(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 096 619**
B1

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet : **21.01.87**

(51) Int. Cl.⁴ : **C 23 F 11/18**, C 23 F 11/08

(21) Numéro de dépôt : **83401050.6**

(22) Date de dépôt : **26.05.83**

(54) **Nouveau moyen inhibiteur de corrosion et composition le renfermant.**

(30) Priorité : **28.05.82 FR 8209426**

(43) Date de publication de la demande :
21.12.83 Bulletin 83/51

(45) Mention de la délivrance du brevet :
21.01.87 Bulletin 87/04

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

(56) Documents cités :
FR-A- 2 192 192
FR-A- 2 231 777
FR-A- 2 352 895
FR-E- 49 888
JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, vol. 13, no. 3, mai 1983, pages 317-323 M. DUPRAT et al.: "Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3%"
Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

(73) Titulaire : **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)
Inventeur : **Rocher, Sylvain**
45 rue du Pré
F-72000 Le Mans (FR)
Inventeur : **Cot, Louis**
Résidence les Pins à Clapiers
F-34170 Castelnau le Lez (FR)
Inventeur : **Dabosi, Francis**
10 rue du Romarin
F-31520 Ramonville Saint Agne (FR)
Inventeur : **Duprat, Michel**
Rue des Tilleuls Vieille Toulouse
F-31320 Castanet Tolosan (FR)
Inventeur : **Durand, Jean Les Hauts de l'Arnel**
1147 Avenue Villeneure l'Angoulême
F-34000 Montpellier (FR)

(74) Mandataire : **Clisci, Serge**
S.A. FEDIT-LORIOT CONSEILS EN PROPRIETE INDUSTRIELLE 38, avenue Hoche
F-75008 Paris (FR)

EP 0 096 619 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a trait à un nouveau procédé d'inhibition de la corrosion aqueuse au moyen d'un inhibiteur appartenant à la famille des fluorophosphates, pour protéger les surfaces métalliques, notamment celles des installations et dispositifs utilisant de l'eau comme fluide énergétique ou thermique. L'invention a trait également à une composition renfermant cet inhibiteur de corrosion en association avec une ou plusieurs autres substances utiles dans le domaine de la protection vis-à-vis de la corrosion aqueuse.

On sait que toute surface métallique d'usage industriel courant, et que 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, au contact de l'eau, à des phénomènes de corrosion d'autant plus importants et cumulatifs que les apports d'eau nouvelle sont eux-mêmes fréquents, ou importants en quantités dans les installations, réseaux ou dispositifs utilisant de l'eau comme fluide énergétique ou thermique.

On sait que, dans le passé, pour résoudre le problème de la protection de surfaces métalliques vis-à-vis de la corrosion, on a proposé un certain nombre de solutions techniques. Parmi les solutions techniques récentes et très efficaces on connaît celles préconisées dans EP-B-10 485 et dans EP-A-65 609 qui font appel à des compositions renfermant soit au moins une polyamine et au moins un dérivé d'acide alkylènephosphonique, soit au moins une polyamine et au moins un polyélectrolyte organique résultant de la polymérisation ou copolymérisation d'un monomère présentant un motif C = C.

Parmi les solutions techniques plus anciennes et moins efficaces, on connaît celles préconisées par FR-A-2 192 192 et FR-A-2 231 777 qui mettent en œuvre une composition inhibitrice comprenant en association (i) un orthophosphate, c'est-à-dire un phosphate non fluore, et (ii) un dérivé d'acide organophosphonique hydrosoluble ou un polymère tel que les polyacrylamides, acides polyacryliques et polyacrylates.

On sait par ailleurs que les fluorophosphates (également désignés par l'expression « dérivés oxyfluorés du phosphore 5 ») sont des substances connues, notamment de FR-A-2 352 895, en tant que moyens de passivation de surfaces métalliques avant peinture. FR-A-2 352 895, qui (voir page 3, lignes 1-16) rappelle que la phosphatation (i) est une opération ayant pour but de protéger les surfaces en acier contre la corrosion, et (ii) n'est pas suffisante pour empêcher les pièces de rouiller, préconise avant peinture, en remplacement de la phosphatation et d'un traitement au moyen d'anhydride chromique, d'effectuer une phosphatation et un traitement avec un fluorophosphate.

