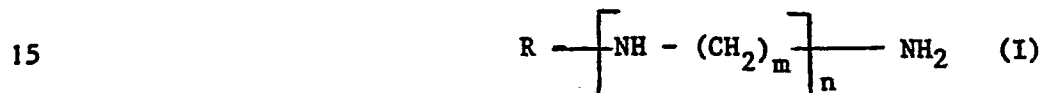
On connaît enfin, de la demande de brevet européen 15 publiée No 10 485, une autre solution pour résoudre le problème technique de l'inhibition de la corrosion par l'eau de surfaces métalliques. Cette solution, qui est très efficace, consiste à utiliser, comme moyen inhibiteur, une composition insoluble dans l'eau renfermant en association au moins une polyamine ayant un 20 poids moléculaire supérieur ou égal à 320, et au moins un dérivé d'acide alkylène phosphonique choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés d'acide aminoalkylène phosphonique et les dérivés d'acide alkylène polyphosphonique. Or il se trouve que cette solution technique, qui conduit à des taux d'inhibition de corrosion 25 élevés, ne convient pas dans les cas d'utilisation qui impliquent un rejet de l'eau du circuit dans des lacs ou rivières, du fait de la présence d'un ou plusieurs composés organo-phosphorés polluants.

Pour résoudre le problème technique de l'inhibition 30 de la corrosion des surfaces métalliques par l'eau, on propose, selon l'invention, une nouvelle solution qui fait appel, en tant que moyen inhibiteur de corrosion, à une association d'une polyamine A avec une substance polymère B. On a en effet découvert de façon inattendue que l'association de A et B conduit à des 35 résultats aussi intéressants que ceux obtenus selon l'enseignement

de la demande de brevet européen précitée quelles que soient la composition de la surface métallique à protéger et la nature de l'eau en contact avec ladite surface, alors que l'utilisation des moyens A et B seuls était insuffisante.

5 Plus précisément, on préconise selon l'invention une nouvelle composition inhibitrice de corrosion pour les surfaces métalliques en contact avec de l'eau, comprenant au moins une polyamine et au moins une substance polymère obtenue à partir d'un monomère présentant un motif C = C, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle renferme en association

a) un moyen choisi parmi l'ensemble constitué par les polyamines ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 228 et répondant à la formule générale



(où R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en C₁₂-C₂₂, m représente un nombre entier compris entre 2 et 8 inclus et n représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, R, m et n étant tels que le poids moléculaire des dites polyamines soit supérieur ou égal à 228) et leurs mélanges ; et

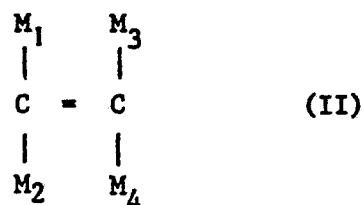
25 b) un moyen choisi parmi l'ensemble constitué par les polyélectrolytes organiques polymériques et leurs mélanges résultant de la polymérisation ou copolymérisation d'un monomère présentant un motif C = C., et leurs mélanges.

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, hexadécylhepta(aminopropylène)amine, dodécyl-di(aminopropylène)amine, octadécyl(aminobutylène)amine et octadécényl(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 228. Parmi ces derniers produits on peut mentionner le "DINORAM O" qui renferme approximativement 75 % en poids sec d'oléylamino-propylèneamine, 9 % en poids sec de stéarylamino-propylèneamine et 6 % en poids sec d'hexadécylamino-propylèneamine, le "DINORAM S" qui renferme approximativement 43 % en poids sec de stéarylamino-propylèneamine, 28 % en poids sec d'oléylamino-propylèneamine et 28 % en poids sec d'hexadécylamino-propylèneamine, ces produits étant commercialisés par la société CECA.

Les polyélectrolytes organiques polymériques ont un poids moléculaire supérieur ou égal à environ 150 et de préférence un poids moléculaire supérieur ou égal à 300. Le poids moléculaire supérieur peut être très élevé, et peut être de l'ordre de 2 000 000 ou plus. Parmi les polyélectrolytes qui conviennent on peut notamment mentionner les polymères et copolymères obtenus à partir de l'acide acrylique, ses esters et ses sels, l'acide méthacrylique, ses esters et ses sels, l'acrylamide, le N-méthylol-acrylamide, le méthacrylamide, l'acide maléique, ses esters et ses sels, l'alcool vinylique, la vinylamine et les halogénures de vinyl-ammonium, d'une part, et les polyalkylèneimines (notamment le polyéthylèneimine), l'acide polystyrènesulfonique et ses sels, et les lignosulfonates, d'autre part.

D'une manière générale, les polyélectrolytes selon l'invention sont des substances polymères obtenues par polymérisation, copolymérisation ou terpolymérisation à partir d'un monomère pouvant être schématiquement représenté par la formule



dans laquelle M_1 , M_2 , M_3 ou M_4 , qui peuvent être identiques ou
 5 différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène, un groupe
 alkyle en C_1-C_4 , nitrile, aldéhyde, alcool, amine, amide, imine,
 imide, ammonium, styrène, styrènesulfonique, styrènesulfonate,
 CO_2M ou SO_3M (où M est H, alkyle en C_1-C_4 , NH_4^+ ou un cation
 métallique, notamment Na^+ ou K^+).

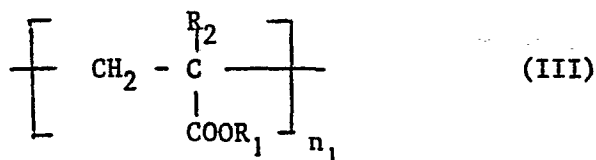
10

Les définitions données ci-dessus pour la
 formule II englobe les copolymères obtenus à partir de l'éthylène
 et de ses analogues éthyléniques (M_1 , M_2 , M_3 et M_4 représentant
 chacun H ou alkyle). Cependant pour obtenir notamment des
 polymères et copolymères du type acrylique, acrylate,
 15 acrylamide, acrylaldéhyde, acrylonitrile, maléique, styrène-
 sulfonique, vinylammonium, il est clair qu'au moins un des
 M_1 , M_2 , M_3 et M_4 soit différent de H et du groupe alkyle en C_1-C_4 ,
 dans la formule du monomère II.

