

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 929 954**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **08 01949**

⑤① Int Cl⁸ : **C 09 K 13/06 (2006.01), C 23 F 11/04, C 23 G 1/06**

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.04.08.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.10.09 Bulletin 09/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par actions simplifiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : ZANETTO JEAN EMILE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ **COMPOSITION AQUEUSE DE TRAITEMENT INHIBITRICE DE LA CORROSION ET DE L'ATTAQUE ACIDE SUR DES SURFACES METALLIQUES.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition aqueuse de traitement inhibitrice de la corrosion et de l'attaque acide sur des surfaces métalliques comportant un dérivé organique thiourée, un tensioactif non ionique terpène polyalcoxylé et un acide. L'invention concerne également un procédé pour nettoyer des équipements métalliques industriels, en particulier des échangeurs de chaleur dans lesquels circulent un fluide caloporteur généralement à base d'air ou d'eau, en vue de les nettoyer et d'éliminer le tartre et autres salissures

FR 2 929 954 - A1



Composition aqueuse de traitement inhibitrice de la corrosion et de l'attaque acide
sur des surfaces métalliques

5

L'invention concerne une composition aqueuse de traitement inhibitrice de la corrosion et de l'attaque acide sur des surfaces métalliques. Elle concerne également un procédé de traitement d'une surface métallique au moyen d'une composition selon l'invention, notamment par décapage acide, dénommé également « acid pickling ».

Dans la plupart des sites industriels, tels que raffineries, aciéries, installations minières, traitement de la bauxite et similaires, il existe des échangeurs thermiques utilisés pour refroidir les équipements qui fonctionnent selon des cycles de températures variées, dans lesquels circulent de l'air ou un fluide caloporteur tel que l'eau. L'évacuation des calories se fait par le passage de

fluide dans des tuyaux, généralement en acier ou en alliage à base de fer. Périodiquement, pour éviter l'accumulation de tartre, salissure, boues, algues, sels et dépôts divers dans ces tuyaux, on fait circuler une composition de traitement acide pour notamment nettoyer et, en particulier, pour dissoudre le tartre, puis une deuxième solution alcaline pour neutraliser l'acidité résiduelle, avant de reprendre un cycle classique de refroidissement de l'échangeur.

De même, certains traitements de décapage chimique de surfaces métalliques sont réalisés par immersion dans des solutions acides.

Afin d'éviter la corrosion de l'acier par la solution acide, des inhibiteurs de corrosion sont généralement ajoutés à la composition de traitement acide. Parmi eux, les dérivés de la thiourée, comme les dialkylthiourées sont souvent utilisés pour leur bonne stabilité à pH très bas.

D'autres agents, comme par exemple des anti-mousses, en particulier des anti-mousses silicones, recommandés pour leur bonne résistance aux milieux fortement acides, sont également la plupart du temps présents dans la composition de traitement pour éviter des formations de mousse incontrôlables qui rendraient plus longues et difficiles les opérations de nettoyage.

Toutefois la présence simultanée d'un anti-mousse et d'un agent anticorrosion du type thiourée peut dans certains cas accélérer la corrosion des surfaces métalliques, ladite corrosion étant appréciée par la perte de poids ou l'apparition de piqûres sur les surfaces, alors que cette corrosion et donc leur

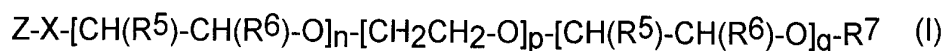
5 perte de poids est beaucoup plus faible si la composition de traitement ne contient que le dérivé thiourée. Cependant, dans ce cas, le problème de l'apparition de mousses gênantes lors de l'utilisation de la composition de traitement bien évidemment persiste et l'un des buts de la présente invention est précisément de proposer une solution technique au problème exposé ci-

10 dessus.

Ce but et d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne en effet une composition aqueuse de traitement inhibitrice de la corrosion et de l'attaque acide sur des surfaces métalliques comportant :

- a) un dérivé organique thiourée, et
- 15 b) un tensioactif non ionique terpène polyalcoxylé.

