

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 09.04.98.

30 Priorité : 11.04.97 FR 09704494.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.10.98 Bulletin 98/42.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANONYME — FR et NIPPON SHOKUBAI CO LTD — JP.

72 Inventeur(s) : POU TONG EAK, BERNARD DANIEL, UENO TSUNEMASA et TOMITA TAKASHI.

73 Titulaire(s) :

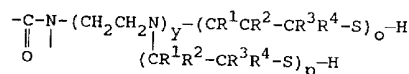
74 Mandataire(s) : CABINET CHAILLOT.

54 UTILISATION DE THIOLS CONTENANT DES GROUPES AMINO COMME INHIBITEURS DE LA CORROSION DES METAUX.

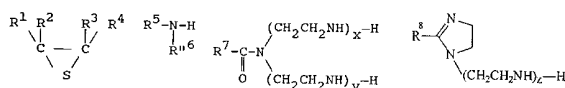
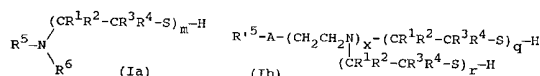
57 La présente invention porte sur l'utilisation d'un composé (Ia) ou (Ib) ou d'un produit d'addition d'au moins un composé (IV)

-H; m, n = entier de 1 à 10; R⁵ = alkyle ou alcényle en C₇-C₂₉; A représente un groupement (II) relié à R⁵ par -CO-, ou un groupement (III) relié à R⁵ par le carbone:

sur au moins un composé ayant au moins un groupe -NH₂ ou NH
choisi parmi les amines aliphatiques (V); les amidoamines (VI) et les imidazolines (VII), comme agent inhibiteur de la corrosion des métaux, en particulier de la corrosion carbonique et/ ou sulfhydrique des aciers au carbone dans les industries pétrolières.



x, y = 0 ou entier de 1 à 10, avec 1 ≤ x + y ≤ 10; q, r, o, p = un nombre moyen d'enchaînements -CR¹R²-CR³R⁴-S-, ce nombre pouvant être nul, les "r" pouvant être différents si x > 1 et les "p" pouvant être différents si y > 1, et "q + Σ r + o + Σ p" lorsque A est (II) ou "q + Σ r" lorsque A est (III) étant supérieur à 0 et pouvant aller jusqu'à 30; R⁶ = H ou alkyle ou alcényle; R⁷ et R⁸ ont chacun la même signification que R⁵; z = 0 ou entier de 1 à 10.



R¹, R², R³, R⁴ = H, alkyle en C₁-C₁₀ ou reste aromatique; R⁵ = alkyle ou alcényle en C₈-C₃₀; R = alkyle en C₁-C₃₀ ou alcényle en C₂-C₃₀, ou groupe - (CR¹R²-CR³R⁴-S)_n

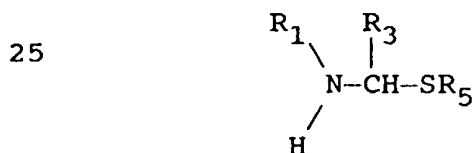


UTILISATION DE THIOLS CONTENANT DES GROUPES AMINO COMME INHIBITEURS DE LA CORROSION DES MÉTAUX

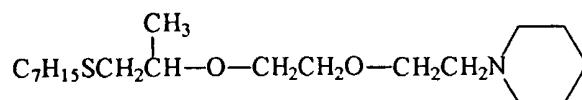
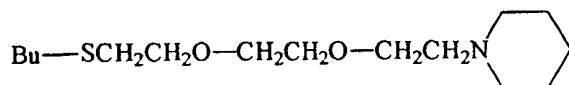
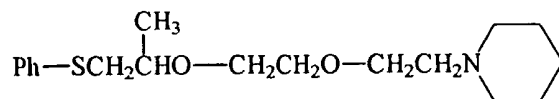
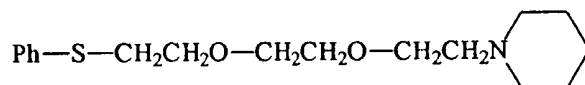
La présente invention concerne la protection des métaux contre la corrosion, en particulier contre la corrosion des installations pétrolières de production, de transport, de stockage et de raffinage, qui sont généralement en acier au carbone.

A l'heure actuelle, une telle protection est principalement assurée par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de composés organo-azotés, tels qu'amines, dérivés d'ammonium quaternaires, amidoamines et imidazolines, ou à base d'esters phosphoriques.