20

On a mentionné ci-après les polyélectrolytes préférés
 selon l'invention, à savoir :

(i) les dérivés du type polyacrylique répondant à
 la formule générale

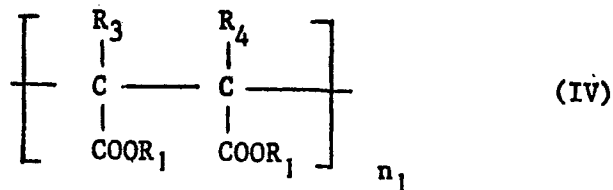


25

(où R_1 est H, alkyle en C_1-C_4 , Na^+ , K^+ ou NH_4^+ ,
 R_2 est H ou alkyle en C_1-C_4 et n_1 est un nombre
 entier supérieur ou égal à 2) et leurs
 mélanges ;

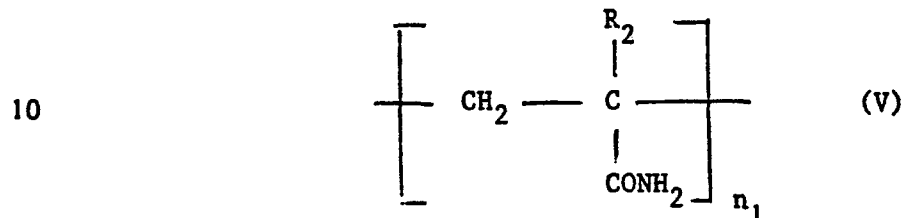
30

(ii) les dérivés du type polymaléique répondant à la
 formule générale



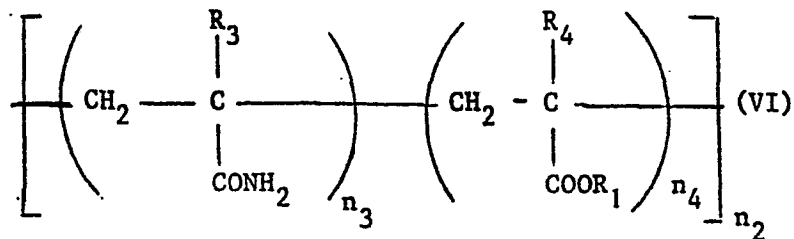
5 (où R_3 et R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , et R_1 et n_1 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges ;

(iii) les dérivés du type polyacrylamide répondant à la formule générale



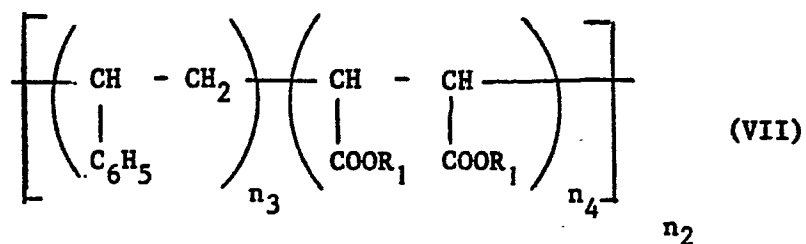
(où R_2 et n_1 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges ;

15 (iv) les dérivés copolymères du type acrylique-acrylamide présentant schématiquement un motif



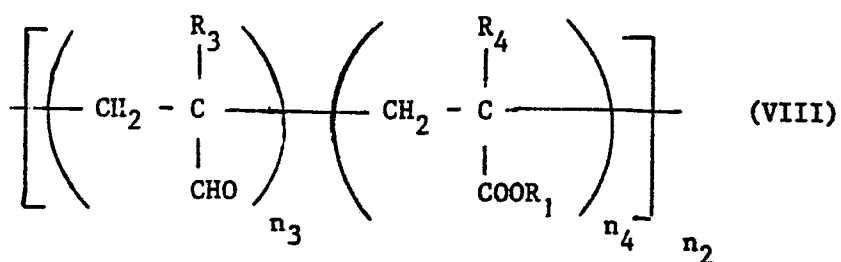
20 (où R_1 , R_3 et R_4 sont définis comme ci-dessus n_2 est un nombre entier supérieur ou égal à 1, et n_3 et n_4 , identiques ou différents, sont des nombres entiers supérieurs ou égaux à 1, un seul des n_3 et n_4 pouvant, dans le cas d'un copolymère séquencé, représenter 0) et leurs mélanges ;

25 (v) les dérivés copolymères du type styrène-maléique présentant schématiquement un motif



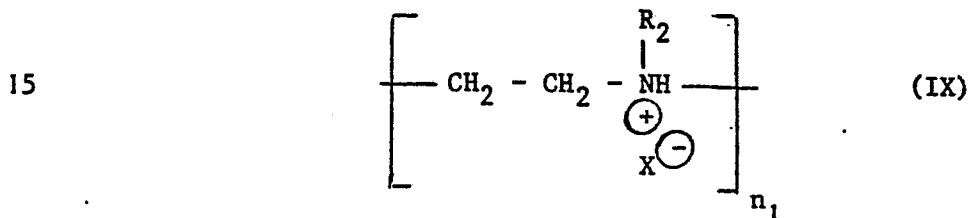
(où R_1 , n_2 , n_3 et n_4 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges ;

- 5 (vi) les dérivés copolymères du type acrylique-acrylamide présentant schématiquement un motif



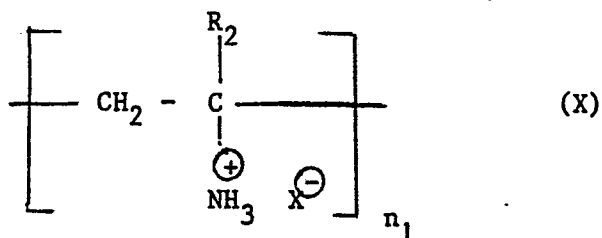
- 10 (où R_1 , R_3 , R_4 , n_2 , n_3 et n_4 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges ;