Selon l'invention, on préconise une nouvelle solution technique, pour résoudre le problème de la protection de surfaces métalliques vis-à-vis de la corrosion aqueuse, qui fait appel à un nouveau procédé différent des procédés antérieurement connus dans le domaine de l'inhibition de la corrosion.

Cette nouvelle solution technique est particulièrement avantageuse pour protéger vis-à-vis de la corrosion aqueuse les surfaces métalliques des installations, réseaux et dispositifs utilisant de l'eau liquide (eau brute, eau déminéralisée, eau synthétique, eau industrielle pouvant notamment contenir un antigel, eau salée telle que l'eau de mer, boue aqueuse notamment pour forage pétrolier, etc...) comme fluide énergétique ou thermique (circuits de refroidissement ou de chauffage).

Le nouveau procédé selon l'invention pour la protection de surfaces métalliques vis-à-vis de la corrosion aqueuse, notamment les surfaces métalliques des installations utilisant de l'eau comme fluide corrosif énergétique ou thermique, est caractérisé en ce que l'on introduit dans le fluide aqueux corrosif un inhibiteur de corrosion appartenant à la famille des fluorophosphates et choisi parmi l'ensemble constitué par

(i) les composés de formule $M_2^{I}PO_3F$, xH_2O
(ii) les composés de formule $LiM^{I}PO_3F$, xH_2O
(iii) les composés de formule $NaM^{I}PO_3F$, xH_2O
(iv) les composés de formule $M^{II}PO_3F$, xH_2O
(v) les composés de formule $M_2^{I}M^{II}(PO_3F)_2$, xH_2O
(vi) les composés de formule $M^{I}PO_2F_2$, xH_2O, et
(vii) les composés de formule $M^{II}(PO_2F_2)_2$, xH_2O,

dans lesquelles M^{I} est Na, K, Rb, Cs ou NH_4 ; M^{II} est Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Mn, Ni ou Co ; et, X est un nombre entier ou fractionnaire compris entre 0 et 6, et,

(viii) leurs mélanges, la quantité de fluorophosphate étant telle que, après introduction dans le fluide aqueux corrosif la teneur en poids dudit fluorophosphate soit comprise entre 3 et 500 ppm par rapport au poids dudit fluide aqueux.

Les moyens inhibiteurs de corrosion préférés selon l'invention sont les fluorophosphates de zinc et de potassium, à savoir $ZnPO_3F$ et K_2PO_3F, le moyen le plus intéressant étant $ZnPO_3F$.

Les fluorophosphates selon l'invention sont des substances en général peu hydrosolubles, le seuil de solubilité dans l'eau étant de l'ordre de 10 g/l.

Cette faible hydrosolubilité n'est pas gênante eu égard aux quantités à utiliser. On a en effet observé que pour protéger les surfaces métalliques vis-à-vis de la corrosion aqueuse, qu'il convient d'utiliser une dose de 3 à 500 ppm de moyen inhibiteur selon l'invention, et de préférence une dose comprise entre 5 et

200 ppm notamment pour $ZnPO_3F$. A ce sujet, il est signalé que par rapport aux eaux brute A et synthétique B décrites ci-après, la dose de $ZnPO_3F$ donnant une inhibition maximale est de 20 à 25 ppm (voir tableau III ci-après).

Selon un autre aspect de l'invention, on préconise une composition inhibitrice de corrosion comprenant, en association dans de l'eau :

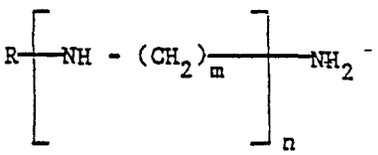
A) un moyen inhibiteur de corrosion choisi parmi l'ensemble des fluorophosphates tel que défini ci-dessus, et

B) une substance choisie parmi l'ensemble constitué par les polyamines, les polyélectrolytes organiques résultant de la polymérisation ou copolymérisation d'un monomère présentant un motif C = C, les dérivés d'acide alkylènepolyphosphonique, les dérivés d'acide aminoalkylènephosphonique et leurs mélanges.

