

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 996 769 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

05.03.2003 Bulletin 2003/10

(21) Numéro de dépôt: **98933689.6**

(22) Date de dépôt: **23.06.1998**

(51) Int Cl.7: **C23F 11/16**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR98/01317

(87) Numéro de publication internationale:
WO 99/001590 (14.01.1999 Gazette 1999/02)

(54) **COMPOSITION POUR LA PROTECTION TEMPORAIRE CONTRE LA CORROSION DE PIECES
METALLIQUES, SES PROCEDES DE PREPARATION ET D'APPLICATION ET PIECES
METALLIQUES OBTENUES A PARTIR DE CETTE COMPOSITION**

ZUSAMMENSETZUNG ZUM TEMPORÄREN KORROSIONSSCHUTZ VON METALLISCHEN
OBERFLÄCHEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG, VERWENDUNG UND DAMIT
HERGESTELLTE METALLTEILE

COMPOSTION FOR TEMPORARILY PROTECTING METAL PARTS AGAINST CORROSION,
PREPARATION AND APPLICATION METHODS AND METAL PARTS OBTAINED FROM SAID
COMPOSTION

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorité: **01.07.1997 FR 9708288**

(43) Date de publication de la demande:
03.05.2000 Bulletin 2000/18

(73) Titulaire: **SOLLAC**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **SCHERER, Lothaire**
F-13270 Fos-sur-Mer (FR)
• **KEFFERSTEIN, Ronald**
F-13730 Saint-Victoret (FR)
• **ANTOINE, Philippe**
F-13250 Saint-Chamas (FR)

(74) Mandataire: **Bernasconi, Jean Raymond et al**
c/o Cabinet Lavoix,
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 126 030 EP-A- 0 129 506
EP-A- 0 161 222 EP-A- 0 192 132
EP-A- 0 577 486 WO-A-91/05033
DE-A- 3 341 633 FR-A- 2 325 730
GB-A- 1 028 924 US-A- 2 218 557
US-A- 3 597 152

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no.**
365 (C-460), 27 novembre 1987 & JP 62 136580 A
(SANSHIN KAGAKU KOGYO KK), 19 juin 1987

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).

EP 0 996 769 B1

Description

[0001] La présente invention a pour objet une composition utile pour protéger temporairement de la corrosion des pièces métalliques, un procédé de préparation de ladite composition et les pièces métalliques revêtues d'un film sec dérivant de celle-ci

[0002] Le problème de la protection temporaire des surfaces métalliques et plus particulièrement des tôles métalliques contre la corrosion atmosphérique est une préoccupation constante des industriels. De multiples possibilités existent donc déjà pour conférer à la surface de la tôle un mode de protection temporaire par des films gras, notamment à base d'huiles de protection traditionnelles.

[0003] Cependant, l'augmentation des critères d'exigences des utilisateurs a conduit les sidérurgistes à proposer des solutions de plus en plus élaborées et tenant compte de facteurs très divers (aspect, aptitude au traitement de surface, propreté des locaux, sécurité, toxicologie...). Ces impératifs ont ainsi en partie été satisfaits par la mise au point d'un revêtement non gras et de son mode d'application dont les vertus confèrent à la tôle ainsi traitée des propriétés de protection temporaire contre la corrosion de l'ordre de deux mois (FR 92 08 037)

[0004] Toutefois, il demeure une demande de la part des utilisateurs, de revêtements présentant une tenue à la corrosion encore plus performante, sans préjudice bien entendu, des propriétés d'emploi ultérieures et en particulier dotés d'une tenue à la corrosion prolongée avec de préférence une résistance à la corrosion supérieure à trois mois

[0005] La présente invention a précisément pour objet de proposer un nouveau revêtement conforme à ces exigences

[0006] Une première approche consiste à incorporer dans les revêtements à base de formulations d'huiles de protection temporaire, un ou plusieurs inhibiteurs de corrosion.

[0007] Classiquement, les inhibiteurs de corrosion, présents dans les huiles de protection sont choisis parmi

- des composés aminés de type alcoolamines,
- des dérivés de sulfonates comme leurs sels de baryum ou de sodium ou des alkylbenzènes sulfonates et
- des acides de type linoléique...

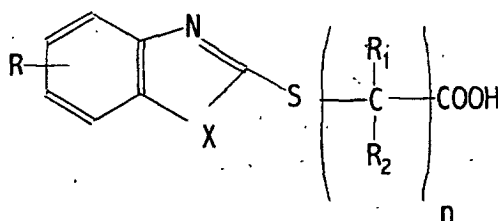
[0008] Malheureusement, le gain de résistance à la corrosion, obtenu avec ces inhibiteurs classiques, n'est pas satisfaisant.

[0009] En conséquence, il demeure à ce jour, un besoin d'un mode de protection temporaire pour pièces métalliques possédant une amélioration significative en termes de résistance à la corrosion (supérieure à trois mois), un aspect sec, une aptitude au traitement de surface avec ou sans préparation et en outre, conforme aux règles de toxicologie (absence de baryum, de sels de métaux lourds...)

[0010] C'est ainsi que la demanderesse a mis en évidence que l'incorporation au sein de l'émulsion d'huile dans l'eau, d'un thioéther hétérocyclique d'acides carboxyliques saturés, à titre d'inhibiteur de corrosion, permettrait de répondre précisément et de manière satisfaisante à l'ensemble de ces exigences.

[0011] EP 129506 propose l'utilisation de thioéther hétérocyclique d'acides carboxyliques apparentés à ceux de l'invention, à titre d'inhibiteur de corrosion. Toutefois, ces composés sont introduits directement au sein de la phase huileuse des émulsions correspondantes.

[0012] Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à une composition utile pour conférer une protection temporaire contre la corrosion à des surfaces métalliques comprenant une émulsion d'huile dans l'eau contenant dans sa phase aqueuse au moins un composé de formule générale I



dans laquelle les groupements R, R₁ et R₂ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁ à C₂₀, un groupement halogénoalkyle en C₁ ou C₂₀ avec l'halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, un groupement cycloalkyle en C₃ à C₆, une fonction carboxylique ou un groupement carboxyalkyle en C₂ à C₆,

n est un entier variant de 1 à 3 et
X représente un atome de soufre ou d'oxygène,
sous la forme d'un de ses sels hydrosolubles,

caractérisée en ce que ladite émulsion est obtenue par émulsification d'une phase aqueuse, dans laquelle a été incorporé au préalable ledit composé de formule générale I, avec une phase huileuse.

[0013] De préférence, il s'agit d'un composé de formule générale I dans laquelle R représente un atome d'hydrogène et X un atome de soufre.

[0014] De manière inattendue, l'adjonction à une émulsion d'huile dans l'eau, d'un inhibiteur de corrosion conforme à la présente invention, confère au revêtement correspondant, une résistance à la corrosion très significativement prolongée dans le temps. Cette amélioration est en fait largement supérieure à celle équivalente à la superposition des effets respectifs de l'émulsion et dudit inhibiteur, en termes de résistance à la corrosion. Elle est avantageusement le reflet d'une synergie entre les deux composants.

[0015] L'originalité de la composition revendiquée repose sur l'incorporation d'un composé de formule générale I au niveau de la phase aqueuse et non de la phase lipidique de l'émulsion, mise en oeuvre dans la composition revendiquée. De nature non hydrosoluble, ce composé est donc présent dans la composition sous une forme neutralisée en vu de lui conférer une hydrosolubilité satisfaisante.

[0016] Cette neutralisation du ou des composés de formule I, mis en oeuvre selon l'invention, peut être réalisée de manière classique par l'homme de l'art. Elle peut par exemple être obtenue à partir d'ammoniaque, de morpholine, d'éthanolamine, d'éthanol ou de potasse. Selon le réactif mis en oeuvre, il pourra être, le cas échéant nécessaire d'ajuster le pH de la composition finale, à une valeur compatible avec l'application préconisée c'est-à-dire à une valeur comprise entre 8,2 et 9,5 et de préférence entre 8,5 et 9 Ceci peut être aisément réalisé en ajustant le pH de l'émulsion finale par un ajout supplémentaire de neutralisant comme l'éthanolamine par exemple

[0017] L'inhibiteur de corrosion de formule générale I est de préférence présent dans la composition revendiquée à raison de 1 à 10 g/l et de préférence de 1 à 3,5 g/l.

[0018] A titre de composés de formule générale I préférés, on citera tout particulièrement les sels hydrosolubles des acides benzothiazolylthiosuccinique, α -(benzothiazolylthio)stéarique, α -(benzooxazolylthio)laurique, α -(benzothiazolylthio)caproïque et α -(benzothiazolylthio)caprylique.

[0019] Plus préférentiellement, il s'agit d'une forme hydrosoluble de l'acide benzothiazolylthiosuccinique (ABTS) et plus précisément de son sel d'ammonium ou d'éthanolamine.

[0020] En ce qui concerne l'émulsion, elle peut être définie comme comprenant en dispersion dans l'eau, 3 à 13 % en volume d'une phase huileuse comprenant de 75 à 90 % en volume d'au moins une huile et de 5 à 10 % en volume d'au moins un agent tensioactif Le cas échéant, un inhibiteur de corrosion annexe peut être présent à raison de 5 à 15 % en volume, dans la phase huileuse.

[0021] De préférence, l'émulsion comprend, en dispersion dans la phase aqueuse, entre environ 3 et 8 % et de préférence environ 6 % en volume d'une huile.

[0022] L'huile contenue dans la phase huileuse de l'émulsion peut être constituée d'une huile minérale, végétale ou animale.