Le terpène polyalcoxylé répondant à la formule (I) suivante:

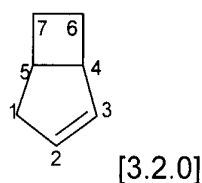


formule dans laquelle

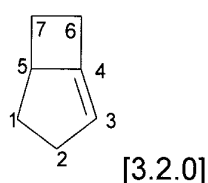
- Z représente un radical bicyclo[a,b,c]heptényle ou bicyclo[a,b,c]heptyle, avec
- 20 $a+b+c = 5$
 $a = 2, 3$ ou 4 ,
 $b = 2$ ou 1 ,
 $c = 0$ ou 1 ,

- ledit radical étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle de
- 25 C_1-C_6 , et comprenant un squelette Z choisi parmi ceux indiqués ci-dessous, ou aux squelettes correspondants, dépourvus de double liaison :

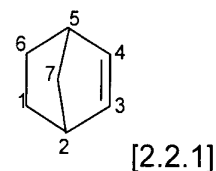
a)

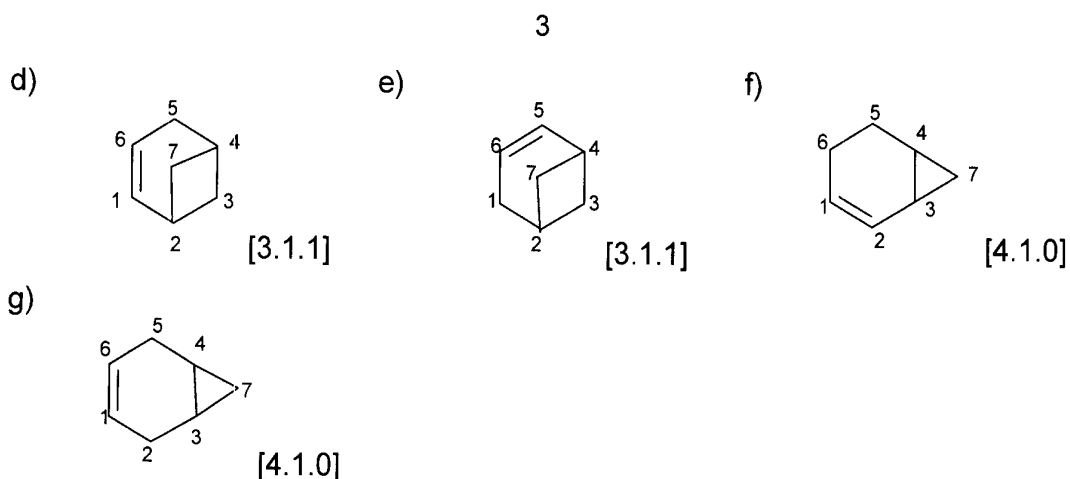


b)



c)





X représente $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{O}-$ ou $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{C}(\text{R}^4)-\text{O}-$ dans lesquelles :

R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₂, de préférence en C₁-C₆ ;

R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₂, à la condition qu'au moins l'un des radicaux R^5 ou R^6 soit différent de l'hydrogène ;

R^7 représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, en C₁-C₂₂, éventuellement substitué (par exemple par un groupe OH) ;

n, p, q et sont des nombre entiers ou non, supérieurs ou égaux à 0, $n+p+q > 1$, de préférence de 2 à 200, de préférence de 5 à 50.

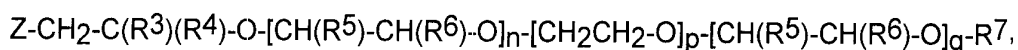
De préférence, n, p et q sont choisis de sorte que:

- n est un nombre entier ou non, compris entre 2 et 10 inclus ;
- p est un nombre entier ou non compris entre 3 et 20 inclus ;
- q est un nombre entier ou non compris entre 0 et 30 inclus.

Les groupes R^1 et R^2 , identiques ou différents, peuvent notamment être choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, benzyle, phényle, n-butyle, isobutyle, cyclohexyle, hexyle, n-hexyle, isooctyle, 2-éthylhexyle. Ils correspondent aux alcools de formules R^1-OH et R^2-OH , identiques ou différents.

Un premier type de composés est défini par la formule (I) dans laquelle X est égal à $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{O}-$.

Ainsi, ce composé, ci-après composé (Ia), correspond à la formule suivante :



formule dans laquelle Z, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, n, p et q ont la signification générale indiquée auparavant.

De préférence, le radical Z est choisi parmi les radicaux des formules c) à g).

Il est à noter que le radical Z est plus particulièrement rattaché au reste de la chaîne par l'intermédiaire de l'un quelconque des atomes de carbone 1 à 6, les atomes de carbone 1, 5 et 6 étant préférés.

Par ailleurs, le radical Z peut être substitué sur au moins l'un de ses atomes de carbone, par deux radicaux alkyles en C₁-C₆, de préférence deux radicaux méthyles.

Plus particulièrement, le carbone 7 est substitué par ces deux radicaux alkyles, plus précisément deux méthyles.

L'un des composés préférés utilisé dans la présente invention est donc constitué par un composé dont le radical Z correspond à l'un de ceux apparaissant sur la figure c) à g), et de manière plus préférée, les radicaux d) et e) ; le radical Z étant substitué par deux radicaux méthyles, localisés sur le carbone 7.