Par rapport à l'utilisation des moyens A et B seuls, l'association de A et de B présente une synergie en ce qui concerne l'inhibition de la corrosion.

Parmi les substances B utilisables, on peut faire appel aux moyens décrits dans le brevet européen et la demande de brevet européen précités et à leurs mélanges.

Parmi les polyamines qui conviennent, on préconise celles qui répondent à la formule générale



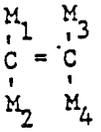
(I)

(où R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en C_{12}-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, et leurs mélanges.

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. Parmi ces derniers produits, on peut mentionner le « DINORAM O » qui renferme approximativement 75 % en poids sec d'oléylamino-propylène-amine, 9 % en poids sec de stéarylaminopropylèneamine et 6 % en poids sec d'hexadécylaminopropylèneamine, le « DINORAM S » qui renferme approximativement 43 % en poids sec de stéarylaminopropylèneamine, 28 % en poids sec d'oléylaminopropylèneamine et 28 % en poids sec d'hexadécylaminopropylèneamine, ces produits étant commercialisés par la société CECA.

Parmi les polyélectrolytes pouvant être utilisés en tant que substances B, on préconise les polyélectrolytes organiques polymériques ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à environ 150 et de préférence un poids moléculaire supérieur ou égal à 300. La limite supérieure du poids moléculaire peut être très élevée et notamment 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 méthacrylamide, l'acide maléique, ses esters et ses sels.

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



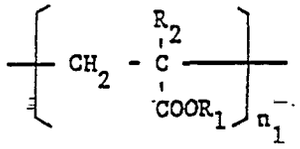
(II)

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, 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^+).

Les définitions données ci-dessus pour la formulle II englobent 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 copolymère du type acrylique, acrylate, acrylamide, acrylaldéhyde, acrylonitrile, maléique, 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.

Les polyélectrolytes préférés ont été mentionnés ci-après, à savoir :

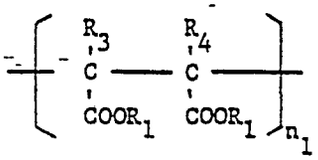
(i) les dérivés du type polyacrylique répondant à la formule générale



(II.1)

(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 ;

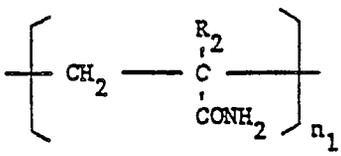
(ii) les dérivés du type polymaléique répondant à la formule générale



(II.2)

(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 ;

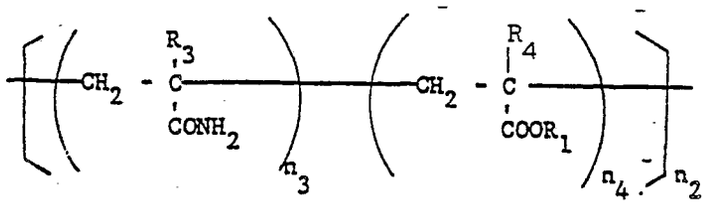
(iii) les dérivés du type polyacrylamide répondant à la formule générale



(II.3)

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

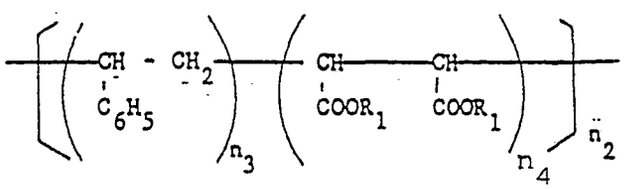
(iv) les dérivés copolymères du type acrylique-acrylamique présentant schématiquement un motif



(II.4)

(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 ;