[0023] Avantageusement, il s'agit d'une huile minérale et de préférence d'une huile de type paraffinique, naphénique ou un mélange de celles-ci.

[0024] A titre d'huile minérale, préférentiellement mise en oeuvre selon la présente invention, on citera tout particulièrement l'huile soluble AQUASAFE 21® de CASTROL.

[0025] On préfère utiliser comme agent tensioactif de la phase huileuse un tensioactif de type polyoxyéthylène.

[0026] On utilise avantageusement comme inhibiteur de corrosion de la phase huileuse, un acide carboxylique, un alkyl-sulfonate de baryum ou de sodium ou un sel d'amine et d'acide gras.

[0027] Selon un mode préféré de l'invention, la composition revendiquée comprend à titre d'inhibiteur de corrosion un sel hydrosoluble de l'acide benzothiazolylthiosuccinique (ABTS), présent, à une concentration comprise entre 1 et 3,5 g/l et de préférence de l'ordre de 2,5g/l, dans la phase aqueuse d'une émulsion à 6 % en huile soluble qui est de préférence l'huile AQUASAFE 21® de CASTROL. De préférence, il s'agit du sel d'ammonium de l'acide benzothiazolylthiosuccinique présent à une concentration de l'ordre de 2,5 g/l.

[0028] La présente invention se rapporte également à un procédé de préparation de ladite composition.

[0029] Plus particulièrement, ce procédé est caractérisé en ce que le ou les composés de formule générale I sont incorporés sous la forme d'une solution aqueuse au niveau de la phase aqueuse de l'émulsion, préalablement à son émulsification avec la phase huileuse.

[0030] De manière inattendue, la demanderesse a en effet noté que le mode d'incorporation, du composé de formule générale I à l'émulsion, avait une incidence significative sur l'activité anticorrosion de la composition correspondante C'est ainsi qu'il s'avère particulièrement avantageux d'introduire ce composé de formule générale I sous la forme d'une solution aqueuse à l'émulsion. Il demeure ainsi dispersé au niveau de la phase aqueuse de l'émulsion. Il a en effet été

observé que l'ajout de ce composé directement au sein de la phase huileuse de ladite émulsion affectait de manière significative le comportement anticorrosion de la composition résultante. Cet effet est plus précisément démontré en exemples 7 et 9 ci-après

[0031] La présente invention a également pour objet un procédé de protection temporaire contre la corrosion de pièces métalliques

[0032] Plus particulièrement, ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- appliquer sur une partie au moins de ladite pièce métallique une composition selon l'invention, et
- sécher ladite pièce métallique revêtue jusqu'à obtention d'un film sec

[0033] Selon un mode privilégié de l'invention, la composition selon l'invention est appliquée à la surface de la pièce métallique de manière à saturer ses sites d'absorption en composés de formule générale I et qu'à l'issue du chauffage de ladite composition, afin d'en obtenir un film, on ne retrouve pas de composé de formule générale I présent dans l'épaisseur du film appliqué.

[0034] Les performances du film de revêtement s'avèrent en effet nettement améliorées si l'application de la composition revendiquée sur la plaque métallique à traiter est effectuée de manière à saturer ses sites d'adsorption en un composé de formule générale I et à prévenir l'accumulation de ce même composé de formule générale I au niveau de l'épaisseur du film.

[0035] Il est donc souhaitable d'adapter son mode d'application de manière à optimiser cette saturation des sites d'adsorption de la surface traitée, et à minimiser en revanche la concentration en composés de formule générale I dans l'épaisseur du film d'émulsion après séchage. Les paramètres à considérer, pour cet ajustement de la concentration de la composition revendiquée à la surface de la plaque traitée sont l'épaisseur du film souhaitée, la concentration de cette composition, en phase huileuse et en composé de formule générale I. Il est à la portée de l'homme de l'art de procéder à cet ajustement par des opérations de routine prenant en compte de ces différents paramètres.

[0036] L'ajustement de la concentration optimale en inhibiteur de formule générale I à la surface de la pièce métallique à traiter peut par exemple être apprécié et effectué de la manière suivante, après avoir appliqué et séché à la surface de la pièce une composition selon l'invention, de concentration déterminée en inhibiteur(s) de corrosion de formule générale I. On procède à une lixiviation de la pièce à l'acétone, au trempé ou par aspersion. Puis, on mesure le niveau de saturation des sites d'adsorption à la surface de la pièce métallique traitée en effectuant un spectre infrarouge de la pièce lixiviée, en utilisant la technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) sous incidence rasante à 80°. Le fait qu'un film interfacial riche en inhibiteurs de formule générale I, subsiste ou non à l'issue de cette lixiviation, de même que l'épaisseur résiduelle de ce film, sont déjà des indices quant au degré d'adsorption dudit inhibiteur. Par comparaison avec des spectres infrarouge effectués sur d'autres pièces traitées avec des compositions présentant des concentrations différentes en inhibiteur et lixiviées de la même façon, on peut ensuite déterminer si les sites d'adsorption de la surface métallique sont saturés ou non, c'est-à-dire si la concentration en inhibiteur est suffisante dans la composition pour obtenir un traitement efficace.

[0037] On vérifie ensuite que l'on n'a pas appliqué sur la pièce une composition tellement concentrée en inhibiteur qu'on aurait dépassé la saturation des sites d'adsorption, au point que l'on retrouverait une partie significative de l'inhibiteur de la composition, dans l'épaisseur du film sec appliqué sur la surface métallique. A cet effet, on analyse, par exemple par spectroscopie infrarouge également, la teneur en inhibiteur dans le lixiviat. Par comparaison avec des spectres infrarouge effectués sur des lixiviats provenant d'autres pièces traitées avec des compositions présentant des concentrations différentes en inhibiteur et lixiviées de la même façon, on peut alors déterminer si la concentration en inhibiteur dans la composition est trop élevée pour obtenir un traitement efficace.

[0038] On aboutit ainsi à l'ajustement de la concentration en inhibiteur dans la composition.

[0039] La composition aqueuse selon l'invention peut être bien entendu déposée sous forme d'un film, à la surface des pièces métalliques à protéger, par tout moyen conventionnel approprié de type dispositif de revêtement au rouleau ou analogue ou encore par pulvérisation. La pièce ainsi traitée, subit ensuite un séchage afin d'obtenir un film sec, conforme à l'invention

[0040] Ce chauffage peut être, par exemple, réalisé en portant la pièce traitée à une température comprise entre 50 et 100°C pendant un temps variant entre environ 20 secondes à 10 minutes.

[0041] La présente invention a également pour objet une pièce métallique revêtue d'un film sec de protection temporaire contre la corrosion obtenu à partir de la composition revendiquée et/ou conformément aux procédés revendiqués

[0042] De préférence la densité surfacique de film sec à la surface de la pièce varie entre 0,3 et 2 g/m³ et plus préférentiellement est de l'ordre de 0,5 g/m²

[0043] Au sens de l'invention, on entend par "pièces métalliques". des plaques d'épaisseurs moyennes laminées à chaud, des tôles minces laminées à chaud, des tôles d'acier laminées à froid ainsi que divers genres de plaques et tôles d'acier notamment d'acier nu.

[0044] Comme énoncé précédemment, les pièces métalliques revêtues d'un film sec de protection de composition telle que définie selon l'invention, s'avèrent résistantes à la corrosion et manifestent une bonne aptitude à l'emboutissage et au collage. Qui plus est, les films secs obtenus selon le procédé revendiqué, manifestent de bonnes propriétés d'adhérence à l'égard de substrats de natures diverses, à la surface desquels ils sont susceptibles d'être appliqués à leur surface.

[0045] Par ailleurs, les revêtements dérivant des compositions revendiquées possèdent des performances tribologiques satisfaisantes et donc avantageuses au niveau de l'emboutissage. C'est ainsi que leur caractérisation en termes de frottement montre qu'ils présentent un coefficient de frottement réduit comparativement aux revêtements classiques.

[0046] Les compositions selon l'invention peuvent en outre être appliquées efficacement sur des plaques métalliques déjà revêtues d'un film sec, et s'avèrent donc particulièrement avantageuses pour traiter des spires et rives extérieures de bobine déjà revêtues d'un revêtement non gras ou pour protéger des pièces métalliques décapées.

[0047] D'autres avantages de la composition revendiquée apparaîtront à la lecture des exemples présentés ci-après à titre non limitatif de la présente invention.

Figures

[0048]

- figure 1 Caractérisation de la concentration optimale en inhibiteur de formule générale I.
- figure 2 Caractérisation en impédance de films selon l'invention et de films témoins,
- figure 3 Caractérisation en frottement d'un film selon l'invention et de films témoins,
- figure 4 Caractérisation du pouvoir d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion de formule générale I, à la surface d'une pièce métallique.
- figures 5 et 6 Caractérisation du pouvoir d'adsorption de différents inhibiteurs dont l'ABTS.

I - MATERIEL ET METHODE

A) Matériel

A 1- Inhibiteurs de corrosion testés

[0049]

1) L'acide benzothiazolylthiosuccinique conforme à l'invention, commercialisé par CIBA sous le nom d'IRGACOR 252.

La mise en solution de l'inhibiteur ABTS dans une émulsion huileuse se fait après neutralisation à l'ammoniaque ou à l'éthanolamine.