- (vii) les dérivés du type polyéthylèneimine répondant à la formule générale



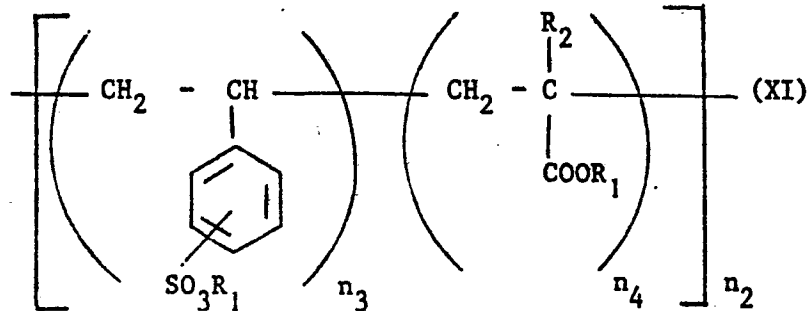
[où R_2 et n_1 sont définis comme indiqué ci-dessus X^- représente un ion halogénure F^- , Cl^- , Br^- ou I^- (et de préférence Cl^-)] et leurs mélanges ;

- 20 (viii) les dérivés du type polyvinylammonium répondant à la formule générale



- 25 (où R_2 , n_1 et X^- sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges ;

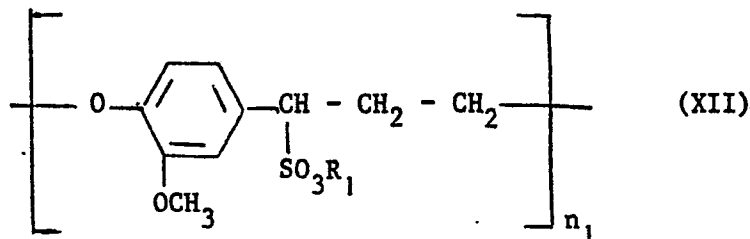
(ix) les dérivés copolymères du type acrylique-styrènesulfonique présentant schématiquement un motif



(où R_1 , R_2 , n_2 , n_3 et n_4 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges ; et,

(x) les dérivés du type lignosulfonate répondant à la formule générale

10



(où R_1 et n_1 sont définis comme indiqués ci-dessus) et leurs mélanges.

15 Les polyélectrolytes III à XII ont, comme indiqué ci-dessus, un poids moléculaire supérieur ou égal à environ 150 et de préférence supérieur ou égal à 300. De façon avantageuse, on pourra faire appel à des polyélectrolytes de formule III ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 50 000 et plus avantageusement

20 entre 600 et 800 (notamment à des acides polyacryliques commercialisés sous le nom de DEPROX par la Société DEPRO, et à des polyacrylates de sodium commercialisés sous le nom de TEKPOL par la Société PROGIVEN), à des polyélectrolytes de formule IV ayant un poids moléculaire compris entre 800 et 1000 (notamment à des acides

25 polymaléiques commercialisés sous le nom de BELCLENÉ par la

par la Société CIBA-GEIGY), à des polyélectrolytes de formule V ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 700 000 (notamment à des polyacrylamides commercialisés sous le nom de SUPERFLOC - ayant un poids moléculaire supérieur à 10^6 - par la Société
5 CYANAMIDE, ou à des polyacrylamides commercialisés sous le nom de FA - ayant un poids moléculaire compris entre 800 000 et 1 000 000 - par la Société (FLOERGER), à des polyélectrolytes de formule VI ayant un poids moléculaire compris entre 8 000 et 12 000 (notamment à des copolymères acrylamide-acrylate commercialisés sous
10 le nom de CYANAMER par la Société CYANAMID), à des polyélectrolytes de formule VIII ayant un poids moléculaire compris entre 1 200 et 1 800 (notamment à des copolymères acide acrylique-acrylamide commercialisés sous le nom de POC HS par la Société DEGUSSA), à des polyélectrolytes de formule IX ayant un poids moléculaire
15 élevé de l'ordre de 5×10^5 environ à 10^6 environ (notamment à des polyéthylèneimines commercialisées sous le nom de SEDIPUR par la Société BASF), à des polyélectrolytes de formule X ayant un poids moléculaire élevé de l'ordre de 5×10^5 environ à 10^6 environ (notamment à des produits du type polyvinylammonium commercialisés
20 sous le nom de PRIMAFLOC par la Société ROHM & HAAS), à des polyélectrolytes de formule XI ayant un poids moléculaire moyen de l'ordre de 10^4 environ à 10^5 environ (notamment à des copolymères acide acrylique-acide styrènesulfonique et à leurs sels avec des métaux alcalins tels que Na et K, commercialisés sous le nom de SLUDGTROL
25 par la Société DEARBORN), et à des polyélectrolytes de formule XII ayant un poids moléculaire compris entre 10^3 et 10^5 (notamment à des lignosulfonates de sodium commercialisés sous le nom de WANIN par la Société IVAKEM).

Parmi les polyélectrolytes préférés mentionnés ci-
30 dessus, les substances les plus intéressantes selon l'invention sont les produits de formule III, IV et V.

Les polyélectrolytes répondant aux formules III à XII
ci-dessus peuvent être des produits chimiquement purs, ou des
produits techniques normalement fabriqués par l'industrie et com-
35 mercialisés sous forme liquide ou pâteuse, 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
5 par commodité, les polyélectrolytes mis dans le commerce sous forme de solutions aqueuses.

De façon avantageuse, la composition selon l'invention renfermera (a) 1 à 8 parties en poids sec de polyamine I et (b)
2 à 9 parties en poids sec de polyélectrolyte, le rapport pondéral
10 a - b étant alors compris entre 1 : 9 et 4 : 1.

Le procédé de préparation de la composition inhibitrice de corrosion est mis en oeuvre selon une méthode connue en soi qui consiste à mélanger une ou plusieurs polyamines I avec un ou plusieurs polyélectrolytes. Selon le meilleur mode que l'on
15 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 modérée, ou vive, selon le cas, dans une solution aqueuse du ou des polyélectrolytes choisis et préalablement chauffés à une
20 température inférieure à celle de la polyamine.

Selon la nature des moyens a et b qui sont utilisés, la composition qui est obtenue peut se présenter sous forme de gel, ou de pâte, ou de cire. D'une manière générale, la composition selon l'invention est insoluble ou peu soluble dans l'eau, la solubilité
25 dans l'eau étant nettement inférieure à 10 g/l.

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 polyélectrolytes amenés à une température comprise entre environ 15 et environ 60°C.