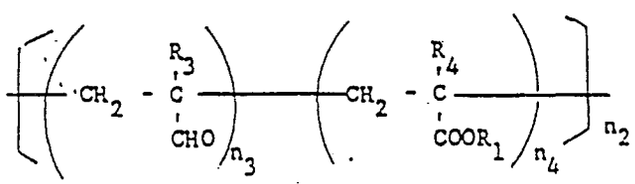
(v) les dérivés copolymères du type styrène-maléique présentant schématiquement un motif



(II.5)

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

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

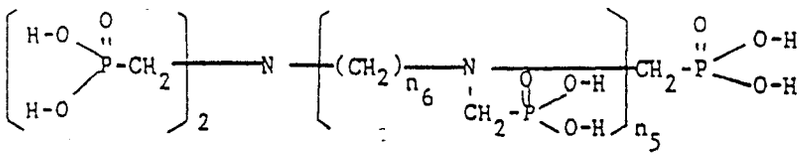


(II.6)

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

Parmi les dérivés d'acide aminoalkylènephosphonique et alkylènepolyphosphonique qui conviennent, on peut notamment mentionner les acides de formule III.1, III.2 et III.3 ci-après, leurs esters et leurs sels, et leurs mélanges, à savoir :

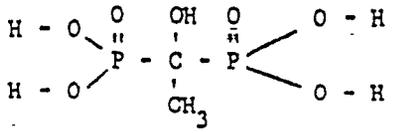
(i) les acides aminoalkylènephosphoniques de formule générale



(III.1)

(dans laquelle n_5 représente un nombre entier compris entre 0 et 4 et n_6 représente un nombre entier compris entre 1 et 6), leurs sels avec des ions métalliques mono- ou polyvalents, tels que Na^+, K^+, NH_4^+, l'un des produits préférés de formule III.1 étant l'aminotriméthylènephosphonate de sodium (où n_5 est 0) ;

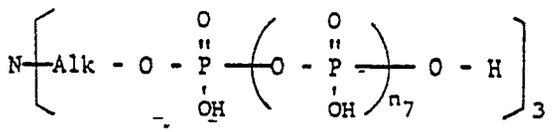
(ii) les acides alkylènediphosphoniques, leurs esters et leurs sels, tels que notamment l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique de formule



(III.2)

et ses sels de sodium, potassium ou d'ammonium ; et

(iii) les acides aminoalkylènepolyphosphoniques de formule



(III.3)

où (Alk est un groupe alkylène en C_1-C_6 et n_7 est un nombre entier compris entre 0 et 3), leurs sels métalliques ou d'ammonium.

On a consigné dans le tableau I ci-après un certain nombre d'exemples de moyens inhibiteurs de corrosion aqueuse selon l'invention. Ces exemples nullement limitatifs sont donnés à titre d'illustration.

Tableau I

Exemple	Moyens	Quantité (parties en poids sec)
Ex. 1	fluorophosphate de zinc ($ZnPO_3F$)	1
Ex. 2	fluorophosphate de potassium (K_2PO_3F)	1
Ex. 3	$ZnPO_3F$	10
	aminotriméthylènephosphonate de potassium	10
	oléylaminopropylèneamine	2
Ex. 4	$ZnPO_3F$	5
	aminotriméthylènephosphonate de potassium	10
	oléylaminopropylèneamine	2

(Suite)

Exemple	Moyens	Quantité (parties en poids sec)
Ex. 5	$ZnPO_3F$	2,5
	aminotriméthylènephosphonate de sodium	10
	stéarylaminoéthylèneamine	2
Ex. 6	$ZnPO_3F$	10
	acide polyacrylique (PMM = 700)	10
	polyacrylate de sodium (PMM = 700)	40
Ex. 7	$ZnPO_3F$	5
	acide polyacrylique (PMM = 2500)	10
	polyacrylate de sodium (PMM = 2500)	40
Ex. 8	$ZnPO_3F$	10
	acide polyacrylique (PMM = 750)	50
Ex. 9	K_2PO_3F	10
	aminotriméthylènephosphonate de potassium	15
Ex.10	$ZnPO_3F$	2,5
	aminotriméthylènephosphonate de potassium	15
Note : PMM = Poids moléculaire moyen		