A titre d'exemple, pour neutraliser et donc solubiliser 1 g d'inhibiteur dans un litre d'eau, il faut au minimum

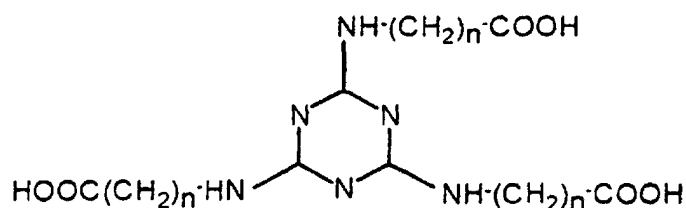
- 2 ml d'ammoniaque, ou
- 0,2 ml d'éthanolamine.

Ces quantités de neutralisant peuvent être ensuite augmentées (de quelques dixième de ml) afin d'obtenir un pH final (de l'émulsion) compris entre 8,2 et 9,5

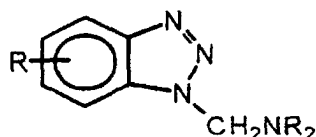
2) Irgacor L184, et Irgamet 42 de CIBA.

- L'Irgacor L 184

Il s'agit d'un sel d'amine et d'acide polycarboxylique, de formule générale comme suit :



Il est généralement utilisé avec l'Irgamet 42 également soluble dans l'eau et de formule générale comme suit



La proportion est de 1 volume d'Irgamet 42 pour 19 volumes d'Irgacor L184 (cf. compositions 4 et 5 du tableau I ci-après)

3) RC 305® commercialisé par CRODA.

Il s'agit d'un mélange aqueux d'alcoolamines de borates d'amines contenant 70 % d'eau.

4) PX 2881® commercialisé par ELF

Il est constitué d'un mélange aqueux d'heptanoate de sodium et d'acide heptanoïque avec du perborate.

5) SER AD FA 379 commercialisé par SERVIO groupe HULS

Il s'agit d'un mélange de plusieurs inhibiteurs, proposé comme additif de peinture Sa composition est la suivante

- 10-25 % de sels d'aminés tert. de l'acide (2-benzothiazolythio) succinique C₁₂-C₁₄
- + 10-25 % de sels de monoéthanolamines phosphatées tridécylalcool éthoxyle
- + 10-25 % de sels de zinc d'acides gras ramifiés (C₆-C₁₉)
- + < 2,5 % de sels de zinc d'aide naphénique
- + 10-25 % benzoate de morpholine

Ces inhibiteurs 1 à 5 sont employés pour additiver une émulsion composée d'une huile minérale soluble et d'eau.

A. 2 - Emulsion

[0050] L'huile minérale employée est l'huile soluble CASTROL AQUASAFE 21®

[0051] Elle est composée de 80 à 95 % d'une base minérale (naphénique et paraffinique). Des tensioactifs sont incorporés à ce produit afin de le rendre émulsionnable dans l'eau (tensioactif anionique, alkylsulfonates de sodium).

[0052] Cette huile soluble est diluée à 6 % dans de l'eau déminéralisée et le pH de l'émulsion ainsi obtenue est de 9.2

A. 3 - Formulations testées

[0053] Leurs compositions furent dans le tableau I ci-après

Tableau I

Composition	Concentration 1 typique (huile soluble)	Concentration 2 typique (inhibiteur (s))
-1- Emulsion CASTROL AQUASAFE 21 (huile soluble seule)	6% (60 g/l)	0

EP 0 996 769 B1

Tableau I (suite)

Composition	Concentration 1 typique (huile soluble)	Concentration 2 typique (inhibiteur (s))
-2- (ABTS) (inhibiteur seul)	0	solution aqueuse 30 g/l
-3- composition 1 + composition 2	6 % (60 g/l)	2,5 g/l
-4- IrgacorL184+ Irgamet 42	0	30 g/l (L 184) et 1,5 g/l (142)
-5- composition 1 + composition 4	6 % (60 g/l)	30 g/l (L 184) et 1.5 g/l (142)
-6- composition 1 + PX2881	6 % (60g/l)	15 ml/l
-7- composition 1 + PX2881	6 % (60g/l)	5 ml/l
-8- composition 1 + RC305	6 % (60 g/l)	15 ml/l
-9- composition 1 + RC305	6 % (60 g/l)	5 ml/l

B) Méthodes.

B 1- Mesure électrochimiques d'impédance - Résistance de transfert

[0054] Les performances des différentes compositions testées sont appréciées en les appliquant sur des éprouvettes d'acier décapé, polie au papier G600, dans des proportions telles que le grammage final déposé sur éprouvettes soit de l'ordre de 500 mg/m² (0.5 µm). L'éprouvette est ensuite immergée dans un électrolyte composé d'eau déminéralisée, de 1 % en poids de chlorure de sodium (NaCl) L'éprouvette d'acier est maintenue 30 mn dans l'électrolyte afin de stabiliser son potentiel électrochimique. Au bout de 30 mn, à l'aide d'un potentiostat, d'un analyseur de fréquence, d'une électrode de référence et d'une contre électrode on impose à l'éprouvette une perturbation sinusoïdale en potentiel (en mV) pour différentes fréquences décroissantes et on mesure "l'intensité réponse" (en µA/cm²)

[0055] On peut ainsi obtenir des impédances ($Z = U/I$) pour les différentes fréquences et tracer des diagrammes d'impédances. A partir de ces diagrammes on peut en déduire une résistance de transfert (ohm.cm²) qui peut être assimilée à une "résistance à la corrosion"

Paramètres expérimentaux

[0056]

- Electrode de référence électrode au calomel saturé
- Contre-électrode électrode en platine
- Electrode de travail éprouvette d'acier de 7 cm²
- Potentiostat potentiostat EGG 273®
- Analyseur de fréquence Schiumberger 1255®
- Perturbation sinusoïdale ± 5 mV d'amplitude
- Potentiel d'essai potentiel de corrosion
- Fréquences de 100 000 Hz à 0.2 Hz

B 2 - Validation par test "humidotherme FKW" (norme DIN 50017).

[0057] Pour se faire, des éprouvettes d'acier, revêtues par les différentes compositions à tester, sont suspendues dans une enceinte dont le cycle est le suivant

1 cycle = - 8 heures à 40°C et 100 % d'humidité

- 16 heures à 20°C et 75 % d'humidité

[0058] On note ainsi le nombre de cycles avant apparition de la corrosion L'épaisseur des films appliqués est de 0,5 g/m² en moyenne (0,5 µm) Sans indications contraires, la composition est toujours composée d'huile soluble Castrol AQUASAFE 21, dilué à 6% dans l'eau déminéralisée

B 3 - tests halle EB 1 et halle des finissages

[0059] Les éprouvettes sont exposées à l'atmosphère de 2 halles de stockage

- halle des finissages halle dont l'atmosphère est assez peu sévère (portes fermées).
- halle EB 1 halle très sévère car les éprouvettes sont exposées près des ouvertures de cette halle et sont donc soumises à une forte humidité par temps de pluie, aux gaz d'échappement des camions et aux poussières de l'aciérie

[0060] Dans les 2 cas, on note le nombre de jours avant l'apparition de la corrosion

EXEMPLE 1

Détermination de la concentration optimale en inhibiteur sur la tenue à la corrosion.

[0061] On introduit de l'inhibiteur ABTS, neutralisé à l'éthanolamine, à des concentrations variant entre 0,5 et 20 g/l dans la phase aqueuse, dans une composition selon l'invention comprenant une émulsion aqueuse à base de 6 % d'huile CASTROL AQUASAFE 21 Les résistances de corrosion des différentes compositions correspondantes sont déterminées par Humidotherme FKW selon le protocole décrit dans matériel et méthode Les résultats obtenus sont représentés sur le graphe de la figure 1

[0062] On observe une résistance optimale avec la composition comprenant 2.5 g/l d'inhibiteur ABTS sous forme neutralisée

EXEMPLE 2

Estimation de la résistance à la corrosion après exposition atmosphérique.

[0063] Cette estimation est réalisée avec une composition selon l'invention comprenant une concentration en ABTS égale à 2,5g/l (COMPOSITION 3) et au regard des compositions témoins 1, 2 et 4, identifiées plus précisément dans le chapitre Matériels et Méthodes.

[0064] Ces compositions subissent les tests halle EB et halle des finissages dont les protocoles sont explicités en Matériels et Méthodes.

[0065] Les résultats observés avec chacune des compositions sont présentes en tableau II ci-après

Tableau II

Composition	Nombre de jours avant apparition de la corrosion (halle EB1)	Nombre de jours avant apparition de la corrosion (halle des finissages)
1	15 à 25 jours	66 jours
2	2 à 6 jours	15 jours
3	30 à 65 jours	110 jours
4	3 jours	/

Tableau II (suite)

Composition	Nombre de jours avant apparition de la corrosion (halle EB1)	Nombre de jours avant apparition de la corrosion (halle des finissages)
5	10 à 20 jours	/

[0066] On note que seule la composition selon l'invention, c'est à dire la composition 3 comprenant un sel de l'ABTS dans une émulsion aqueuse, présente une résistance significativement prolongée dans le temps. Qui plus est, l'augmentation de la résistance observée est nettement supérieure à celle issue de la superposition des résistances induites respectivement par l'émulsion et par l'ABTS. considérés isolément. Avantagusement, on assiste à une synergie de leurs effets respectifs.

EXEMPLE 3

Estimation de la résistance selon un test transport

[0067] Ce test est également réalisé sur les compositions 1,2, 3 et 4, identifiées plus précisément dans le chapitre Matériels et Méthodes.

[0068] Ce test consiste à empiler des éprouvettes préalablement revêtues par les solutions à tester. Les piles sont maintenues serrées afin de simuler les spires jointives d'une bobine d'acier ou les feuilles empilées d'un paquet de tôles.