D'une manière particulièrement préférée, le radical Z correspond aux formules d) ou e), rattaché au reste de la chaîne par le carbone 5 ou 1, et portant deux substituants méthyle sur le carbone 7.

De préférence, R³, R⁴, identiques ou non, représentent un hydrogène, ou un radical méthyle. De préférence, R³, R⁴, représentent un atome d'hydrogène.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les radicaux R⁵ et R⁶, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₂, à la condition qu'au moins l'un des radicaux R⁵ ou R⁶ soit différent de l'hydrogène.

Plus particulièrement, lesdits radicaux représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence le radical méthyle ou le radical éthyle, à la condition qu'au moins l'un de ces deux radicaux soit différent de l'hydrogène. De préférence, l'un des radicaux représente l'hydrogène, l'autre un radical méthyle.

R⁷ représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, éventuellement substitué par exemple par un groupe OH, en C₁-C₂₂.

Dans le cas où R⁷ est un radical hydrocarboné, ce dernier est plus particulièrement un radical alkyle en C₁-C₆, ou un radical alkylphényle, éventuellement substitué par un halogène (tel que le chlore par exemple).

De préférence, R⁷ est un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, la valeur de n est de 3.

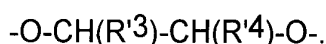
En outre, la valeur de p est plus particulièrement comprise entre 6,2 et 7, bornes comprises. De préférence, p est compris entre 6,3 et 7, bornes comprises.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, n est compris entre 4 et 5, bornes comprises.

5 De plus, la valeur de p est de préférence comprise 7 inclus et 10 exclu, de préférence entre 8 inclus et 10 exclu.

De préférence, q est égal à 0. Si q est différent de 0, alors q est de préférence compris entre 5 et 25, bornes incluses.

Un second type de composés est défini par la formule (I) dans laquelle X
10 représente :



Ainsi, ce composé, ci-après composé (Ib), correspond à la formule suivante :
Z-O-CH(R³)-C(R⁴)-O-[CH(R⁵)-CH(R⁶)-O]_n-[CH₂CH₂-O]_p-[CH(R⁵)-CH(R⁶)-O]_q-
R⁷,

15 formule dans laquelle Z, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, n, p et q ont la signification générale indiquée auparavant.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le radical Z correspond au radical c), le composé bicyclique ne comportant pas de double liaison.

Là encore, il est à noter que le radical Z est plus particulièrement rattaché au
20 reste de la chaîne par l'intermédiaire de l'un quelconque des carbones 1 à 6. Les atomes de carbone 1, 3, 4 ou 6 sont plus particulièrement retenus.

Par ailleurs, le radical Z peut être substitué sur au moins l'un de ses atomes de carbone, par deux radicaux alkyles en C₁-C₆, de préférence deux radicaux méthyles.

25 Plus particulièrement, le carbone 7 est substitué par ces deux radicaux alkyles, plus précisément deux méthyles.

De plus, le radical Z porte sur l'un des atomes de carbone 2 ou 5, un substituant alkyle en C₁-C₆, de préférence un radical méthyle.

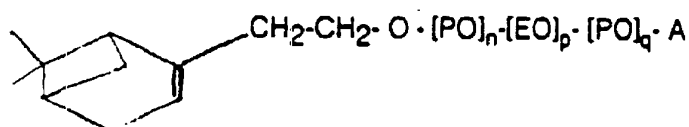
30 Plus particulièrement, et comme mentionné auparavant, les radicaux R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₂, à la condition que l'un des deux soit différent de l'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lesdits radicaux représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence le radical
35 méthyle.

6

Ce qui a été indiqué à propos des radicaux R⁵, R⁶ et R⁷, ainsi que des valeurs de n, p et q et des variantes préférées liées à ces valeurs, reste valable et ne sera pas repris à nouveau.

Rattachés à la famille des produits de formule (Ib) sont plus particulièrement
5 préférés les produits de formule :



(Ib)

ou:

A = H, C₁-C₆ alkyle, un aryle tel que phényle, un atome d'halogène, un groupe
-CH₂-CH(OH)R⁷, ou R⁷ représente a groupe alkyle linéaire ou ramifié C₁-C₂₂ ou
10 un aryle radical, tel que phényle,
n est compris entre 2 et 4,
p est compris entre 3 et 20, et
q est compris entre 5 et 20.

De préférence A est un atome d'hydrogène.

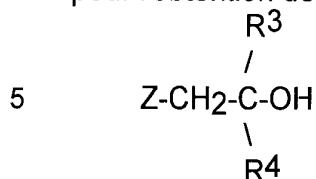
15 Dans les compositions de l'invention, il est particulièrement recommandé
d'utiliser comme terpène polyalcoylé b) celui commercialisée par la société
Rhodia sous la dénomination commerciale Rhodoline® HP et dont la formule
chimique moyenne est incluse dans la formule générale (Ib) ci-dessus.