30 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 polyélectrolytes répondant aux formules III à XII ci-dessus, et celles, parmi les polyamines aliphatiques répondant à la formule générale I ci-dessus, qui donnent, en mélange, des compositions possédant des
5 points de ramollissement aussi bas que possible. De même que des mélanges à points de ramollissement plus élevés seront préférés 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,
10 ou bien celles constituant les circuits de refroidissement des fours des industries métallurgiques et sidérurgiques.

Pour des raisons d'ordre pratique et, en particulier, du fait que la plupart des polyélectrolytes ne sont disponibles dans le commerce que sous forme de solutions aqueuses plus ou
15 moins concentrées, il n'est pas économiquement recommandable d'éliminer l'eau de la composition selon l'invention, puisqu'elle est 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
20 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 lui conférer. Aussi, les quantités très variables d'eau que peut contenir ladite composition ne sauraient constituer une quelconque
25 limitation à la présente invention.

Les compositions pâteuses, ou gélifiées, réalisées selon 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
30 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
35 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 anticorrosive selon laquelle on traite notamment par immersion les
5 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.

10 D'autres avantages et caractéristiques selon l'invention seront mieux compris à la lecture qui va suivre d'exemples de préparation non limitatifs et d'essais justifiant le pouvoir inhibiteur de corrosion.

Dans le tableau I ci-après on a
15 consigné un certain nombre d'exemples de compositions inhibitrices selon l'invention. Ces compositions peuvent être préparées selon les modalités opératoires suivantes.

TABLEAU I

EXEMPLE	MOYENS	QUANTITES (parties en poids sec)	
5	Ex 1	oléylaminopropylèneamine acide polyacrylique (PMM = 700)	3 11
	Ex 2	stéarylaminopropylèneamine polyacrylate de sodium (PMM = 750)	65 176
10	Ex 3	octadécylaminobutylèneamine acide polymaléique (PMM = 900)	13 30
	Ex 4	oléylaminopropylèneamine polyacrylamide (PMM > 10 ⁶)	4 1
	Ex 5	stéarylaminopropylèneamine polyacrylamide	1 2
15	Ex 6	oléylaminopropylèneamine copolymère acrylamide-acrylate de sodium (PMM = 10 000)	12 35
	Ex 7	oléylaminopropylèneamine copolymère styrène-acide maléique (PMM = 1500)	5 2
20	Ex 8	oléylaminopropylèneamine polyéthylèneimine	3 4
	Ex 9	oléylaminopropylèneamine polyvinylammonium	2 1
25	Ex 10	oléylaminopropylèneamine copolymère acide acrylique - acide styrènesulfonique sous forme de sel de Na	1 4
	Ex 11	oléylaminopropylèneamine lignosulfonate de sodium de formule XII (PM = 4000 - 20000)	1 3
30	Ex 12	stéaryltri(aminopropylène)amine acide polymaléique (PMM = 900)	1 3
	Ex 13	octadécényltétra(aminopropylène)amine polyacrylate de sodium (PMM = 750)	1 2
35	Notes :	PM = poids moléculaire PMM = poids moléculaire moyen	

PREPARATION I (Exemple 1)

Dans un récipient en verre, ou en tout autre matière ne risquant pas d'être altérée par les acides, on porte 400 grammes d'une solution aqueuse à 550 g/l d'acide polyacrylique de poids moléculaire moyen 700, contenant donc 220 grammes
5 d'acide polyacrylique anhydre, répondant à la formule générale III ci-dessus, à une température homogène d'environ 30°C. Dans la solution acide tiède, mise sous agitation mécanique modérée, on verse progressivement 60 grammes d'oléylaminopropylèneamine
10 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 blanc crème.

15 La composition pâteuse ainsi obtenue, qui présente une solubilité inférieure à 10 g/l dans l'eau, constitue un excellent inhibiteur de corrosion selon l'invention, comme on le verra plus loin.

PREPARATION II (Exemple 2)

20 On chauffe à 45°C 400 grammes d'une solution aqueuse à 440 g/l de polyacrylate de sodium, d'un poids moléculaire moyen de 750, contenant donc 176 g de polyacrylate de sodium répondant à la formule générale III ci-dessus, que l'on maintient sous agitation mécanique modérée. On verse alors lentement, dans
25 la solution précédente, 65 grammes de stéarylaminopropylèneamine maintenue à la température de 50°C.

Lorsque le mélange est refroidi à la température ambiante, voisine de 25°C, on obtient une pâte blanchâtre très visqueuse, qui s'avère, à l'examen, une émulsion organique très
30 fine dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 10 g/l. Cette dispersion organique constitue un excellent inhibiteur de corrosion selon l'invention, ainsi que le démontrent les résultats donnés plus loin.

PREPARATION III (Exemple 3)

Dans un bēcher en verre, en acier inoxydable ou en polyéthylène de 1 litre de capacité, on introduit à la température ambiante de 25°C 600 grammes d'une solution aqueuse à 5 500 g/l d'acide polymaléique répondant à la formule IV 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 70°C environ, 130 grammes d'octadécylaminobutylèneamine que l'on ajoute rapidement à cette 10 température à la solution acide maintenue sous vive agitation et qui est à 15°C. 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 15 organique, de couleur jaune ambré et qui s'avère pratiquement insoluble dans l'eau.

Cette composition constitue un excellent inhibiteur de corrosion comme les expérimentations exposées plus loin le démontrent.

20 On a résumé ci-après les résultats des essais qui ont été entrepris, avec les compositions objet de l'invention, selon trois méthodes différentes.

METHODE A

25 Mesure de la corrosion par la détermination de la densité de courant de corrosion.

Il s'agit d'une méthode de mesure indirecte de la corrosion de type électrochimique par le tracé des courbes de polarisation avec électrode tournante. La densité de courant de corrosion est déterminée par extrapolation des droites de TAFEL.

30 a) Matériel et protocole

L'éprouvette destinée aux essais électrochimiques se présente sous la forme d'un cylindre de 1 cm² de section, vissé sur un axe de rotation, l'ensemble étant revêtu d'une gaine thermorétractable étanche. Elle constitue l'électrode à disque 35 tournant.

La surface de chaque éprouvette est polie au papier abrasif (au carbure de silicium de grade 80), rincée à l'eau puis nettoyée et dégraissée dans l'alcool sous ultra-sons et finalement séchée à l'air chaud pulsé.