[0069] Le paquet d'éprouvettes empilées ("paquet serré") est ensuite introduit dans une enceinte climatique programmée pour effectuer une alternance de cycles de 32 h ("cycle transport").

[0070] Détail du cycle de transport (1 cycle = 32 heures)

- 10 h à 40°C et 95 % de RH
- 4 h à 20°C et 80 % de RH
- 10 h à -5°C et 0 % de RH
- 8 h à 30°C et 85 % de RH

[0071] Dans la configuration "cycle de transport", les essais sont réalisés sur paquets serrés dans les conditions suivantes :

- chaque cas de figure est représenté par 4 éprouvettes,

[0072] les observations s'effectuent tous les trois cycles. Les paquets sont ouverts et on observe l'état des interfaces.

[0073] Les résultats figurent dans le tableau III ci-après.

Tableau III

Compositions	Nombre de cycles avant apparition de la corrosion
1	< 6 cycles
2	< 6 cycles
3	> 19 cycles
4	< 6 cycles
5	< 6 cycles

[0074] Seule la pièce métallique revêtue d'une composition selon l'invention c'est-à-dire la composition 3 manifeste une résistance à la corrosion significativement améliorée. Cette augmentation traduit par ailleurs une synergie entre l'émulsion et le sel d'ABTS.

EXEMPLE 4

Validation pour essai humidotherme

[0075] Elle est effectuée selon le protocole décrit dans le chapitre Matériels et Méthodes, sur les compositions 1 à 9 définies dans ce même chapitre.

[0076] Hormis les compositions 2 et 4, à base d'une solution aqueuse contenant respectivement de l'ABTS et un mélange Irgacor L184/Irgamet 42, les compositions testées sont toujours composées d'huile soluble Castrol AQUA-SAFE 21, diluée à 6 % dans l'eau déminéralisée (composition 1) et additivée par différents inhibiteurs (compositions 3 et 5 à 9)

[0077] Les résultats présentés dans le tableau IV ci-après sont observés

Tableau IV

Compositions	Nombre de cycles avant apparition de la corrosion
1	12 cycles
2	1 cycles
3	> 22 cycles
4	1 cycle
5	< 12 cycles
6	12 cycles
7	8 cycles
8	12 cycles
9	15 cycles

[0078] Par cet essai, nous confirmons que les différents inhibiteurs témoins testés n'ont pas l'efficacité du produit ABTS et l'existence d'une synergie seulement entre un inhibiteur de formule générale I et d'une émulsion AQUASAFE 21

EXEMPLE 5

Estimation de la résistance à la corrosion à travers la résistance de transfert.

[0079] Cet essai a été réalisé en établissant les diagrammes d'impédances électrochimiques des compositions 1 et 3 identifiées dans le chapitre Matériels et Méthodes, testées, selon le protocole décrit dans ce même chapitre. Les résultats figurent dans le tableau V ci-après.

Tableau V

Compositions	Résistances de transfert en $k\Omega.cm^2$
1	10 à 20 $k\Omega.cm^2$
3	60 à 120 $k\Omega.cm^2$

EXEMPLE 6

Effet de la concentration en sel d'ABTS au niveau du film interfacial sur la résistance à la corrosion.

[0080] Selon le protocole décrit dans le chapitre Matériels et Méthodes, il a été établi des courbes d'impédances pour des pièces métalliques revêtues avec les compositions suivantes.

2) émulsion seule

3) émulsion + 5 % solution aqueuse d'ABTS sans séchage.

4) émulsion + 5 % solution aqueuse d'ABTS puis séchage à 60°C pour obtenir un film de 650 mg/m²

5) émulsion + 3,5 % solution aqueuse d'ABTS puis séchage à 60°C pour obtenir un film de 250 mg/m²

6) émulsion + 3,5 % solution aqueuse d'ABTS puis séchage à 60°C pour obtenir un film de 700 mg/m²

[0081] Dans les émulsions 3 à 6, l'ABTS est présent sous une forme neutralisée à l'ammoniaque. Le séchage des émulsions 4 à 6 conduit donc à une évaporation de l'ammoniac.

[0082] Les résultats sont présentés en figure 2 avec la partie réelle de l'impédance exprimée en abscisse et la partie imaginaire de l'impédance en ordonnée

[0083] De l'examen de ces courbes, il ressort qu'à épaisseur de film équivalente, on observe un meilleur comportement d'un film obtenu avec 3,5 % en ABTS (composition 4) que 5 % en ABTS (composition 6). Un excès d'ABTS au niveau du film résultant a donc un effet défavorable.

[0084] Par ailleurs, on peut noter que l'accomplissement d'une étape de séchage (composition 4) confère un comportement avantageux au film correspondant comparativement à un film n'ayant pas subi de séchage (composition 3) Cet effet est lié en fait à la mise en oeuvre d'ABTS neutralisé à l'ammoniaque

EXEMPLE 7:

Incidence du protocole de préparation sur l'efficacité d'une composition selon l'invention

[0085] Les performances d'une composition préparée selon le procédé de l'invention et d'une composition préparée par addition de l'ABTS dans l'huile soluble, préalablement à son émulsion, sont comparées en terme de résistance à la corrosion. Les résultats sont présentés dans le tableau VI ci-après.

Tableau VI

	test halle EBI	test humidothermes FKW	test transport	Résistances de transfert R_T $k \Omega cm^2$
Composition. 2,5 g/l d'ABTS dilué dans l'émulsion à 6 %	30 à 65 j	> 22 cycles	> 19 cycles	70
2,5 g/l d'ABTS dilué dans l'huile soluble avant émulsion Emulsion ensuite préparée	45 j maximum	20 cycles	15 cycles	20

[0086] Les résistances totales sont déterminées par impédance électrochimique. effectuée selon le protocole décrit dans le chapitre Matériel et Méthode précédent

[0087] De ces résultats il ressort que le mode d'adjonction de l'ABTS au sein de la composition selon l'invention, possède un effet non négligeable

[0088] A quantité égale, si on le solubilise dans l'huile soluble, avant mise en emulsion, les performances sont amoindries de manière significative en termes de résistance à la corrosion.

EXEMPLE 8

Caractérisation en frottement des compositions proposées.

[0089] Les essais de frottement monopasse sont réalisés en frottement plan-plan, à pression transversable variable de 200 à 2 000 daN avec des outils en acier rapide, d'une surface de 1 cm² La vitesse de déplacement est de 2 mm/s.

[0090] Les éprouvettes sont découpées dans des tôles à chaud décapées. nuance BS2, en épaisseur de 2 mm.

[0091] Les performances de deux compositions selon l'invention sont comparées à deux compositions témoins dont les comportements en tribologie figurent sur la figure 3.

EP 0 996 769 B1

- Composition A une huile de protection utilisée sur les tôles comme protection contre la corrosion (QUAKER 8021) déposée à raison de 2 g/m²
- Composition B l'huile soluble AQUASAFE 21 à 6 % dans l'eau, déposée à raison de 500 mg/m²
- Composition C Composition B additivée de l'inhibiteur organique ABTS sous forme de sel, (pH de la solution compris entre 7,2 et 8,5) déposée à raison de 500 mg/m²
- Composition D identique à la composition C, dont le pH est stabilisé entre 8,5 et 9 par l'ajout d'éthanolamine, déposée à raison de 500 mg/m²

[0092] Les courbes de frottement s'améliorent avec les compositions C et D Les résultats obtenus sont meilleurs qu'avec une huile de protection, possédant des propriétés d'emboutissage (composition A)

EXEMPLE 9

Caractérisation du pouvoir d'adsorption de l'inhibiteur ABTS

[0093] Selon une première méthode, on réalise des mesures de mouillabilité de deux compositions, une composition à base d'une émulsion AQUASAFE 21 (TEMOIN) et une composition à base d'une émulsion AQUASAFE 21 additivée par l'ABTS (ABTS) à une concentration de 2,5 g/l, sous la forme de son sel neutralisé et à pH de l'ordre de 8,5 à 9

[0094] L'essai consiste à déposer une goutte de chacune des émulsions sur une éprouvette d'acier et à suivre l'évolution de l'angle de contact de la goutte (suivi de l'étalement)

[0095] Le graphe représenté en figure 4 montre qu'une goutte d'émulsion AQUASAFE 21 additivée par l'ABTS (ABTS) s'étale beaucoup plus vite sur l'acier qu'une goutte d'émulsion AQUASAFE 21 classique (TEMOIN). Ces résultats montrent que l'ABTS assure le rôle d'un agent d'étalement. Il contribue à rendre un film plus homogène, plus couvrant.

[0096] Ce pouvoir d'adsorption est également apprécié par spectre Infra-Rouge selon le protocole suivant et avec les compositions définies ci-après dans le tableau VII

[0097] Dans tous les cas, les compositions testées comprennent une émulsion présentant une concentration en base huileuse d'AQUASAFE 21 de 5 %

Tableau VII

Composition	Concentration en ABTS	ABTS solubilisé dans:	pH des émulsions
A	0,25%	huile	9,7
B	0,125%	huile	10,1
C	0,25%	émulsion	9
D	0,75%	émulsion	8,9
E	3,75%	émulsion	10,2

[0098] Les émulsions A, B, C, D et E, sont appliquées sur des éprouvettes polies. Afin d'étudier l'interface film-acier, le spectre infrarouge est réalisé sur l'éprouvette après lixiviation à l'acétone (spectres IRFT rasants, 80° d'incidence). Il est ainsi observé que

- les films A et B sont totalement éliminés par la lixiviation On peut donc en déduire que l'inhibiteur est faiblement adsorbé dans le cas de ces compositions ,
- après lixiviation des films C, D et E, il subsiste un film interfacial dont l'épaisseur augmente avec la concentration initiale en inhibiteur De même la teneur en inhibiteur dans ces films interfaciaux résiduels (huile de base - inhibiteur) augmente avec la concentration finale

[0099] Cet essai confirme donc qu'il est préférable d'ajouter l'inhibiteur ABTS à l'émulsion SOLCLEAN et non dans l'huile de base avant émulsification (composition C par rapport à A). Ainsi, l'inhibiteur peut s'adsorber fortement sur l'acier et jouer son rôle de façon optimale. Ces spectres sont en parfaite cohérence avec les essais de corrosion.