La concentration en tensioactif non ionique terpène polyalcoylé b) dans la
20 composition est généralement 4 fois moindre que la concentration en dérivé
organique thiourée a) dans la composition. La concentration en tensioactif non
ionique terpène polyalcoylé b) est donc généralement comprise entre 0,002 et
0,5%, de préférence entre 0,01 et 0,2% en poids.

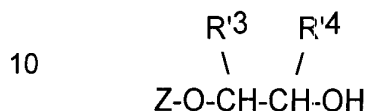
25 La présente invention a permis de mettre en évidence de façon
surprenante que le tensioactif non ionique terpène polyalcoylé b) non
seulement présente un effet anti mousse/démoussant performant dans la
composition de traitement, mais encore que ce tensio-actif, par un effet de
synergie inattendu, accroît de façon sensible l'action anticorrosion du dérivé
30 organique thiourée a).

Les composés de formule (I) peuvent être préparés en faisant réagir :

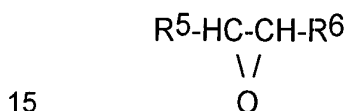
pour l'obtention de composés (Ia), un réactif de formule (IVa)



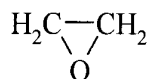
ou pour l'obtention de composé (Ib), un réactif de formule (IVb)



avec, dans un premier temps, un réactif de formule (Vop)



puis, dans un second temps, avec un réactif de formule (Voe)



Les radicaux Z, R³, R⁴, R⁵ et R⁶ sont tels que définis auparavant à la formule (I).

20 La réaction peut de plus être mise en œuvre en présence d'un catalyseur.

Parmi les catalyseurs convenables, on peut citer les bases fortes comme les hydroxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium quaternaires de type N(R)₄⁺, dans laquelle R, identiques ou non, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence le méthyle, l'éthyle. Les hydroxydes de sodium, potassium, de tétraméthylammonium conviennent à la réalisation de
25 cette réaction.

On peut de même utiliser des catalyseurs choisis parmi les alcoxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme par exemple le méthylate, l'éthylate, le tertiobutylate de sodium ou de potassium. Il est à noter que l'on aussi peut
30 mettre en œuvre, à titre de catalyseur, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, de préférence les amines aliphatiques, ces amines pouvant comporter d'autres fonctions comme notamment des fonctions éther. A titre d'exemple de catalyseur de ce type, on peut citer la N,N-diméthyllaurylamine.

Dans le cas d'un catalyseur basique, la quantité est plus particulièrement
35 comprise entre 0,5 et 40 mg rapportée au poids de produit final.

Il est envisageable de mettre en œuvre cette réaction en présence d'un acide de Lewis, comme BF₃ (gazeux ou en solution dans un éther), SnCl₄, SbCl₅.

La quantité de catalyseur acide varie plus particulièrement entre 0,1 et 10 mmoles par mole de réactif (IVa) ou (IVb).

La mise en contact est effectuée à une température suffisante pour permettre l'accomplissement de la réaction. A titre indicatif, la température est supérieure à 100°C, plus particulièrement comprise entre 120 et 250°C, et de préférence comprise entre 150 et 200°C.

Avantageusement, la réaction est réalisée sous une atmosphère inerte dans les conditions de la réaction, comme l'azote, ou un gaz rare comme l'argon ou encore le monoxyde de carbone. L'azote est préféré.

La réaction peut se dérouler sous pression atmosphérique, sous pression réduite ou en légère suppression. Habituellement, on préfère travailler sous une pression comprise entre 1 et 4 bars.

La préparation des réactifs (IVa) et (IVb) a été décrite dans la demande WO 96/01245, à laquelle on pourra se référer.

Les quantités des composés (Vop) et (Voe) sont calculées en fonction des caractéristiques de la formule (I), plus particulièrement des valeurs souhaitées de n et p.

Ces deux composés sont introduits successivement, de manière à obtenir un composé de formule (I) séquencé.

A l'issue de la réaction, on neutralise de préférence le mélange réactionnel, afin d'obtenir un pH compris entre 5 et 8, de préférence 6 et 7.

La neutralisation est faite au moyen d'acide acétique, ou d'hydroxyde, de carbonate ou de bicarbonate de sodium, selon la nature du catalyseur mis en jeu dans la réaction.

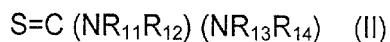
A l'issue de cette réaction, le composé (I) est tel que le radical R⁷ est l'hydrogène.