5 La cellule d'essai est constituée d'un récipient de 300 ml en verre (de marque PYREX) muni d'orifices pour l'introduction de l'électrode tournante, de l'électrode de référence au calomel saturé, de l'électrode auxiliaire (feuille de platine de 2 cm²). La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à
10 1.000 tr.mn⁻¹, le tracé potentiostatique des courbes de polarisation est effectué au moyen d'un dispositif (TACUSSEL) comprenant un potentiostat, un enregistreur classique et un millivoltmètre électronique de très haute impédance.

Tous les essais sont réalisés à la température
15 ambiante (10 - 25°C).

Le milieu corrosif est constitué par une solution à 30 g/l de NaCl pur dans de l'eau déminéralisée (c'est cette teneur en NaCl qui donne le milieu le plus corrosif, le pourcentage de corrosion croît avec la concentration en NaCl pour atteindre
20 son maximum à 30 g/l, puis décroît au-dessus de 30 g/l). Dans le cas d'espèce, la résistivité de l'eau déminéralisée utilisée est de $3 \times 10^6 \Omega / \text{cm} / \text{cm}^2$, après ajout de 30 g/l de NaCl la résistivité est alors de $72 \Omega / \text{cm} / \text{cm}^2$.

Les éprouvettes utilisées sont en acier
25 (nuance XC 35).

Le tracé est effectué sur un domaine de 1000 à 500 mV/heure.

La durée de chaque essai est de 90 minutes.

Le tracé des courbes se fait dans le domaine
30 cathodique à partir du potentiel libre de corrosion auquel on a préalablement abandonné l'échantillon pendant 30 minutes.

Des courbes ainsi obtenues, et par extrapolation au potentiel de corrosion de la droite cathodique de TAFEL corrigée de la diffusion, on détermine la densité de courant de corrosion
35 i_{cor} .

Le rapport des densités de courant de corrosion (exprimées en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) avec et sans inhibiteur permet de déduire l'efficacité inhibitrice E (%) - qui correspond au pourcentage d'inhibition de corrosion par rapport au témoin - selon la relation

$$E (\%) = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100$$

(où i_{corr} et i_{corr}^0 représentent respectivement la densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteur).

b) Résultats

Les résultats consignés dans le Tableau II ci-après montrent que les compositions selon l'invention ont un effet inhibiteur bien plus intense que celui des ingrédients (polyamine et polyélectrolyte) qui les constituent.

TABLEAU II

PRODUIT		CORROSION	
Nature	dose (c) (ppm)	Densité de courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E (%)
témoin	0	535	0 (d)
B-1 (a)	250	450	16
A-1 (b)	250	320	40 (e)
Ex 1	280	198	63 (f)
Ex 2	240	224	58 (f)

Note : (a) B-1 est l'acide polyacrylique ayant un poids moléculaire moyen de 700 ;
 (b) A-1 est l'oléylaminopropylèneamine ;
 (c) en matière sèche ;
 (d) corrosion généralisée ;
 (e) présence de piqûres ;
 (f) pas de piqûres.

METHODE B

Méthode de mesure indirecte de la corrosion par analyse quantitative des produits de corrosion, après dissolution, par spectrométrie d'absorption atomique.

5 a) Matériel et protocole

L'éprouvette destinée aux essais est identique à celle des essais de la méthode A. La préparation est également identique.

La cellule d'essai est constituée d'un récipient de 300 ml en verre "PYREX" muni d'un orifice pour introduction de
10 l'éprouvette tournante.

L'éprouvette tournante est introduite dans le milieu agressif et reste au contact dudit milieu pendant 24 heures. Sa vitesse de rotation est de 1000 tours/minute.

Le milieu agressif est constitué par l'eau adoucie
15 du Tableau IV ci-après. La quantité utilisée est de 250 ml.

Après 24 heures, on décape par ultrasons les produits de corrosion adhérents à l'éprouvette pour les faire passer dans le milieu agressif. On recueille le milieu aqueux résultant et pour avoir une solution homogène, les produits de corrosion sont
20 solubilisés par acidification avec HCl.

La teneur des divers cations présents à l'état de traces dans la solution résultante est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique. La teneur en fer dans le cas d'une éprouvette en acier (nuance XC 35) est directement proportionnelle
25 à l'intensité de l'effet corrosif. Dans le cas d'espèce la présence de fer dissous dans la solution se traduit sur l'appareillage par l'apparition d'un pic de hauteur croissante avec la teneur en fer.

Le rapport des hauteurs de pic (exprimées en cm) avec
30 et sans inhibiteur permet de déduire l'efficacité inhibitrice E (%) selon la relation

$$E (\%) = \frac{h^0 - h}{h^0} \times 100$$

(où h et h⁰ représentent respectivement les hauteurs des pics avec et sans inhibiteurs).

b) Résultats

Les résultats consignés dans le Tableau III ci-après montrent que le pourcentage d'inhibition (E %) est supérieur ou égal à 80,5 % pour les compositions selon l'invention.

5

TABLEAU III

	PRODUIT		CORROSION	
	Nature	dose (a) (ppm)	hauteur du pic (cm)	E (%)
	témoin	0	7,7	0
10	Ex 1	280	0,7	90,9
	Ex 2	240	0,6	92,2
	Ex 3	280	1,1	85,7
	Ex 4	122	1,5	80,5
	Ex 5	65	0,7	90,9
15	Ex 6	280	1,0	87
	Ex 7	224	1,4	81,8
	Ex 8	278	1,3	83,1
	Ex 11	154	1,5	80,5
20	Note (a) en matière sèche			

METHODE C

Mesure directe de la corrosion par détermination de la perte de poids d'éprouvettes.

a) Matériel et protocole

25

Le matériel et le protocole relatifs à la détermination de la perte de poids des éprouvettes par une mesure directe du type gravimétrique, sont ceux décrits dans la demande de brevet européen publiée No 10 485 précitée.