On sait par ailleurs que l'ajout de soufre élémentaire peut améliorer l'efficacité inhibitrice de corrosion de composés organo-azotés (DE-A-3 437 936). Egaleme nt, des mélanges de composés organo-soufrés et de composés organo-azotés ont été cités comme inhibiteurs de corrosion efficaces (US-A-5 368 774 ; US-A-4 295 979 ; US-A-4 446 056). De même, des composés contenant à la fois du soufre et de l'azote dans leur molécule ont été proposés en tant qu'inhibiteurs de corrosion : US-A-4 633 019 décrit ainsi, comme inhibiteurs de corrosion, les composés de formule :



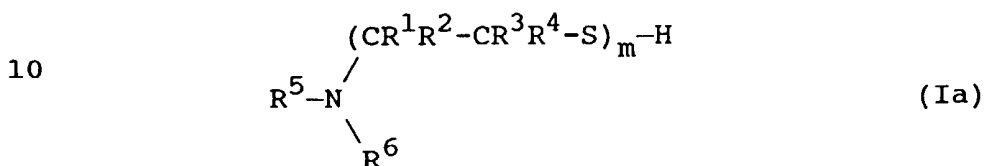
où R_1 est un groupe alkyle, cycloalkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_{18} ; R_3 est un groupe alkyle en C_1-C_4 ; et R_5 est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; et Movsum-Zadz, M.M. ; Mamedov F.N. ; Sultanova, N.R. ; Dzha farova N.V., dans Korroz. Zashch. Neftegazov. Prom-sti. (1980), (10), 8-10, décrivent les composés :



comme inhibiteurs de corrosion.

Il a maintenant été découvert une nouvelle famille de composés qui possèdent une efficacité inhibitrice de corrosion, en particulier de corrosion pétrolière, qui est
5 encore plus forte que les composés connus jusqu'à présent.

La présente invention a donc d'abord pour objet l'utilisation d'un mono- ou polythiol choisi parmi ceux de formule (Ia) :

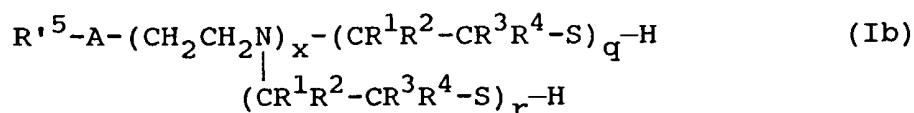


dans laquelle :

- 15 - $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ et R^4 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} ou un reste aromatique, les restes R^1 et R^3 (ou R^2 et R^4) pouvant être reliés entre eux pour former un cycle hydrocarboné avec les deux atomes de carbone qui les
20 portent ;

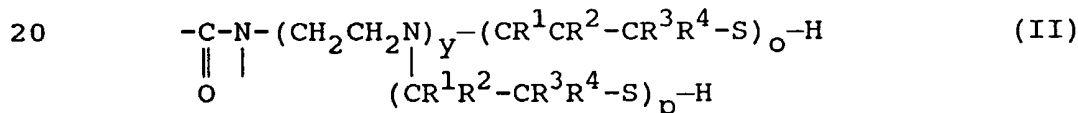
- R^5 représente un groupe alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C_8-C_{30} ; et
- R^6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en C_1-C_{30} , ou un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, en C_2-C_{30} , ou un groupe $-(CR^1R^2-CR^3R^4-S)_n-H$;
- 5 - m et n, identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 10, le nombre total m + n d'enchaînements $-CR^1R^2-CR^3R^4-S-$, identiques ou différents, pouvant aller jusqu'à 20, de préférence
- 10 jusqu'à 10 ;

et ceux de formule (Ib) :



15 dans laquelle :

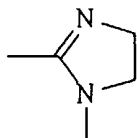
- R^1, R^2, R^3 et R^4 sont tels que définis ci-dessus ;
- R'^5 représente un reste alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C_7-C_{29} , notamment en C_7-C_{19} ;
- A représente un groupement (II) :



relié à R'^5 par $-CO-$;

ou un groupement (III) :

25



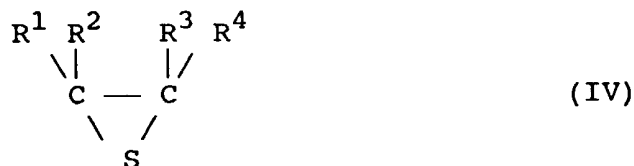
(III)

relié à R'^5 par le carbone ;