Les produits des exemples 1 et 2 sont mis sous forme de compositions aqueuses par mise en suspension de $ZnPO_3F$ ou K_2PO_3F dans de l'eau ; on utilisera une composition renfermant 12 g/l de $ZnPO_3F$ ou K_2PO_3F que l'on dilue au moment de l'emploi dans le milieu corrosif. Les produits des exemples 3-7 sont préparés en introduisant $ZnPO_3F$ dans le mélange des deux autres moyens, ledit mélange ayant été obtenu selon les modalités décrites dans le brevet européen et la demande de brevet européen précités. Les produits des exemples 8-10 sont préparés en introduisant dans de l'eau $ZnPO_3F$ ou K_2PO_3F avec l'acide polyacrylique ou l'aminotriméthylènephosphonate de potassium.

De façon avantageuse, quand on utilisera une composition renfermant un moyen A et une substance B, on fera appel à une composition comprenant :

1 à 15 parties en poids sec de moyen A, et

1 à 100 parties en poids sec de substance B.

On a résumé ci-après les essais qui ont été réalisés avec les produits selon l'invention.

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

a) Matériel et protocole

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 le brevet européen précité EP-B-10 485.

Les essais ont été entrepris sur des éprouvettes en acier, en cuivre et/ou en aluminium avec une eau brute « A » (eau de forage) et une eau synthétique « B » très corrosive du fait de la présence de chlorures et d'oxygène dissous obtenue par déminéralisation totale de l'eau brute « A » par passage sur résines échangeuses d'ions puis ajout de 200 mg/l de chlorure de sodium. Les eaux A et B avaient les caractéristiques suivantes données dans le tableau II.

Tableau II

Caractéristiques	Eau brute "A"	Eau synthétique"B"
pH	6,6	7,2
Titre hydrotimétrique TH	12° français	0° français

(Suite)

Caractéristiques	Eau brute "A"	Eau synthétique"B"
Titre alcalimétrique TA	0° français	0° français
Titre alcalimétrique complet TAC	5,6°français	0,5°français
Titre en acides forts TAF	8,2°français	17°français
Sodium (en Na^+)	5,8 mg/l	78,6 mg/l
Chlorures (en Cl^-)	1,3°français	121,3 mg/l
Sulfates (en SO_4^{--})	6°français	0°français
Nitrates (en NO_3^-)	0,87°français	0°français
Fer (en Fe^{++})	0,15mg/l	0°français
Oxygène	saturation	saturation
Résistivité ($\Omega .cm^{-1}$)	7840	2495

La mesure de la perte de poids a été réalisé dans des essais du type « chauffage » et du type « refroidissement ». Pour simplifier la lecture des résultats, la perte de poids a été traduite en vitesse de corrosion V (exprimée en µm/an) et en efficacité inhibitrice E % (pourcentage d'inhibition) selon les relations

$$V = \frac{P \times 365}{J \times S \times d}$$

dans laquelle
V = vitesse de corrosion en µm/an,
P = perte de poids en mg,
J = nombre de jours d'exposition au milieu agressif,
S = surface externe de l'éprouvette en μm^2,
d = masse spécifique du métal de l'éprouvette en $mg/\mu m^3$; et

$$E\ \% = \frac{Vo - V}{Vo} \times 100$$

dans laquelle Vo et V représentent respectivement les vitesses de corrosion (exprimées en µm/an) sans et avec inhibiteur.

b) Résultats

Les résultats obtenus ont été consignés dans les tableaux III, IV et V ci-après.
Ces résultats montrent que les fluorophosphates selon l'invention et leurs associations avec des polyamines, des dérivés d'acide aminoalkylènepolyphosphoniques, et/ou des polyélectrolytes organiques inhibent de façon très efficace la corrosion aqueuse de surfaces métalliques.