30

Les essais ont été entrepris sur des éprouvettes en acier, en cuivre et en aluminium avec une eau brute (eau de ville) et une eau adoucie (très corrosive du fait de la présence

d'oxygène dissous) obtenu par passage de ladite eau brute sur une résine échangeuse d'ion, ces eaux ayant les caractéristiques données dans le Tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

5	Caractéristiques	Eau brute	Eau adoucie
	pH	7,5 à 20°C	7,6 à 20°C
	Titre hydrotimétrique TH	32° Français	0,1° Français
	Titre alcalimétrique TA	0°	0°
	Titre alcalimétrique complet TAC	20° Français	20° Français
10	Titre en acides forts TAF	2,5° Français	2,5° Français
	Chlorure (en Cl^-)	15 mg/l	15 mg/l
	Sulfates (en SO_4^{--})	4 mg/l	4 mg/l
	Fer	0,06 mg/l	inférieur à 0,06 mg/l
15	Oxygène	8 mg/l	saturation

La mesure de la perte de poids a été effectuée dans des essais de corrosion du type "chauffage" et du type "refroidissement". Pour simplifier la lecture des résultats, cette perte de poids a été traduite en vitesse de corrosion selon la relation

$$20 \quad v \text{ (}\mu\text{/an)} = \frac{P \times 365}{10 \times J \times S \times d}$$

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 ;

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

A la différence de la demande européenne précitée qui donnait le pourcentage de corrosion, les résultats des Tableaux V et VI qui suivent font état de l'efficacité inhibitrice (pourcentage d'inhibition) qui est définie par la relation

$$30 \quad E \text{ (}\%) = \frac{v^0 - v}{v^0} \times 100$$

(où v et v^0 représentent respectivement les vitesses de corrosion exprimées en μ/an avec et sans inhibiteurs).

b) Résultats

Les résultats des essais de corrosion du type "chauffage" ont été consignés dans le Tableau V et ceux du type "refroidissement" dans le Tableau VI ci-après.

TABLEAU V

Essais de corrosion du type "chauffage".
Mesures de perte de poids.
Température : 58°C ; milieu corrosif: eau adoucie.
Durée des essais avec produits à tester : 60 jours
Durée des essais avec le témoin : 15 jours.

10

15

20

25

30

Nature	dose (a) (ppm)	CORROSION					
		acier		cuivre		aluminium	
		μ/an	E(%)	μ/an	E(%)	μ/an	E(%)
témoin	0	220	0	32	0	50	0
Ex 2	240	28	87,2	2	93,7	0,5	99
	65	35	84	5	84,3	1,6	96,8
Ex 5	65	41	81,3	3	90,6	2	96
	10	53	75,9	9	71,8	7	86
Ex 8	278	35	84	5	84,3	5	90
	30	51	76,8	8	75	8	84
Ex 9	84	40	81,8	6	81,2	8	84
	10	55	75	8	75	10	80
Ex 10	125	21	90,4	1	96,8	3	94
	11	33	85	4	87,5	5	90
Ex 11	154	38	82,7	0	100	5	90
	12	50	77,2	3	90,6	11	78
Note							
(a) : en matière sèche							

TABLEAU VI

Essais de corrosion du type "refroidissement".

Mesures de perte de poids.

Température : 50°C; milieu corrosif : eau brute .

Durée des essais : 15 jours (témoin et produits à tester)

5

Nature	PRODUIT		CORROSION					
	dose (a) (ppm)		acier μ /an	E (%)	cuivre μ /an	E (%)	aluminium μ /an	E (%)
témoin	0		150	0	25	0	42	0
10	Ex 1	280	21	86	1	96	0	100
		35	28	81,3	3	88	9	78,5
	Ex 3	280	18	88	0,5	98	6	85,7
		30	23	84,6	3	88	13	69
15	Ex 4	122	31	79,3	2	92	7	83,3
		15	42	72	5	80	18	57,1
	Ex 6	180	25	83,3	1,5	94	2	95,2
		28	28	81,3	5	80	6	85,7
	Ex 7	224	35	76,6	3	88	5	88
		25	48	68	10	60	15	64,2
20	Note	(a) en matière sèche						

Par ailleurs, l'examen au microscope montre que toutes les éprouvettes et la sonde chauffée en acier sont parfaitement exemptes de piqûres avec les compositions selon l'invention. Les éprouvettes en acier sont lisses, de couleur légèrement brune, plus prononcée sur la sonde chauffée. Les éprouvettes en cuivre et en aluminium sont un peu moins brillantes dans les essais du type "refroidissement" que dans les essais du 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.

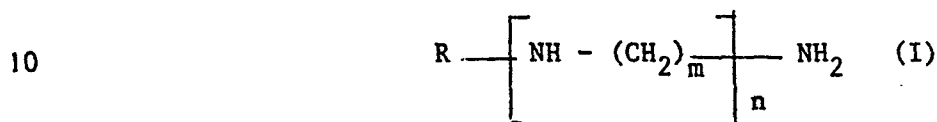
Les résultats des Tableaux V et VI démontrent les propriétés inhibitrices remarquables des compositions selon l'invention, puisque aucune corrosion n'a pu être égale ni supérieure à $55 \mu/\text{an}$ pour l'acier, à $10 \mu/\text{an}$ pour le cuivre et à $18 \mu/\text{an}$ pour l'aluminium.

Il résulte enfin de l'ensemble des Tableaux II, III, V et VI que les compositions selon l'invention sont des inhibiteurs de corrosion efficaces qu'elles peuvent être utilisées pour toute surface métallique quelle que soit l'eau (eau brute, eau adoucie, eau salée), et que leur pouvoir inhibiteur est supérieur à celui de leurs constituants utilisés seuls.

REVENDEICATIONS

1. Composition inhibitrice de corrosion pour les surfaces métalliques en contact avec de l'eau, comprenant au moins une polyamine et au moins un polyélectrolyte, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle renferme en association

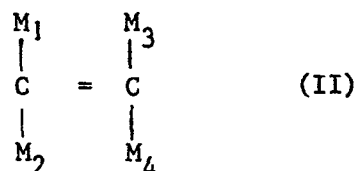
a) un moyen choisi parmi l'ensemble constitué par les polyamines ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 228 et répondant à la formule générale



(où R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$, m représente un nombre entier compris entre 2 et 8 inclus et n représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, R, m et n étant tels que le poids moléculaire des dites polyamines soit supérieur ou égal à 228) et leurs mélanges ; et

b) un moyen choisi parmi l'ensemble constitué par les polyélectrolytes organiques polymériques et leurs mélanges résultant de la polymérisation ou copolymérisation d'un monomère présentant un motif $\text{C} = \text{C}$.