Il est tout à fait possible de mettre en œuvre une étape de fonctionnalisation dudit radical, c'est-à-dire une étape visant à transformer l'hydrogène terminal en l'un des autres radicaux R⁷, tels que définis auparavant. Ainsi, on peut mettre en œuvre une opération d'éthérisation ou d'estérification de l'atome d'hydrogène terminal ; cette étape est bien connue en elle-même ; elle est de préférence réalisée après la neutralisation.

Ainsi, peut être réalisée la préparation d'alkyléthers (R⁷ = radical hydrocarboné), selon le mode opératoire décrit dans US 2,913,416.

De plus amples détails concernant ces modes de fonctionnalisation sont décrits dans la publication WO 96/01245.

Le dérivé organique thiourée a) répond de préférence à la formule général (II) :



dans laquelle $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou
5 cyclique, en C₁-C₂₂, de préférence en C₁-C₆, sous réserve que $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ ne peuvent simultanément représenter un atome d'hydrogène.

Les dérivés organiques thiourée préférés sont en particulier le 1,3-dibutyl thiourée commercialisé par Rhodia sous la dénomination commerciale Stannine 5525®, le 1,3 diéthyl thiourée, le 1,3-propyl thiourée, le 1,3-dicyclohexyl thiourée,
10 et le cyclohexyl-2 thiourée. Dans le cadre de la présente invention, La Stannine 5525® de Rhodia (dibutyl thio-urée) est particulièrement recommandée.

La concentration en dérivé organique thiourée a) dans la composition est généralement comprise entre 0,01 et 2%, de préférence entre 0,02 et 0,1% en poids.

15

L'acide c) permettant de porter le pH de la composition à une valeur classiquement comprise entre 0,1 et 3, de préférence entre 0,5 et 2,5 est choisi de préférence parmi les acides minéraux forts, de préférence l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique. La concentration
20 en acide dans la composition est généralement comprise entre 0,1 et 30%, de préférence entre 5 et 20% en poids.

La composition selon l'invention peut comporter en outre :

d) un autre agent tensio-actif.

25 L'agent tensio-actif d) est avantageusement choisi parmi les di-N substitués polyalcoxy condensats d'amines tertiaires,
les di-N substitués polyalcoxy condensats d'amides,
les alkyl éther sulfates,
les condensats d'éthylène oxyde et/ou propylène oxyde de nonyl phénol,
30 les tensioactifs ampholytiques, et
les éthanolamines.

La présente invention vise également un procédé de traitement de surfaces métalliques caractérisé en ce que l'on met en contact les dites surfaces avec une composition de traitement telle que définie ci-dessus. Ce procédé peut comporter une étape postérieure d'un autre traitement tel que par exemple une galvanisation.

Selon un mode particulier de mise en œuvre du procédé et en vue de nettoyer des circuits métalliques d'échangeurs de chaleur, on fait circuler dans lesdits circuits une composition nettoyante telle que définie ci-dessus à une vitesse d'au moins un mètre par seconde pendant un temps suffisant pour enlever le tartre et autres salissures, généralement entre 30 minutes et 3 heures, puis, si nécessaire, on neutralise l'acide en faisant circuler de l'eau ou de l'eau additionnée d'une base, généralement de la soude caustique.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

15

Exemple 1:

On prépare une composition témoin qui est une solution aqueuse à 10% en poids d' H_2SO_4 , ne comportant aucun autre additif

On prépare une composition 1 comportant :

20 une solution aqueuse à 10% en poids d' H_2SO_4 ,
0,1% en poids de dibutylthiourée commercialisée par la société Rhodia sous la dénomination commerciale Stannine 5525®

On prépare une composition 2 identique à la composition 1 sauf qu'elle comporte en outre 50 ppm d'un anti-mousse silicone commercialisé par la société Rhodia sous la dénomination commerciale Rhodorsil 414®.

25 On prépare une composition 3 identique à la composition 1 sauf qu'elle comporte en outre 0,02% en poids de tensioactif non ionique terpène polyalcoylé b) commercialisée par la société Rhodia sous la dénomination commerciale Rhodoline® HP.

30 On immerge dans chacune des compositions décrite ci-dessus et portée à 35 °C des tubes en acier d'environ 40mm de diamètre et de 3mm d'épaisseur coupés en deux dans le sens de la longueur et dont les sections ne sont pas protégées de la corrosion pendant des périodes déterminées d'immersion et on mesure

après chacune des périodes les pertes de poids des tubes en % de pertes en poids.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après :

5

Tableau 1

Pertes en % en poids						
Composition témoin	0,13	5	12	13	-	-
Composition 1	0,07	0,09	0,35	0,90	1,1	3
Composition 2	0,08	0,1	0,30	0,75	0,85	0,9
Composition 3	0,07	0,09	0,30	0,75	0,85	0,9
Période d'immersion (h)	0	50	100	150	200	250

10

Du tableau il ressort qu'une composition nettoyante contenant seulement le dérivé de thiourée provoque des pertes en % en poids trop importantes sachant que les pertes sont considérées comme tolérables quand elles ne dépassent pas 1% en poids.