[0100] De leur examen, il ressort également que les performances sont moins bonnes lorsque l'on retrouve de l'ABTS dans l'épaisseur du film d'huile séchée, c'est-à-dire dans les effluents de la lixiviation. C'est en particulier le cas de la composition E qui comprend 3,75 % d'ABTS.

EXEMPLE 10

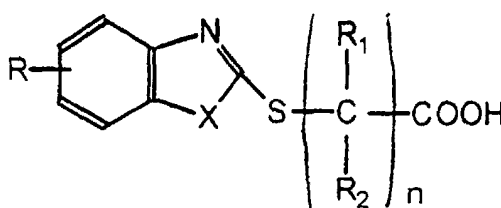
Comparaison du pouvoir d'adsorption ou de l'ABTS par rapport à d'autres inhibiteurs de corrosion hydrosolubles ou hydrosolubilisés.

[0101] L'effet de la concentration en ABTS neutralisé à l'éthanolamine en solution aqueuse, appliquée sur tôle nue, est comparé à celui des inhibiteurs, RC 305, PX 2881 et SER AD FA 379, identifiés dans le chapitre MATERIEL et METHODE. Cet effet est apprécié par mesures électrochimiques d'impédances selon le protocole décrit précédemment. Les différents inhibiteurs sont testés entre 0.5 et 20 g/l et les résistances de transfert ("résistance à la corrosion") obtenues sont représentées sur les graphes des figures 5 et 6. Il apparaît que seul l'inhibiteur ABTS présente un pic d'adsorption optimale à la surface de la tôle nue, avec celui-ci centré sur 2,5 g/l. Quant aux autres inhibiteurs testés ils révèlent une efficacité croissante avec la concentration mais toujours inférieure à celle de l'ABTS ($30\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$ à 2,5 g/l). En ce qui concerne l'inhibiteur SER AD FA 379, la teneur en ABTS dans cet inhibiteur est trop faible pour observer des résultats conformes à l'invention dans le domaine de concentration en inhibiteur considéré.

[0102] Ce comportement des inhibiteurs en solution aqueuse est en fait extrapolable à des solutions, contenant une phase huileuse, correspondantes selon l'invention.

Revendications

1. Composition utile pour conférer une protection temporaire contre la corrosion à des surfaces métalliques comprenant une émulsion d'huile dans l'eau **caractérisée en ce que** ladite émulsion comprend dans sa phase aqueuse au moins un composé de formule générale I



dans laquelle les groupements R, R₁ et R₂ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁ à C₂₀, un groupement halogénoalkyle en C₁ à C₂₀ avec l'halogène pouvant être le chlore, brome, iode ou fluor, un groupement cycloalkyle en C₃ à C₆ une fonction carboxylique ou un groupement carboxylalkyle en C₁ à C₆,

n est un entier variant de 1 à 3 et
X représente un atome de soufre ou d'oxygène,
sous la forme d'un de ses sels hydrosolubles.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le composé de formule générale I est de préférence choisi parmi les sels hydrosolubles des acides benzothiazolylthiosuccinique, α -(benzothiazolylthio)stéarique, α -(benzothiazolylthio)laurique, α -(benzothiazolylthio)caproïque et α -(benzothiazolylthio)caprylique.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le composé de formule générale I est un sel hydrosoluble de l'acide benzothiazolylthiosuccinique.
4. Composition selon la revendication 3 **caractérisée en ce qu'il** s'agit de préférence de son sel d'éthanolamine ou d'ammonium.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée en ce que** son pH est compris entre 8,2 et 9,5.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'émulsion comprend en dispersion dans l'eau 3 à 13 % d'une phase huileuse comprenant de 75 à 90 % en volume d'au moins une huile, de

5 à 10 % en volume d'au moins un agent tensioactif et le cas échéant de 5 à 15 % en volume d'un inhibiteur de corrosion.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'émulsion comprend en dispersion dans la phase aqueuse entre environ 3 et 8 % et de préférence environ 6 % en volume d'une huile.

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, **caractérisée en ce qu'il** s'agit d'une huile minérale et de préférence d'une huile de type paraffinique, naphthénique ou un mélange de celles-ci.

9. Composition selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisée en ce que** l'inhibiteur de corrosion de la phase huileuse est un acide carboxylique, un alkyl-sulfonate de baryum ou de sodium ou un sel d'amine et d'acide gras.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le composé de formule générale I est présent dans ladite composition à une concentration comprise entre 1 et 10 g/l d'émulsion

11. Composition selon la revendication 10 **caractérisée en ce qu'elle** comprend entre 1 à 3.5 g/l de composé de formule générale I

12. Composition selon l'une des revendications précédentes **caractérisée en ce qu'elle** comprend entre 1 et 3,5 g/l d'acide benzothiazolylthiosuccinique sous forme d'un sel hydrosoluble, dans la phase aqueuse d'une émulsion à 6 % en huile soluble

13. Composition selon la revendication 12 **caractérisée en ce qu'il** s'agit de benzothiazolylthiosuccinate d'ammonium, présent à une concentration de l'ordre de 2,5 g/l.

14. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 13 **caractérisé en ce que** le ou les composés de formules générales I sont incorporés sous forme d'une solution aqueuse au niveau de la phase aqueuse de l'émulsion préalablement à son émulsification avec la phase huileuse

15. Procédé de protection temporaire contre la corrosion d'une pièce métallique. **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

- appliquer sur une partie au moins de ladite pièce métallique une composition telle que définie selon les revendications 1 à 13 ou obtenue selon la revendication 14 et
- sécher ladite pièce métallique revêtue jusqu'à obtention d'un film sec

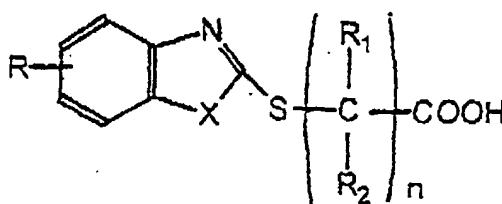
16. Procédé selon la revendication 15 **caractérisé en ce que** la composition est appliquée de manière à saturer les sites d'adsorption à la surface de la pièce métallique en un composé de formule générale I et qu'à l'issue du chauffage de ladite composition, afin d'en obtenir un film sec, on ne retrouve pas le composé de formule générale I présent dans l'épaisseur du film appliqué.

17. Pièce métallique revêtue d'un film sec de protection temporaire contre la corrosion obtenu selon le procédé de la revendication 15 ou 16, à partir d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13, ou obtenu selon la revendication 14

18. Pièce métallique selon la revendication 17 avec une densité surfacique de film sec comprise entre 0,3 et 2 g/m²

Patentansprüche

1. Zusammensetzung nützlich für einen vorübergehenden Schutz gegen die Korrosion von metallischen Oberflächen wobei die Zusammensetzung eine Ölemulsion in Wasser aufweist, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Emulsion in ihrer wässrigen Phase mindestens eine Verbindung mit der allgemeinen Formel I aufweist:



in der die Gruppen R, R₁ und R₂ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe in C₁ bis C₂₀, eine Halogeno-alkyl-Gruppe in C₁ bis C₂₀, darstellen, wobei das Halogen Chlor, Brom, Iod oder Fluor, eine Cyclo-alkyl-Gruppe in C₁ bis C₆, eine Carboxylfunktion oder eine Carboxyl - alkyl - gruppe in C₁ bis C₆ sein kann, und in der:

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 ist und

X ein Schwefel - oder Sauerstoffatom

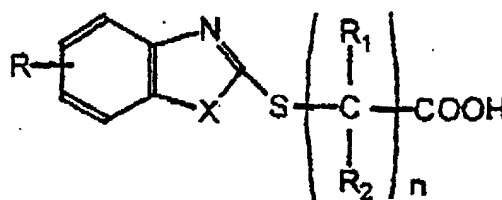
in der Form eines wasserlöslichen Salzes darstellt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindung mit der allgemeinen Formel I bevorzugt unter den wasserlöslichen Salzen der Benzothiazolylthio-succinsäure, der α -Benzathiazolyl-thio-stea-rinsäure, der α -Benzothiazolyl-thiolaursäure, der α -Benzothiazolyl-thio-kaprinsäure und der α -Benzothiazolyl-thiooctansäure ausgewählt wird.
3. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindung mit der allgemeinen Formel I ein wasserlösliches Salz der Benzothiazolyl-thio-succinsäure ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bevorzugt um ihr Äthanolaminsalz oder Ammoniumsalz handelt.
5. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** ihr pH - Wert zwischen 8,2 und 9,5 liegt.
6. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Emulsion als Dispersion in Wasser 3 bis 13% einer öligen Phase aufweist, die 75 bis 90 Vol% mindestens eines Öls, 5 bis 10Vol% mindestens eines Netzmittels und eventuell 5 bis 15Vol% eines Korrosionshemmers enthält.
7. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Emulsion als Dispersion in der wässrigen Phase zwischen ungefähr 3 und 8% und bevorzugt ungefähr 6 Vol% eines Öls aufweist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um ein Mineralöl und bevorzugt um ein Öl vom Typ Paraffin, Naphten oder deren Mischung handelt.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Korrosionshemmer der öligen Phase eine Carboxylsäure, ein Barium- oder ein Natrium-alkyl-sulfonat oder ein Aminsatz und eine Fettsäure ist.
10. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindung mit der allgemeinen Formel I in der besagten Zusammensetzung mit einer Konzentration zwischen 1 und 10g/l von der Emulsion vorliegt.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zwischen 1 und 3,5g/l von der Verbindung mit der allgemeinen Formel I aufweist.
12. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zwischen 1 und 3,5/l von der Benzothiazolyl-thio-succinsäure in Form eines wasserlöslichen Salzes in der wässrigen Phase einer Emulsion aus 6 % eines löslichen Öls aufweist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um Ammonium-benzothiazolylthio-succinat in einer Konzentration in der Größenordnung von 2,5g/l handelt.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindung bzw. die Verbindungen mit der allgemeinen Formel I in Form einer wässrigen Lösung in die wässrige Phase der Emulsion, vor deren Emulgierung mit der öligen Phase, eingemischt wird bzw. werden.
15. Verfahren zum vorübergehenden Schutz gegen die Korrosion eines Metallteils nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Schritte aufweist, die darin bestehen:
- auf mindestens einen Teil des besagten Metallteils eine Zusammensetzung aufzutragen, wie sie nach den Ansprüchen 1 bis 13 definiert oder nach dem Anspruch 14 erhalten worden ist, und
 - das besagte beschichtete Metallteil zu trocknen, bis ein trockener Film entstanden ist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zusammensetzung so aufgetragen wird, daß die Adsorptionsorte an der Oberfläche des Metallteils mit einer Verbindung der allgemeinen Formel I saturiert werden und daß man, nach dem Erhitzen der besagten Zusammensetzung, um einen trockenen Film zu erhalten, nicht mehr die in der Dicke des aufgetragenen Films vorliegende Verbindung der allgemeinen Formel I vorfindet.
17. Mit einem trockenen, nach dem Verfahren nach Anspruch 15 oder 16 aus einer nach einem der Ansprüche 1 bis 13 definierten oder nach Anspruch 14 erhaltenen Zusammensetzung erhaltenen Film zum vorübergehenden Schutz gegen die Korrosion beschichtetes Metallteil.
18. Metallteil nach Anspruch 17 mit einer Oberflächendichte des trockenen Films zwischen 0,3 und 2g/m².

Claims

1. Composition which may be used to impart temporary protection from corrosion to metal surfaces, comprising an oil-in-water emulsion, **characterised in that** the emulsion comprises in its aqueous phase at least one compound of general formula I



wherein the groups R, R₁ and R₂ independently of one another denote a hydrogen atom, a C₁ to C₂₀ alkyl group, a C₁ to C₂₀ haloalkyl group where the halogen may be chlorine, bromine, iodine or fluorine, a C₃ to C₆ cycloalkyl group, a carboxyl function or a C₁ to C₆ carboxyalkyl group,

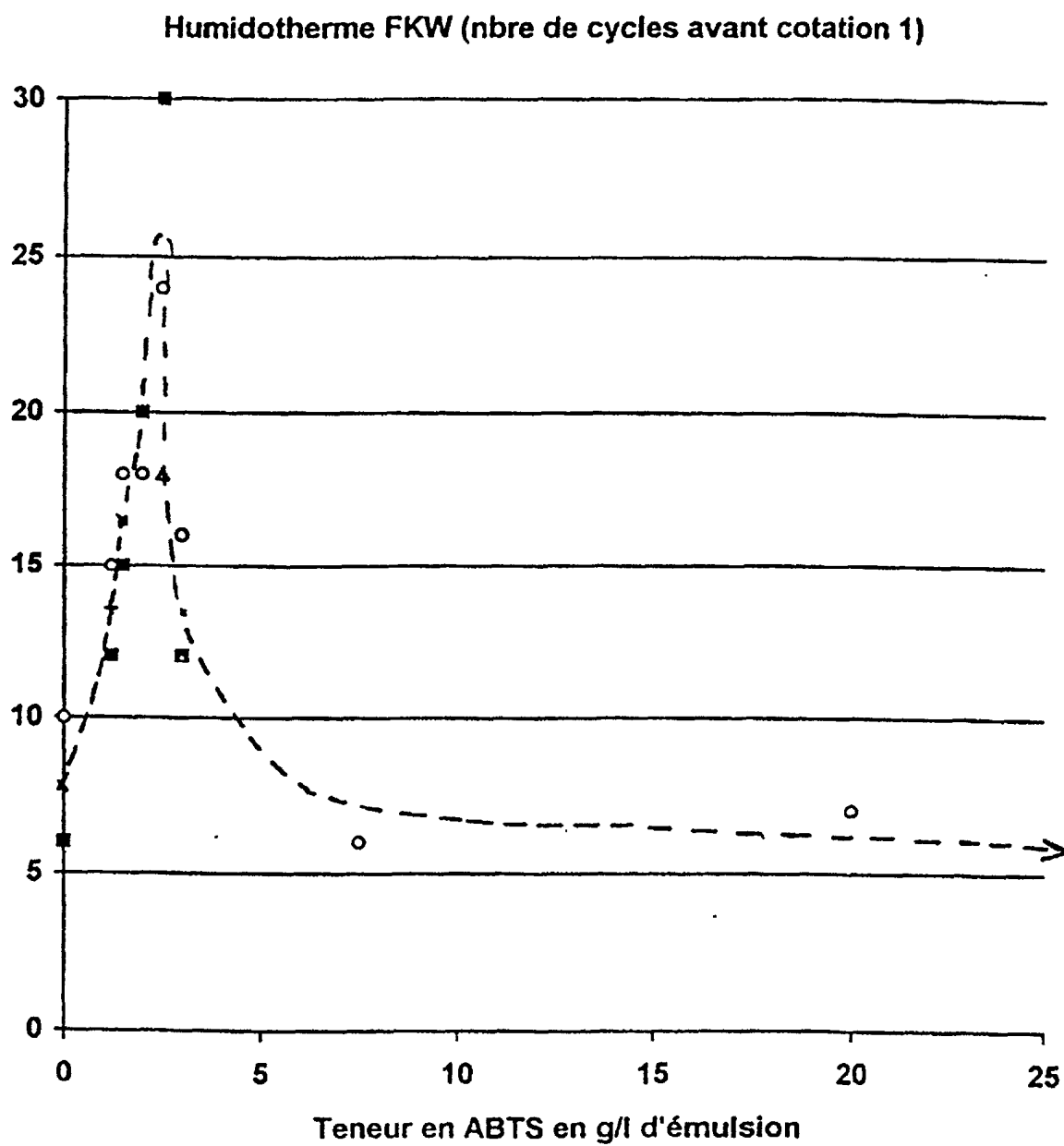
n is an integer varying from 1 to 3 and

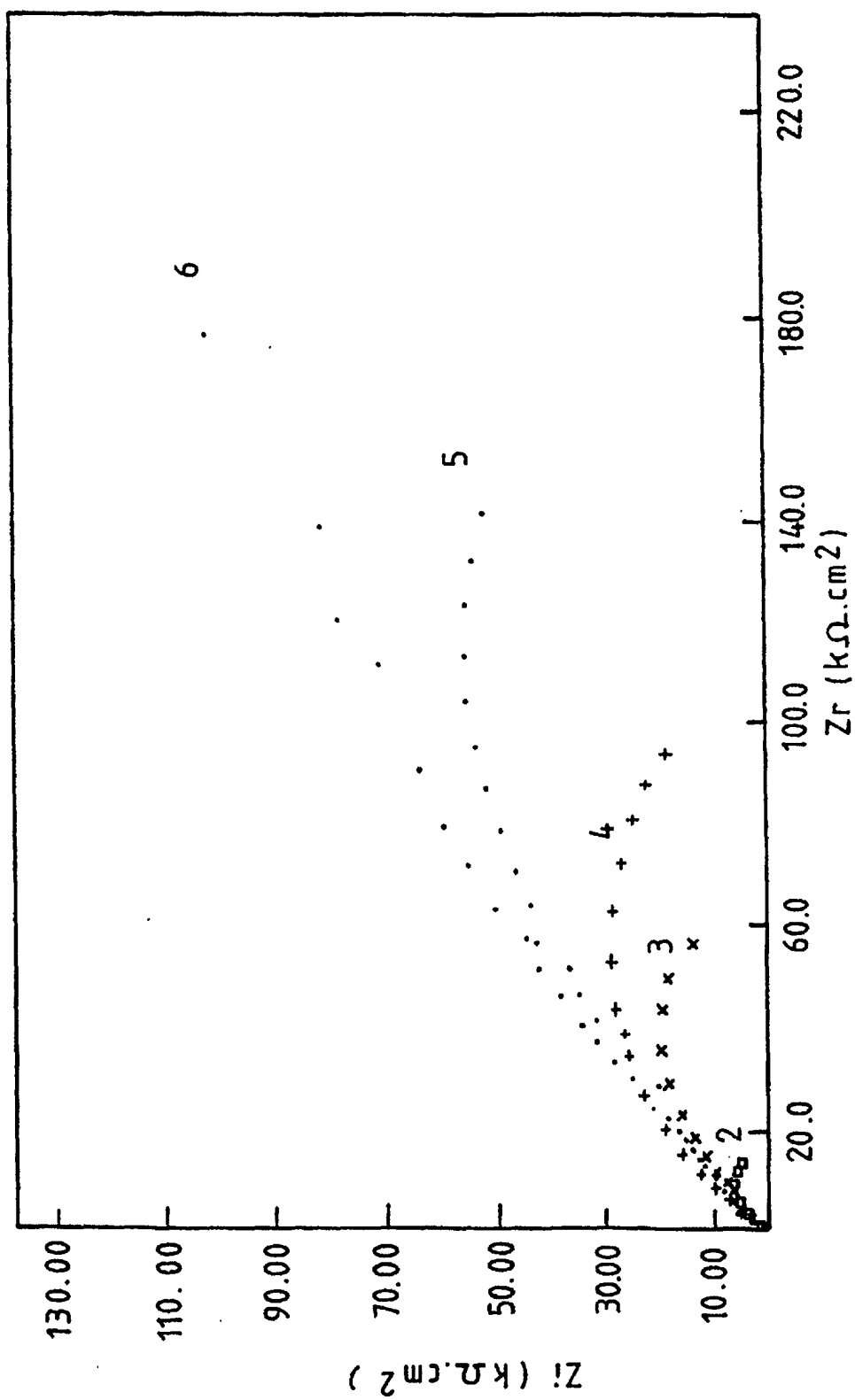
X denotes a sulphur or oxygen atom,

in the form of one of the water-soluble salts thereof.