(Voir tableau III page 8)

Tableau III

Essais de corrosion du type « refroidissement »

milieu corrosif : eau synthétique B
température : 20 °C
durée des essais : 50 h

Produit		corrosion Acier	
Nature	dose (en ppm) (a)	µm/an	E %
témoin	0	1142	0
Exemple 1	6,25	223	80,67
	12,5	39,5	96,54
	25	16,5	98,54
	50	74,3	93,49
	100	83,2	98,11
	200	74,3	93,49
Exemple 3	50	42,5	96,28
	100	55,4	95,15
Exemple 4	50	43	96,23
	100	62,5	94,53
Exemple 5	50	50,1	95,61
	100	51,9	95,46
Exemple 6	60	122,1	89,31
Exemple 7	55	89,7	92,15
Exemple 8	52,5	142,2	87,55
Exemple 9	60	95	91,68
Exemple 10	55	230,7	79,86
Note (a) = dose en matière sèche			

Tableau IV

Essais de corrosion du type « refroidissement »

milieu corrosif : eau brute A
température : 20 °C
durée : 50 h

Produit		Corrosion					
Nature	dose (en ppm) (a)	Acier		Cuivre		Aluminium	
		µm/an	EZ	µm/an	EZ	µm/an	EZ
Témoin	0	1264	0	7	0	28	0
Exemple 1	5	145,7	88,47	5,54	20,86	20,5	26,79
	10	17,7	98,60				
Exemple 3	50	9,4	99,26	2,1	70	14,8	47,14
Note (a) = dose exprimée en matière sèche							

Tableau V

Essais de corrosion du type « chauffage »

milieu corrosif : eau brute A
Température : 50 °C
Durée : 50 h

Produit		Corrosion					
Nature	dose en ppm (a)	Acier µm/an	Acier E %	Cuivre µm/an	Cuivre E %	Aluminium µm/an	Aluminium E %
Témoin	0	1550	0	25	0	38	0
Exemple 2	125	542,5	65	14,75	41	0,84	82
	250	434	72	8,75	65	4,94	87
	500	75,5	95	0,25	83	0,76	98

Note
(a) = dose exprimée en matière sèche

II. Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse au moyen de $ZnPO_3F$ en fonction du pH.

Avec l'eau synthétique B décrite ci-dessus on a étudié l'inhibition de la corrosion aqueuse d'éprouvettes en acier au moyen de $ZnPO_3F$ (produit de l'exemple 1) en fonction du pH. La technique de mesure de la perte de poids des éprouvettes, d'une part, et la détermination de la vitesse de corrosion et de l'efficacité anticorrosive, d'autre part, qui a été mise en œuvre est celle utilisée ci-dessus.

Dans ces essais $ZnPO_3F$ a été utilisé à la dose de 25 ppm. Les résultats sont consignés dans le tableau VI.

Tableau VI

Essais de corrosion en fonction du pH

Milieu agressif : eau synthétique B
Inhibiteur de corrosion : $ZnPO_3F$ à la dose de 25 ppm
Température : 20 °C
Durée : 50 h

Produit	pH	Corrosion acier µm/an	Corrosion acier E %
témoin	7,2 (a)	1142	0
$ZnPO_3F$	7,2 (a)	16,5	98,5
	8 (b)	35,4	96,9
	9 (b)	23	97,9
	10 (b)	5,84	99,5

Notes
(a) : pH sans addition de NaOH
(b) : pH ajusté par addition de NaOH

III. Inhibition de la corrosion d'un puits de forage pétrolier.

On injecte dans l'espace annulaire d'un puits pétrolier en acier fonctionnant en pompage et ayant une longueur de 2 500 mètres, les produits des exemples 1, 3 et 6 dans la boue aqueuse de façon que la teneur des produits desdits exemples soit comprise entre 20 et 150 ppm. On constate que la vitesse de corrosion exprimée en µm/an est considérablement diminuée avec les produits des exemples 1, 3 et 6 par rapport au témoin (injection de boue aqueuse seule).