- x et y, identiques ou différents, représentent chacun 0 ou un entier de 1 à 10, avec la condition que $1 \leq x + y \leq 10$;
- 30 - q, r, o et p représentent chacun un nombre moyen d'enchaînements $-CR^1R^2-CR^3R^4-S-$, ledit nombre moyen

pouvant être nul et lesdits enchaînements pouvant être identiques ou différents, les "r" pouvant être différents si x est supérieur à 1 et les "p" pouvant être différents si y est supérieur à 1, et
 5 "q + $\sum r + o + \sum p$ " dans le cas où A est un groupement (II) ou "q + $\sum r$ " dans le cas où A est un groupement (III) étant supérieur à 0 et pouvant aller jusqu'à 30, étant notamment compris entre 0,5 et 10 ;

ou d'un produit d'addition d'au moins un composé de
 10 formule (IV) :



15

dans laquelle R^1, R^2, R^3, R^4 sont tels que définis ci-dessus,

sur au moins un composé ayant au moins un groupe $-NH_2$ ou

20 $\begin{array}{l} \backslash \\ NH, \text{ choisi parmi :} \\ / \end{array}$

(a) les amines aliphatiques de formule (V) :



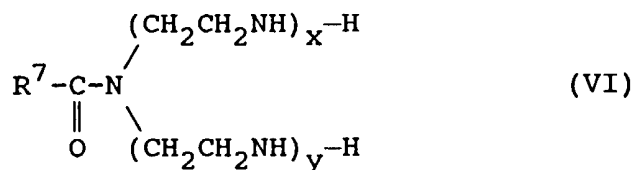
25

dans laquelle :

- R^5 est tel que défini ci-dessus ; et

- R^{n6} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{30} , ou un
 30 groupe alcényle, linéaire ou ramifié, en C_2-C_{30} ;

(b) les amidoamines de formule (VI) :

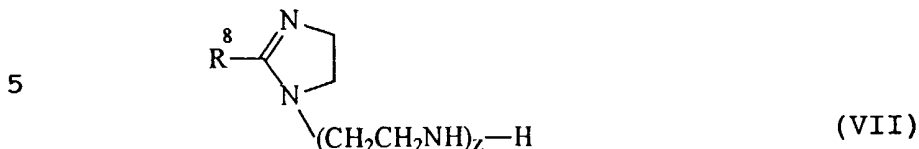


35

dans laquelle :

- R^7 a la même signification que R'^5 ;
- x et y sont tels que définis ci-dessus ; et

(c) les imidazolines de formule (VII) :



dans laquelle :

- R^8 a la même signification que R'^5 ; et
- z vaut 0 ou est un entier de 1 à 10 ;

10 comme agent inhibiteur de la corrosion de métaux, en particulier comme inhibiteur de la corrosion carbonique et/ou sulfhydrique des aciers au carbone dans les industries pétrolières.

L'inhibiteur de la corrosion des métaux conforme
15 à la présente invention est de préférence utilisé dans des conditions acides de pH de pas plus de 6.

En particulier, R^1 , R^2 , R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 ou un groupe phényle, R^1 et R^3 (ou R^2 et R^4)
20 pouvant être reliés entre eux pour former un enchaînement alkylène.

Dans la formule (Ia), R^5 peut notamment représenter le reste d'une amine grasse complexe primaire, tel qu'une chaîne coprah ou une chaîne oléique, R^6
25 représentant alors un groupe $-(CR^1R^2-CR^3R^4-S)_n-H$, le dithiol résultant se présentant alors sous la forme d'un mélange ; R^5 et R^6 peuvent également représenter simultanément des restes d'une amine grasse complexe secondaire (étant chacun par exemple une chaîne coprah), le monothiol résultant se
30 présentant alors sous la forme d'un mélange.

Dans la formule (Ib), R'^5 peut notamment

représenter le reste d'un amide d'acide gras complexe, le mono- ou polythiol résultant se présentant alors sous la forme d'un mélange.

Comme produit d'addition, on peut notamment citer
5 le produit d'addition d'au moins un composé de formule (IV) sur un mélange de composé (VI) et de composé (VII) consistant en un produit de la réaction de condensation par déshydratation d'un acide gras avec une polyamine avec formation d'amidoamine et cyclisation partielle de cette
10 dernière en imidazoline.

Le composé de formule (IV) est choisi notamment parmi le sulfure d'éthylène, le sulfure de propylène, le 1,2-diméthyl thiiranne, le 2,2-diméthyl thiiranne, le n-octyl thiiranne, le sulfure de cyclohexène, le sulfure de
15 styrène et le 1,2-diphényl thiiranne.