2. Composition according to claim 1, **characterised in that** the compound of general formula I is preferably selected from among the water-soluble salts of benzothiazolylthiosuccinic acid, α-(benzothiazolylthio) stearic acid, α-(benzothiazolylthio)lauric acid, α-(benzothiazolylthio)caproic acid and α-(benzothiazolylthio)caprylic acid.
3. Composition according to one of the preceding claims, **characterised in that** the compound of general formula I is a water-soluble salt of benzothiazolylthiosuccinic acid.

4. Composition according to claim 3, **characterised in that** it is preferably the ethanolamine or ammonium salt thereof.
5. Composition according to one of the preceding claims, **characterised in that** its pH is between 8.2 and 9.5.
6. Composition according to one of the preceding claims, **characterised in that** the emulsion comprises, dispersed in water, 3 to 13% of an oily phase comprising 75 to 90% by volume of at least one oil, 5 to 10%; by volume of at least one surfactant and optionally 5 to 15% by volume of a corrosion inhibitor.
7. Composition according to one of the preceding claims, **characterised in that** the emulsion comprises, dispersed in the aqueous phase, between about 3 and 8%, preferably about 6% by volume of an oil.
8. Composition according to claim 6 or 7, **characterised in that** it is a mineral oil and preferably an oil of the paraffinic or naphthenic type or a mixture thereof.
9. Composition according to one of claims 6 to 8, **characterised in that** the corrosion inhibitor of the oily phase is a carboxylic acid, a barium or sodium alkyl sulphonate or a salt of amine and fatty acid.
10. Composition according to one of the preceding claims, **characterised in that** the compound of general formula I is present in the composition in a concentration of between 1 and 10 g/l of emulsion.
11. Composition according to claim 10, **characterised in that** it contains from 1 to 3.5 g/l of compound of general formula I.
12. Composition according to one of the preceding claims, **characterised in that** it contains between 1 and 3.5 g/l of benzothiazolythiosuccinic acid in the form of a water-soluble salt, in the aqueous phase of an emulsion containing 6% of soluble oil.
13. Composition according to claim 12, **characterised in that** it is ammonium benzothiazolythiosuccinate, present in a concentration of the order of 2.5 g/l.
14. Process for preparing a composition according to one of claims 1 to 13, **characterised in that** the compound or compounds of general formula I is or are incorporated in the form of an aqueous solution in the aqueous phase of the emulsion prior to its emulsification with the oily phase.
15. Process for temporarily protecting a metal part from corrosion, **characterised in that** it comprises the steps consisting of:
 - applying to at least part of said metal part a composition as defined in claims 1 to 13 or obtained according to claim 14 and
 - drying said coated metal part until a dry film is obtained.
16. Process according to claim 15, **characterised in that** the composition is applied so as to saturate the adsorption sites on the surface of the metal part with a compound of general formula I and at the end of the heating of said composition to obtain a dry film, the compound of general formula I is not found to be present in the thickness of the film applied.
17. Metal part coated with a dry film for temporary protection from corrosion, obtained according to the process of claim 15 or 16, from a composition as defined in one of claims 1 to 13, or obtained according to claim 14.
18. Metal-part according to claim 17 with a surface density of dry film of between 0.3 and 2 g/m².