Revendications

1. Procédé pour la protection de surfaces métalliques vis-à-vis de la corrosion aqueuse, notamment les surfaces métalliques des installations utilisant de l'eau comme fluide corrosif énergétique ou thermique, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on introduit dans le fluide aqueux corrosif un inhibiteur de corrosion appartenant à la famille des fluorophosphates et choisi parmi l'ensemble constitué par

(i) les composés de formule $M_2^{I}PO_3F$, xH_2O
(ii) les composés de formule $LiM^{I}PO_3F$, xH_2O
(iii) les composés de formule $NaM^{I}PO_3F$, xH_2O
(iv) les composés de formule $M^{II}PO_3F$, xH_2O
(v) les composés de formule $M_2^{I}M^{II}(PO_3F)_2$, xH_2O
(vi) les composés de formule $M^{I}PO_2F_2$, xH_2O
(vii) les composés de formule $M^{II}(PO_2F_2)_2$, xH_2O

dans lesquelles M^{I} est Na, K, Rb, Cs ou NH_4 ; M^{II} est Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Mn, Ni ou Co ; et, x est un nombre entier ou fractionnaire compris entre 0 et 6 et,

(viii) leurs mélanges,

la quantité de fluorophosphate étant telle que, après introduction dans le fluide aqueux corrosif, la teneur en poids dudit fluorophosphate soit comprise entre 3 et 500 ppm par rapport au poids dudit fluide aqueux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le moyen inhibiteur est le fluorophosphate de zinc $ZnPO_3F$.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le moyen inhibiteur est le fluorophosphate de potassium K_2PO_3F.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, après introduction dans le fluide aqueux corrosif, la teneur en fluorophosphate inhibiteur est comprise entre 5 et 200 ppm.

5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le fluorophosphate inhibiteur est $ZnPO_3F$ et en ce que, après introduction dans le fluide aqueux corrosif, la teneur dudit fluorophosphate est comprise entre 5 et 200 ppm en poids par rapport au poids dudit fluide aqueux.

6. Composition inhibitrice de corrosion aqueuse caractérisée en ce qu'elle renferme en association dans de l'eau

A) un moyen inhibiteur de corrosion appartenant à la famille des fluorophosphates et tel que défini à la revendication 1, et

B) une substance choisie parmi l'ensemble constitué par les polyamines, les polyélectrolytes organiques résultant de la polymérisation ou copolymérisation d'un monomère présentant un motif C = C, les dérivés d'acide alkylènepolyphosphonique, les dérivés d'acide amino-alkylènephosphonique et leurs mélanges.

7. Composition inhibitrice de corrosion aqueuse selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle renferme :

1 à 15 parties en poids sec de moyen A, et
1 à 100 parties en poids sec de substance B.

Claims

1. A method for protecting metallic surfaces vis-a-vis water corrosion, in particular metallic surfaces of installations which use water as energetic or thermic corrosive fluid, said method being characterized in that into the aqueous corrosive fluid is introduced a corrosion inhibitor belonging to the fluorophosphates family and selected from the group consisting of :

(i) compound of the formula $M_2^{I}PO_3$ F. xH_2O
(ii) compound of the formula $LiM^{I}PO_3F$. xH_2O
(iii) compound of the formula $NaM^{I}PO_3F$. xH_2O
(iv) compound of the formula $M^{II}PO_3F$. xH_2O
(v) compound of the formula $M_2^{I}M^{II}(PO_3F)_2$. xH_2O
(vi) compound of the formula $M^{I}PO_2F_2$. xH_2O
(vii) compound of the formula $M^{II}(PO_2F_2)_2$. xH_2O

(wherein M^{I} is Na, K, Rb, Cs or NH_4 ; M^{II} is Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Mn, Ni or Co ; and x is an integer or a fractional number comprised between 0 and 6) and

(viii) mixtures thereof,

whereby, after introduction into the aqueous corrosive fluid, the fluorophosphate inhibitor amount is between 3 and 500 ppm by weight with respect to the weight of said aqueous fluid.

2. A method according to claim 1, characterized in that the inhibitor means is zinc fluorophosphate $ZnPO_3F$.

3. A method according to claim 1, characterized in that the inhibitor means is potassium fluorophosphate K_2PO_3F.

4. A method according to claim 1, characterized in that, after introduction into the aqueous corrosive fluid, the content of said fluorophosphate inhibitor is between 5 and 200 ppm by weight with respect to the weight of said aqueous fluid.