15

Exemple 2 :

Mise en évidence de la synergie existant entre le dérivé de thiourée et le tensioactif non ionique terpène polyalcoylé.

On utilise les compositions 1, 2 et 3 de l'exemple 1 ci-dessus et on prépare la composition 4 identique à la composition 1 sauf que la teneur en Stannine 5525® est de 0,2% en poids.

20

On immerge dans chacune des compositions 1, 2, 3 et 4 décrite ci-dessus et portée à 35 °C des tubes en acier d'environ 40mm de diamètre et de 3mm d'épaisseur coupés en deux dans le sens de la longueur et dont les sections ne

12

sont pas protégées de la corrosion pendant 27 jours d'immersion et on mesure à la fin de ces 27 jours les pertes de poids des tubes en % de pertes en poids.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après :

5

Tableau 2

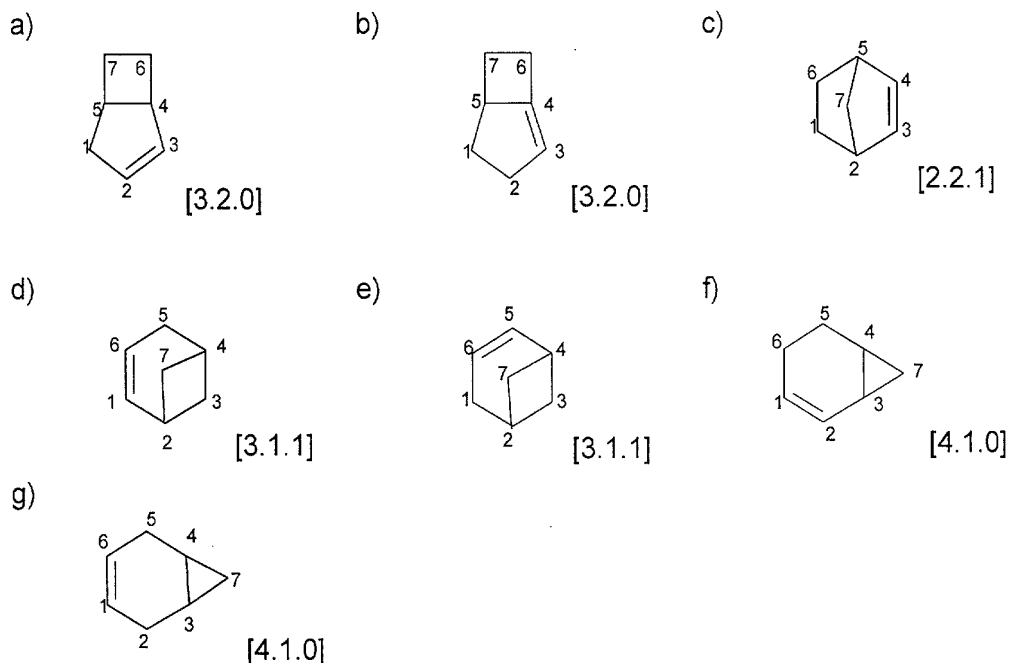
	% en poids de pertes après 27 jours
Composition 1	12
Composition 2	26
Composition 3	4
Composition 4	9

- 10 Du tableau 2 il ressort que l'association Stannine®/Rhodoline® présente par synergie une action anticorrosion plus forte que l'utilisation de Stannine® seule même utilisée à une dose 2 fois plus forte.

REVENDEICATIONS

1. Composition aqueuse de traitement inhibitrice de la corrosion et de
5 l'attaque acide sur des surfaces métalliques comportant :
- a) un dérivé organique thiourée, et
 - b) un tensioactif non ionique terpène polyalcoxylé.
2. Composition aqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce
10 qu'elle comporte en outre:
- c) un acide portant le pH de la composition à une valeur comprise entre 0,1 et 3.
3. Composition aqueuse selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en
ce qu'elle comporte en outre:
- 15 d) un autre agent tensio-actif.
4. Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que le pH de la composition à une valeur
comprise entre 0,5 et 2,5.
- 20
5. Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif non ionique terpène
polyalcoxylé b) répond à la formule (I) suivante:
- $$25 \quad Z-X-[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_n-[CH_2CH_2-O]_p-[CH(R^5)-CH(R^6)-O]_q-R^7 \quad (I)$$
- formule dans laquelle
- Z représente un radical bicyclo[a,b,c]heptényle ou bicyclo[a,b,c]heptyle, avec
- $$a+b+c = 5$$
- $$a = 2, 3 \text{ ou } 4,$$
- $$b = 2 \text{ ou } 1$$
- 30 $c = 0 \text{ ou } 1,$
- ledit radical étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle de C₁-C₆, et comprenant un squelette Z choisi parmi ceux indiqués ci-dessous, ou aux squelettes correspondants, dépourvus de double liaison :