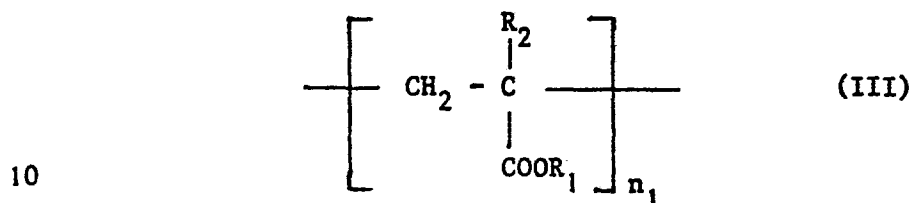
2. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les substances polymères obtenues par polymérisation ou copolymérisation à partir d'un monomère représenté par la formule



30 dans laquelle M_1 , M_2 , M_3 ou M_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 , nitrile, aldéhyde, alcool, amine, amide, imine,

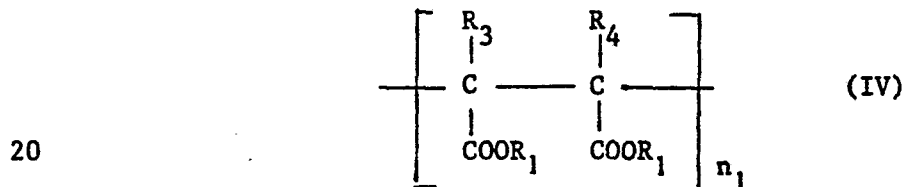
imide, ammonium, styrène, styrènesulfonique, styrènesulfonate, CO_2M ou SO_3M (où M est H, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, NH_4^+ ou un cation métallique, notamment Na^+ ou K^+) ; et leurs mélanges.

3. Composition inhibitrice de corrosion selon la
5 revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés du type polyacrylique répondant à la formule générale



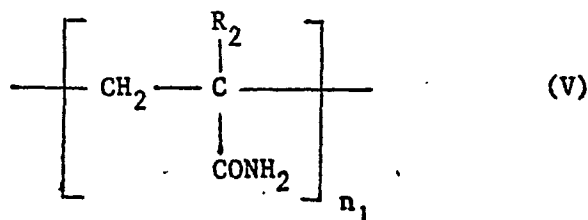
(où R_1 est H, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, Na^+ , K^+ ou NH_4^+ , R_2 est H ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et n_1 est un nombre entier supérieur ou égal à 2) et leurs mélanges.

4. Composition inhibitrice de corrosion selon la
15 revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés du type polymaléique répondant à la formule générale



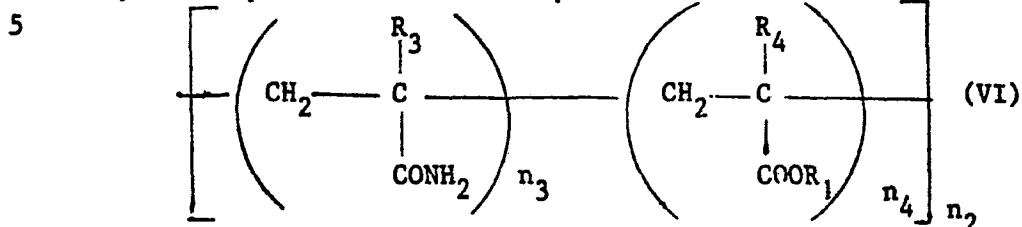
(où R_3 et R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et R_1 et n_1 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges.

5. Composition inhibitrice de corrosion selon la
25 revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi les dérivés du type polyacrylamide répondant à la formule générale



- 30 (où R_2 et n_1 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges.

6. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés copolymères du type acrylique-acrylamide présentant schématiquement un motif

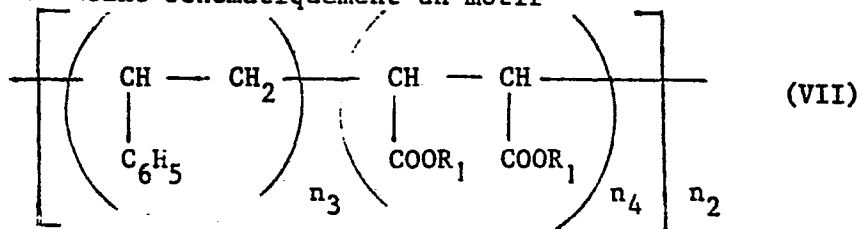


(où R_1 , R_3 et R_4 sont définis comme ci-dessus n_2 est un nombre entier supérieur ou égal à 1, et n_3 et n_4 , identiques ou différents, sont des nombres entiers supérieurs ou égaux à 1, un seul des n_3 et n_4 pouvant, dans le cas d'un copolymère séquencé, représenter 0) et leurs mélanges.

10

7. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés copolymères du type styrène-maléique présentant schématiquement un motif

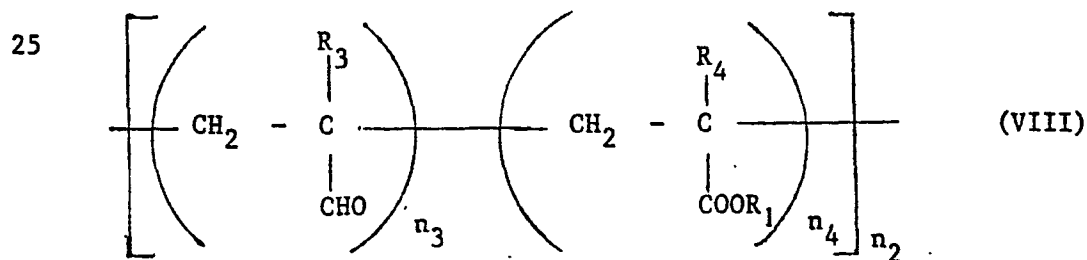
15



(où R_1 , n_2 , n_3 et n_4 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges.