5. A method according to claim 1, characterized in that the fluorophosphate inhibitor is $ZnPO_3F$ and that, after introduction into the aqueous corrosive fluid the content in said $ZnPO_3F$ is between 5 and 200 ppm by weight with respect to the weight of said aqueous fluid.

6. A composition for inhibiting water corrosion characterized in that it comprises in association in water :

A) a corrosion inhibitor belonging to the fluorophosphates family according to claim 1, and

B) a substance selected from the group consisting of polyamines, organic polyelectrolytes resulting from polymerization and copolymerization of a monomer having a C = C double bond, alkylenepolyphosphonic acid derivatives, aminoalkylenephosphonic acid derivatives and mixtures thereof.

7. An aqueous anticorrosion composition according to claim 6, characterized in that it comprises :
from 1 to 15 parts by weight of means A, and
from 1 to 100 parts by weight of substance B.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen vor Wasserkorrosion, insbesondere der Metalloberflächen von Anlagen, die Wasser als energetisches oder thermisches korrosives Fluid verwenden, dadurch gekennzeichnet, daß dem korrosiven, wäßrigen Fluid ein korrosionsinhibierendes Mittel zugesetzt wird, das zur Gruppe der Fluorphosphate gehört und aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird :

(i) Verbindungen der Formel $M_2^{I}PO_3F$, xH_2O
(ii) Verbindungen der Formel $LiM^{I}PO_3F$, xH_2O
(iii) Verbindungen der Formel $NaM^{I}PO_3F$, xH_2O
(iv) Verbindungen der Formel $M^{II}PO_3F$, xH_2O
(v) Verbindungen der Formel $M_2^{I}M^{II}(PO_3F)_2$, xH_2O
(vi) Verbindungen der Formel $M^{I}PO_2F_2$, xH_2O und
(vii) Verbindungen der Formel $M^{II}(PO_2F_2)_2$, xH_2O,

wobei M^{I} Na, K, Rb, Cs oder NH_4 ; M^{II} Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Mn, Ni oder Co ; und x eine ganze Zahl oder ein Bruchteil davon zwischen 0 und 6 ist, sowie

(viii) die Gemische aus diesen Verbindungen,

wobei die Fluorphosphatmenge derart zu dosieren ist, daß, nachdem sie dem wäßrigen, korrosiven Fluid zugesetzt wurde, der Gewichtsgehalt des genannten Fluorphosphats zwischen 3 und 500 ppm, bezogen auf das Gewicht des genannten wäßrigen Fluids, liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das inhibierende Mittel Zinkfluorphosphat $ZnPO_3F$ ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das inhibierende Mittel Kaliumfluorphosphat K_2PO_3F ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, nachdem das inhibierende Mittel dem wäßrigen, korrosiven Fluid zugesetzt wurde, der Gehalt an inhibierendem Fluorphosphat zwischen 5 und 200 ppm liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das inhibierende Fluorphosphat $ZnPO_3F$ ist und daß, nachdem dieses dem wäßrigen Fluid zugesetzt wurde, der Gewichtsgehalt des genannten Fluorphosphats zwischen 5 und 200 ppm, bezogen auf das Gewicht des genannten wäßrigen Fluids, liegt.

6. Wasserkorrosion inhibierende Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Wasser in Kombination enthält :

A) ein korrosionsinhibierendes Mittel der Gruppe der Fluorphosphate gemäß Anspruch 1 und

B) eine Substanz, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyaminen, aus organischen Polyelektrolyten, die durch Polymerisation eines eine C = C-Gruppierung aufweisenden Monomeren erhalten sind, aus Alkylenphosphonsäurederivaten, aus Aminoalkylenphosphonsäurederivaten und deren Mischungen besteht.

7. Wasserkorrosion inhibierende Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie

1 bis 15 Teile des Mittels A, bezogen auf das Trockengewicht, und
1 bis 100 Teile der Substanz B, bezogen auf das Trockengewicht, enthält.