FIG.1

FIG. 2

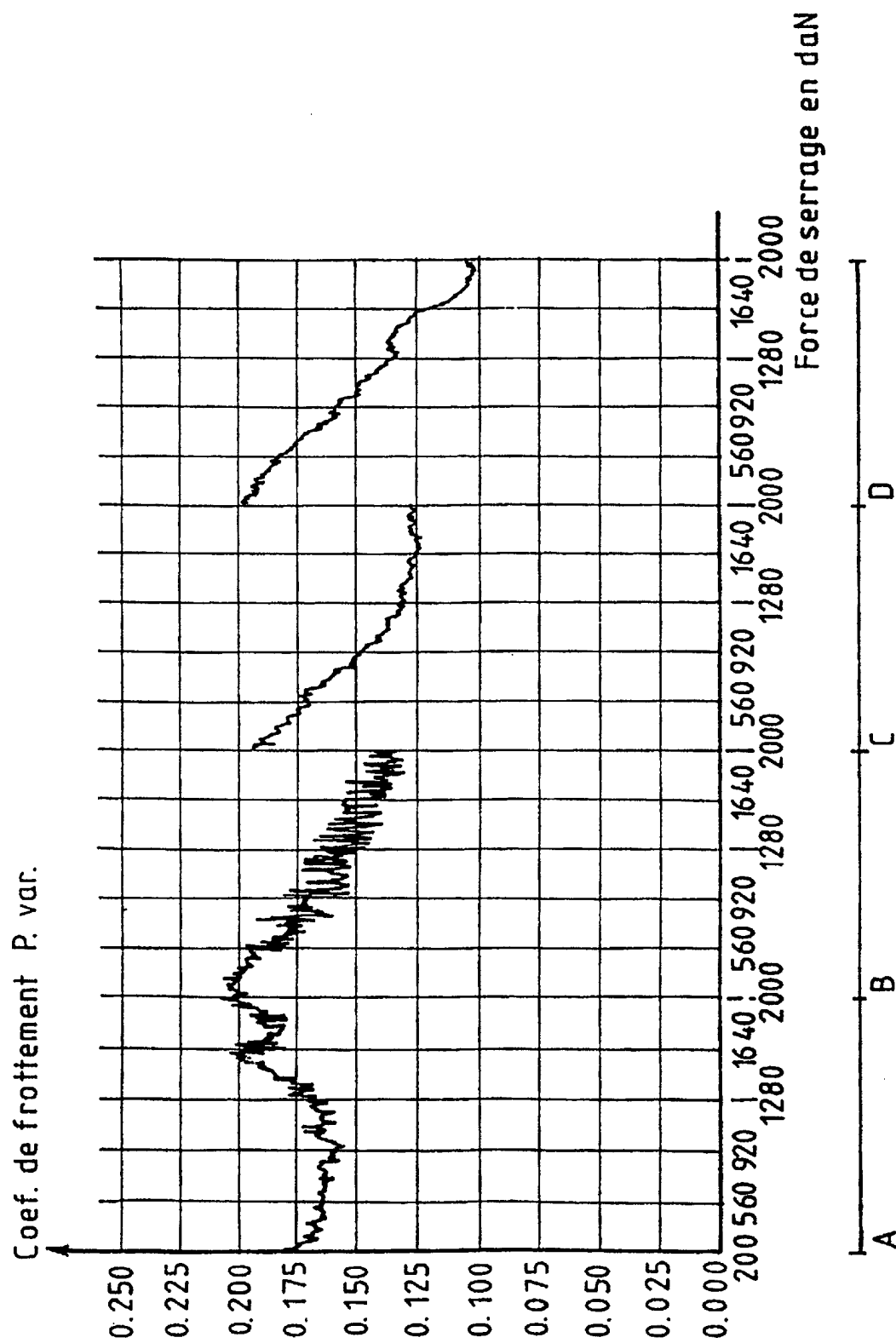
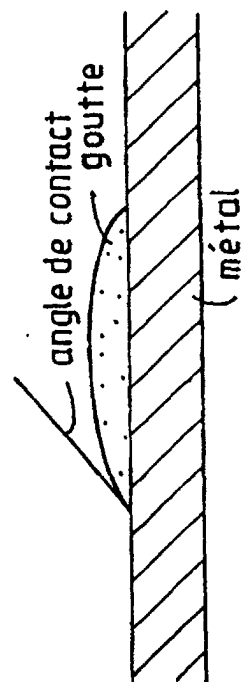
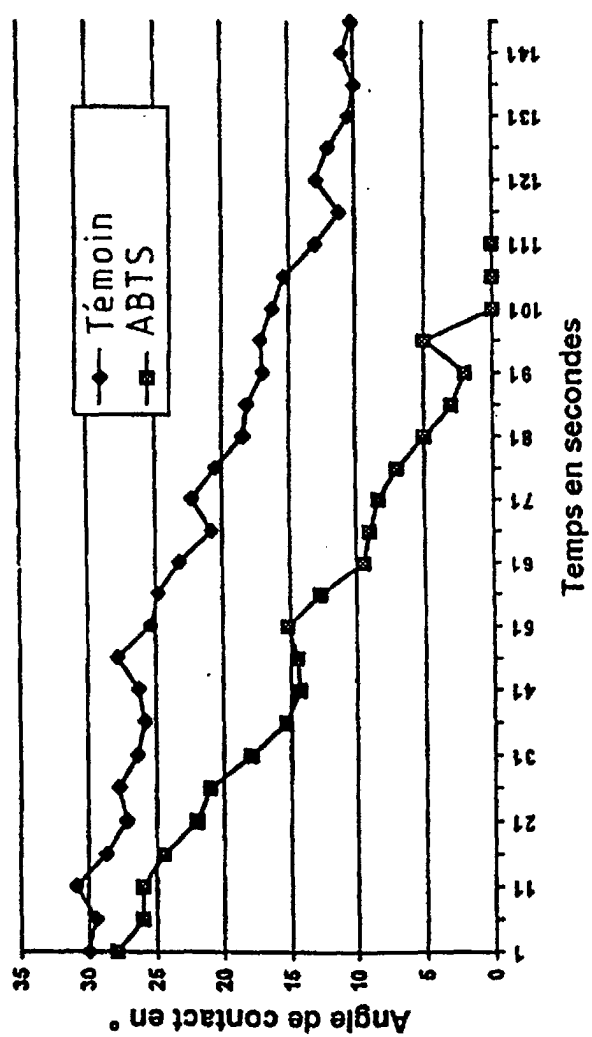
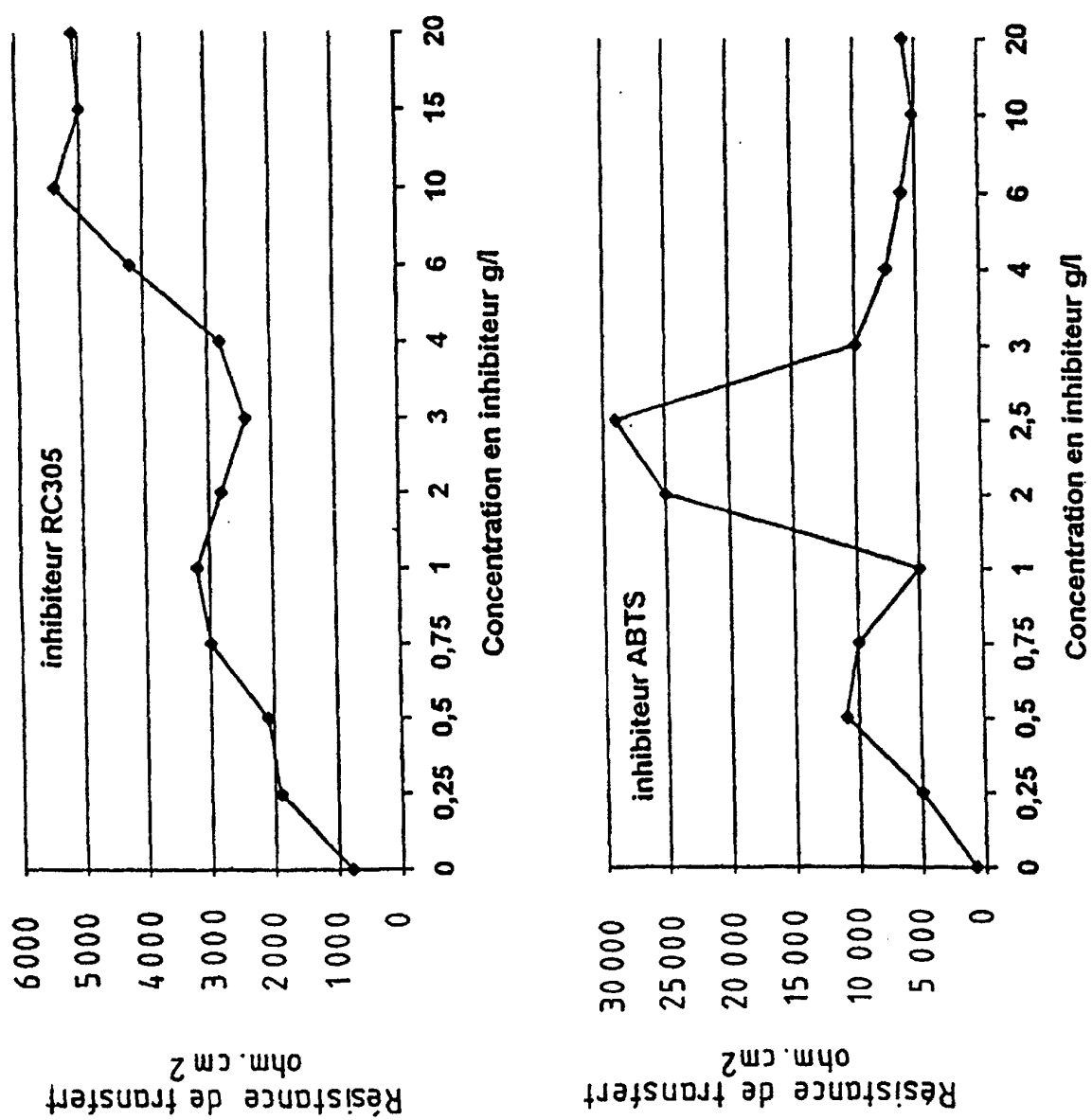


FIG. 3

FIG. 4



**FIG.5**

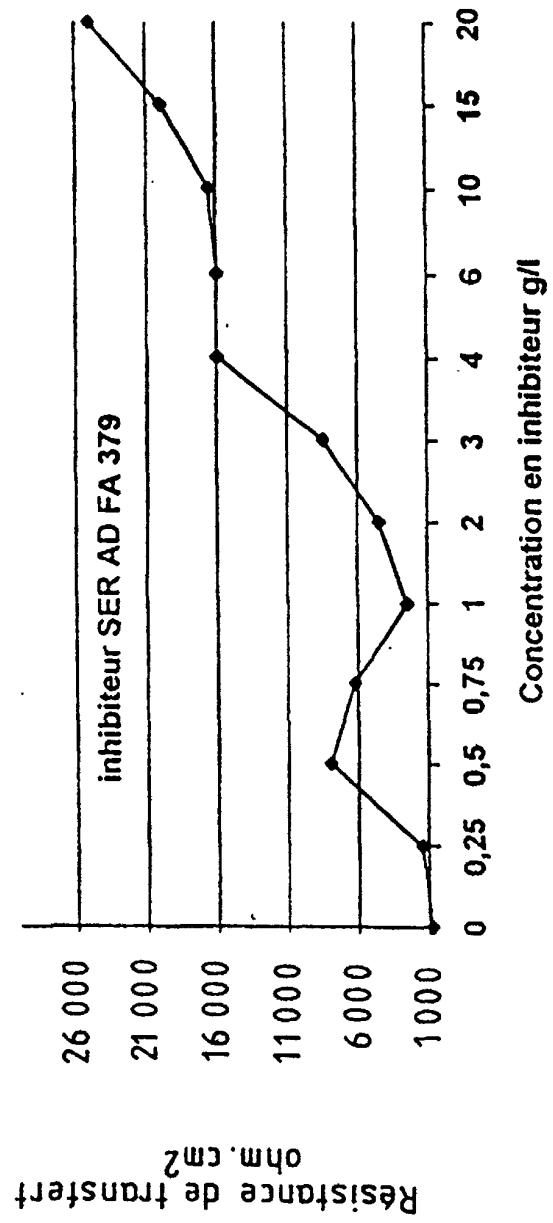
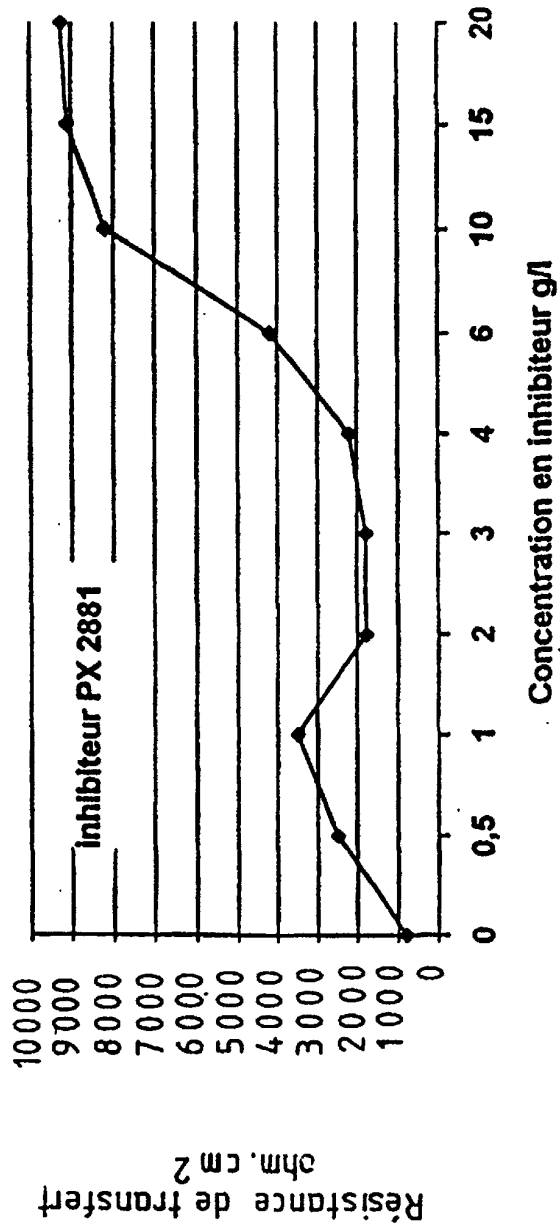


FIG.6