14

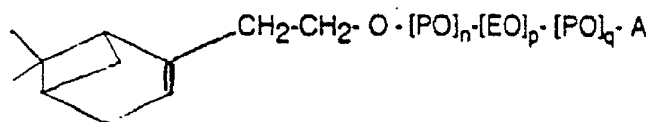


X représente $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)-\text{O}-$ ou $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{C}(\text{R}^4)-\text{O}-$ dans lesquelles :

- 5 R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1-C_{22} , de préférence en C_1-C_6 ;
- R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1-C_{22} , à la condition qu'au moins l'un des radicaux R^5 ou R^6 soit différent de l'hydrogène ;
- 10 R^7 représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, en C_1-C_{22} , éventuellement substitué (par exemple par un groupe OH);
- n , p , q et sont des nombre entiers ou non, supérieurs ou égaux à 0, $n+p+q > 1$, de préférence de 2 à 200, de préférence de 5 à 50.
- 15 De préférence, n , p et q sont choisis de sorte que:
- n est un nombre entier ou non, compris entre 2 et 10 inclus ;
 - p est un nombre entier ou non compris entre 3 et 20 inclus;
 - q est un nombre entier ou non compris entre 0 et 30 inclus.

15

6. Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif non ionique terpène polyalcoxylé b) répond à la formule (Ib) :



(Ib)

5 ou:

A = H, C₁-C₆ alkyle, un aryle tel que phényle, un atome d'halogène, un groupe -CH₂-CH(OH)R⁷, ou R⁷ représente a groupe alkyle linéaire ou ramifié C₁-C₂₂ ou un aryle radical, tel que phényle,

n est compris entre 2 et 4,

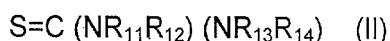
10 p est compris entre 3 et 20, et

q est compris entre 5 et 20.

7. Composition aqueuse selon la revendication 6, caractérisée en ce que dans la formule (Ib) A est un atome d'hydrogène.

15

8. Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé organique thiourée a) répond de préférence à la formule général (II) :



20 dans laquelle R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₂, de préférence en C₁-C₆, sous réserve que R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ ne peuvent simultanément représenter un atome d'hydrogène.

25 9. Composition aqueuse selon la revendication 8, caractérisée en ce que le dérivé organique thiourée a) est le 1,3-dibutyl thiourée commercialisé par Rhodia sous la dénomination commerciale Stannine 5525®, le 1,3 diéthyl thiourée, le 1,3-propyl thiourée, le 1,3-dicyclohexyl thiourée, ou le cyclohexyl-2 thiourée.

30

10. Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisée en ce que l'agent tensioactif d est choisi parmi les di-N substitués polyalcoxy condensats d'amines tertiaires,
les di-N substitués polyalcoxy condensats d'amides,
5 les alkyl éther sulfates,
les condensats d'éthylène oxyde et/ou propylène oxyde de nonyl phénol,
les tensioactifs ampholytiques, et
les éthanolamines.
- 10 11. Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en dérivé organique thiourée a) dans la composition est généralement comprise entre 0,01 et 2%, de préférence entre 0,02 et 0.1% en poids et la concentration en tensioactif non ionique terpène polyalcoxylé b) est donc généralement comprise entre 0,002 et
15 0,5%, de préférence entre 0,01 et 0,2% en poids.
12. Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisée en ce que l'acide c) est choisi parmi les acides minéraux forts, de préférence l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique et
20 l'acide nitrique.
13. Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, caractérisée en ce que la concentration en acide dans la composition est comprise entre 0,1 et 30%, de préférence entre 5 et 20% en poids.
25
14. Procédé de traitement de surfaces métalliques, caractérisé en ce que l'on met en contact les dites surfaces avec une composition de traitement telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- 30 15. Procédé pour nettoyer des circuits métalliques d'échangeurs de chaleur, caractérisé en ce qu'on fait circuler dans lesdits circuits une composition nettoyante telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, à une

17

vitesse d'au moins un mètre par seconde pendant un temps suffisant pour enlever le tartre et autres salissures.

5 16 . Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le temps de nettoyage est compris entre 30 minutes et 3 heures.

10 17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce qu'après l'étape de nettoyage, on neutralise l'acide en faisant circuler de l'eau ou de l'eau additionnée d'une base, de préférence de la soude caustique.

18. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de traitement postérieure de galvanisation.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 709042
FR 0801949

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 2 797 643 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 23 février 2001 (2001-02-23) * page 1, ligne 5 - page 6, ligne 18 * * page 7, ligne 33 - page 8, ligne 5 * * page 8, ligne 12-38 * * page 9, ligne 33-36 * * exemples 1-4 * * revendications 1-11 * -----	1-10, 12-18	C09K13/06 C23F11/04 C23G1/06
Y	FR 2 757 508 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 26 juin 1998 (1998-06-26) * page 1, ligne 3 - page 8, ligne 7 * * page 8, ligne 24 - page 9, ligne 2 * * exemples 1-3 * * figures 1/3,2/3 * * revendications 1-13 * -----	1,3,5-7, 10,14-18	
Y	FR 1 362 161 A (ARMOUR & CO) 11 septembre 1964 (1964-09-11) * le document en entier * -----	1-10, 12-18	
Y	FR 1 291 340 A (UNION CHIMIQUE BELGE SA) 20 avril 1962 (1962-04-20) * le document en entier * -----	1-10, 12-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C23G C11D C23F C02F F28G C25F
Y	FR 1 424 950 A (ICI LTD) 14 janvier 1966 (1966-01-14) * le document en entier * -----	1-10, 12-18	
Y	US 3 188 292 A (EUGENE PIROTTE) 8 juin 1965 (1965-06-08) * le document en entier * -----	1-10, 12-18	
Y	US 3 362 912 A (MILTON CHADWICK ERIC ET AL) 9 janvier 1968 (1968-01-09) * le document en entier * -----	1-10, 12-18	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 novembre 2008		Handrea-Haller, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 709042
FR 0801949

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 3 312 625 A (PETERSON JOSEPH C) 4 avril 1967 (1967-04-04) * le document en entier * -----	1-10, 12-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	DE 23 52 630 A1 (UNIVERSAL OIL PROD CO) 24 avril 1975 (1975-04-24) * le document en entier * -----	1-10, 12-18	
A	EP 1 724 375 A (BJ SERVICES CO [US]) 22 novembre 2006 (2006-11-22) * page 2, alinéas 1,9,10 * * page 3, alinéas 11,13-17,19,21-26 * * page 4, alinéas 27,28,30,35 * * page 5 - page 10; exemples 2,31,32,56,57,76,77; tableau I * * page 11 - page 12; exemples 103-108; tableau IV * * revendications 1-4,6-9 * -----	1-18	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 novembre 2008		Handrea-Haller, M	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0801949 FA 709042**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-11-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2797643	A	23-02-2001	AT 263826 T	15-04-2004
			AU 759508 B2	17-04-2003
			AU 7013500 A	13-03-2001
			BR 0013362 A	30-04-2002
			CA 2382093 A1	22-02-2001
			CN 1376193 A	23-10-2002
			DE 60009721 D1	13-05-2004
			DE 60009721 T2	31-03-2005
			DK 1206512 T3	07-06-2004
			EP 1206512 A1	22-05-2002
			ES 2214310 T3	16-09-2004
			WO 0112765 A1	22-02-2001
			JP 3983543 B2	26-09-2007
			JP 2003507531 T	25-02-2003
			MX PA02001589 A	02-07-2002

FR 2757508	A	26-06-1998	AT 208361 T	15-11-2001
			AU 714075 B2	16-12-1999
			AU 5668098 A	17-07-1998
			BR 9714169 A	29-02-2000
			CA 2275363 A1	02-07-1998
			CN 1245481 A	23-02-2000
			DE 69708150 D1	13-12-2001
			DE 69708150 T2	20-06-2002
			DK 950043 T3	04-03-2002
			EP 0950043 A1	20-10-1999
			ES 2164378 T3	16-02-2002
			WO 9828249 A1	02-07-1998
			JP 2000507605 T	20-06-2000
			JP 3450861 B2	29-09-2003
			KR 20000057694 A	25-09-2000
PT 950043 T	29-04-2002			

FR 1362161	A	11-09-1964	DE 1521655 B	14-09-1972
			GB 984329 A	24-02-1965
			US 3294695 A	27-12-1966

FR 1291340	A	20-04-1962	AUCUN	

FR 1424950	A	14-01-1966	AUCUN	

US 3188292	A	08-06-1965	CH 393872 A	15-06-1965
			DE 1281777 B	31-10-1968
			GB 923865 A	18-04-1963
			LU 40163 A1	19-07-1961

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0801949 FA 709042**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-11-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3362912	A	09-01-1968	BE 659755 A 17-08-1965 DE 1546141 A1 06-11-1969 GB 1021003 A 23-02-1966 NL 6501690 A 19-08-1965
US 3312625	A	04-04-1967	AUCUN
DE 2352630	A1	24-04-1975	AUCUN
EP 1724375	A	22-11-2006	CA 2544986 A1 17-11-2006 US 2006264335 A1 23-11-2006