Les amines de formule (V) sont choisies par exemple parmi la décyl amine, l'undécyl amine, la lauryl amine, la myristyl amine, la cétyl amine, la stéaryl amine, les amines primaires dérivées d'un acide gras obtenu à
20 partir d'huile de coprah, les amines primaires dérivées d'acide oléique, les amines primaires dérivées d'un acide gras obtenu à partir d'huile de soja, la didécyl amine, la diundécyl amine, la dilauryl amine, la dimyristyl amine, la dicétyl amine, la distéaryl amine, les amines secondaires
25 dérivées d'un acide gras obtenu à partir d'huile de coprah, les amines secondaires dérivées d'acide oléique, et les amines secondaires dérivées d'un acide gras obtenu à partir d'huile de soja.

Les amidoamines de formule (VI) sont choisies
30 notamment parmi :

- le monoamide d'acide laurique avec l'éthylène diamine ;
- l'amide d'acide laurique avec la diéthylène triamine ;
- l'amide d'acide laurique avec la triéthylène tétramine ;
- 35 - l'amide d'acide laurique avec la tétraéthylène pentamine ;

et les amides analogues avec l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide gras dérivé de l'huile de coprah et l'acide gras dérivé de l'huile de soja.

- Les imidazolines de formule (VII) sont choisies
- 5 notamment parmi :
- la 2-undécyl imidazoline ;
 - la 1-(2-aminoéthyl)-2-undécyl imidazoline ;
 - la 1-[N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl]-2-undécyl imidazoline ;
 - 10 • la 2-heptadécyl imidazoline ;
 - la 1-(2-aminoéthyl)-2-heptadécyl imidazoline ;
 - la 1-[N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl]-2-heptadécyl imidazoline ;
 - les imidazolines obtenues par déshydratation et
 - 15 cyclisation de :
 - l'amide d'acide laurique avec la tétraéthylène pentamine ;
 - l'amide d'acide stéarique avec la tétraéthylène pentamine ;
 - 20 • le monoamide d'acide oléique avec l'éthylène diamine ;
 - l'amide d'acide oléique avec la diéthylène triamine ;
 - l'amide d'acide oléique avec la triéthylène tétramine ;
 - 25 • l'amide d'acide oléique avec la tétraéthylène pentamine ;
 - l'amide d'acide gras dérivé d'huile de coprah avec la triéthylène tétramine ;
 - 30 • l'amide d'acide gras dérivé d'huile de coprah avec la tétraéthylène pentamine ;
 - le monoamide d'acide gras dérivé d'huile de soja avec l'éthylène diamine ;
 - l'amide d'acide gras dérivé d'huile de soja avec
 - 35 la diéthylène triamine ;
 - l'amide d'acide gras dérivé d'huile de soja avec la triéthylène tétramine ;

- l'amide d'acide gras dérivé d'huile de soja avec la tétraéthylène pentamine.

Dans les produits d'addition de l'invention, le composé de formule (IV) a été ajouté notamment à raison 1 à 5 20 moles en moyenne pour 1 mole de (a) ; et de 0,5 à 30 moles pour 1 mole de (b) ou (c).

La réaction d'addition conduisant aux produits de l'invention est généralement effectuée dans un solvant organique inerte dans les conditions de la réaction, 10 l'utilisation d'un solvant pouvant cependant être omise. Comme exemples concrets de solvants organiques utilisables, on peut citer les composés aromatiques, tels que le benzène, le toluène et le xylène ; les composés de type éthers, tels que l'éther diéthylique, l'éthyl isobutyl éther, le 15 tétrahydrofuranne et le dioxanne ; les composés de type alcools, tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le t-butanol, l'heptanol, le 2-éthylhexanol et le cyclohexanol ; les composés de type nitriles, tels que l'acétonitrile et le benzonitrile ; les 20 composés de type amides, tels que le N,N-diméthyl formamide et la N-méthylpyrrolidone, et le diméthyl sulfoxyde.

La température de réaction, bien qu'elle ne soit pas particulièrement définie, se situe, d'une manière générale, dans la plage de 10 à 200°C, de préférence, de 50 25 à 120°C.

Des produits d'addition particulièrement préférés pour l'application de l'invention sont :

- le produit d'addition de 2 moles de sulfure d'éthylène sur une mole de lauryl amine ; et
- 30 - le produit d'addition d'environ 2 à 3 moles de sulfure d'éthylène sur le 2-aminoéthyl dodécanamide.