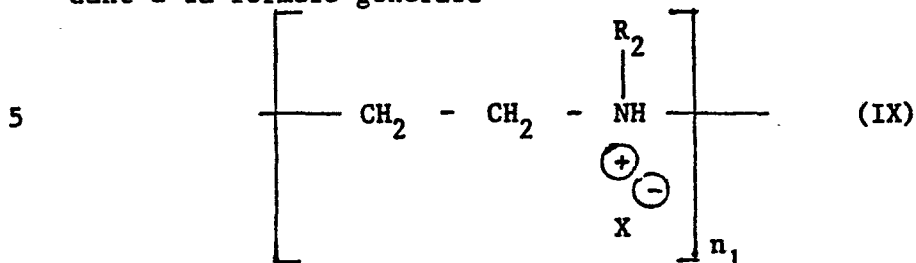
20

8. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés copolymères du type acrylique-acrylamide présentant schématiquement un motif



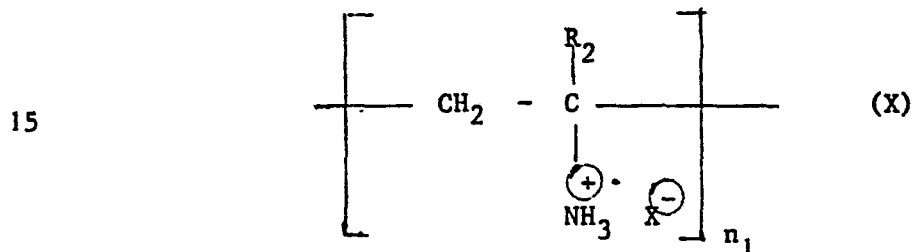
(où R_1 , R_3 , R_4 , n_2 , n_3 et n_4 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges.

9. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés du type polyéthylèneimine répondant à la formule générale



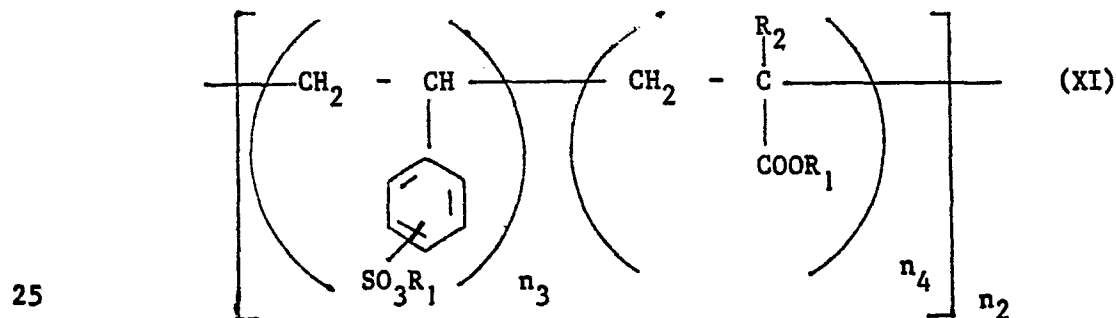
[où R_2 et n_1 sont définis comme indiqué ci-dessus X^- représente un ion halogénure F^- , Cl^- , Br^- ou I^- (et de préférence Cl^-)] et leurs mélanges.

10. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés du type polyvinyl-ammonium répondant à la formule générale



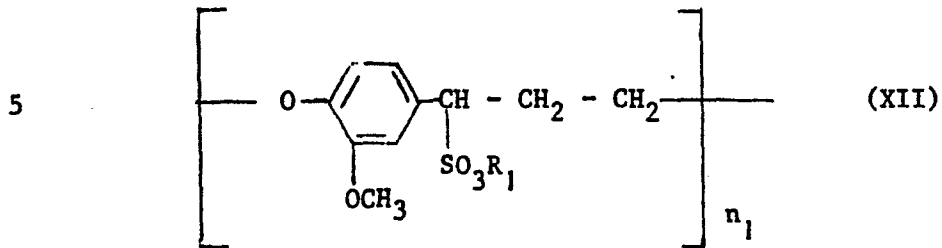
(où R_2 , n_1 et X^- sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges.

11. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés copolymères du type acrylique-styrènesulfonique présentant schématiquement un motif



(où R_1 , R_2 , n_2 , n_3 et n_4 sont définis comme indiqué ci-dessus) et leurs mélanges.

12. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le moyen b) est choisi parmi l'ensemble constitué par les dérivés du type lignosulfonate répondant à la formule générale



(où R_1 et n_1 sont définis comme indiqués ci-dessus) et leurs mélanges.

13. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme

10 (a) 1 à 8 parties en poids sec de polyamine I
et

(b) 2 à 9 parties en poids sec de polyélectrolyte, le rapport pondéral des moyens a - b étant compris entre 1 : 9 et 4 : 1.

15 14. Composition inhibitrice de corrosion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, 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.

20 15. Procédé de préparation d'une composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyamine I est introduite dans une solution aqueuse d'un polyélectrolyte organique polymérique, ledit polyélectrolyte en solution aqueuse étant à une température inférieure à celle de la polyamine I.

25 16. Application d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour inhiber la corrosion d'une surface métallique, caractérisée en ce que ladite surface métallique est traitée avec une suspension ou dispersion aqueuse comprenant une composition inhibitrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et, le cas échéant, un agent tensio-actif.

30 17. Application selon la revendication 16 pour inhiber 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 13 et, le cas échéant, un agent tensio-actif, est introduite dans les circuits d'eau.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0065609

Numéro de la demande

EP 81 40 0861

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
X	<u>US - A - 3 654 993</u> (F.W. SMITH) * revendications 1,5,6; colonne 2, ligne 66 * ---	1-3, 13, 14, 17	C 23 F 11/10
X	<u>GB - A - 1 042 166</u> (W.R. GRACE & Co.) * revendications 1,5,8,10 * ---	1-3, 12-14, 17	
	<u>US - A - 3 965 027</u> (B.P. BOFFARDI) * revendications 1,6; colonne 9, lignes 28-32 * ---	1,2, 4, 13, 14, 17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	<u>GB - A - 1 133 382</u> (W.E. ZIMMIE) * revendication 1; lignes 80-124 * ---	2,3,5, 8	C 23 F 11/08 C 23 F 11/10 C 23 F 11/14
D/A	<u>US - A - 3 069 225</u> (D.L. ANDERSEN) * revendication 1.* ---	1	
A	<u>US - A - 3 262 791</u> (W.J. DICKSON) * revendication 1 * -----	1	
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons
<input checked="" type="checkbox"/> 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 27.01.1982	Examineur TORFS