La présente invention a également pour objet une composition de protection des métaux contre la corrosion, en particulier pour la protection des aciers au carbone contre 35 la corrosion carbonique et/ou sulfhydrique dans les industries pétrolières, caractérisée par le fait qu'elle consiste en ou qu'elle comprend une solution dans au moins

un solvant organique d'au moins un mono- ou polythiol et/ou au moins un produit d'addition tel que défini ci-dessus, lorsqu'elle est destinée à être utilisée dans un milieu corrosif constitué par une phase huileuse, ladite
5 composition comprenant en outre au moins un agent tensio-actif lorsqu'elle est destinée à être utilisée dans un milieu corrosif constitué par une phase aqueuse ou par une phase aqueuse et une phase huileuse.

Une telle composition, destinée à être utilisée
10 dans un milieu corrosif constitué par une phase huileuse, peut consister en ou comprendre, pour 100 parties en poids :
(A) 20 à 50 parties en poids d'au moins un mono- ou polythiol et/ou au moins un produit d'addition tel que défini ci-dessus ; et
15 (B) 50 à 80 parties en poids d'au moins un solvant organique choisi notamment parmi les alcools comme ceux précédemment cités, les mono- ou di-éthers de glycols comme le di- ou tri-éthylèneglycol et le propylèneglycol, les coupes pétrolières comme le white
20 spirit, les fuels, le kérosène et le naphta.

Une telle composition, destinée à être utilisé dans un milieu corrosif constitué par une phase aqueuse ou par une phase aqueuse et une phase huileuse, peut consister en ou comprendre, pour 100 parties en poids de (A) + (B) +
25 (C) :

(A) 20 à 40 parties en poids d'au moins un mono- ou polythiol et/ou au moins un produit d'addition tel que défini ci-dessus ;
(B) 40 à 20 parties en poids d'au moins un solvant
30 organique choisi notamment parmi les éthers de glycol, en particulier le butylglycol ; et
(C) 20 à 40 parties en poids d'au moins un agent tensio-actif, choisi notamment parmi les aminoacides à chaîne grasse et les dérivés oxyéthylénés (2 à 20 motifs)
35 d'amines grasses (suif ou coprah).

La présente invention porte également sur un procédé de protection des métaux contre la corrosion, en

particulier des aciers au carbone contre la corrosion carbonique et/ou sulfhydrique dans les industries pétrolières, caractérisé par le fait qu'on traite lesdits métaux par une composition telle que définie ci-dessus, à
 5 une température comprise entre la température ambiante et 180°C, de préférence environ 120°C.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Ils sont précédés par les Exemples de Référence A à T qui décrivent
 10 la préparation des composés ou produits de l'invention respectivement A à T, et dans lesquels les abréviations suivantes ont été utilisées :

ES : sulfure d'éthylène

DMF : N,N-diméthylformamide

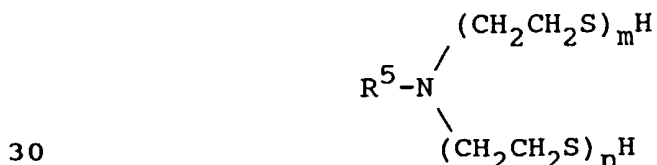
15 AEDAM : 2-aminoéthyl dodécanamide

AEOAM : 2-aminoéthyl octadécanamide.

Le nombre moyen de moles d'ES ajoutées par mole d'amine (a) (Exemples A-H et S-T) ou d'amidoamine (b) (Exemples I-L) ou de mélange d'amidoamine (b) et
 20 d'imidazoline (c) (Exemples M à R) a été calculé sur la base de l'analyse RMN ^1H .

*
* *

Les Exemples de Référence A à H décrivent la
 25 préparation de composés de formule :



obtenus par addition de $m + n$ moles d'ES sur une mole d'amine primaire (a) de formule R^5NH_2 .

Exemple de Référence A : $R^5 = n-C_{12}H_{25}$ et valeur moyenne de $m + n = 2$

Dans un ballon tricol équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un condenseur à reflux et d'une ampoule à brome, 30,0 g (162 mmoles) de lauryl amine et 49,5 g de dioxanne ont été placés, chauffés à 107°C et portés au reflux. Au mélange réactionnel résultant, maintenu à cette température, 19,5 g (324 mmoles) d'ES ont été ajoutés goutte à goutte en l'espace de 4 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, on a laissé les composés réagir à la même température pendant 4 heures. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle résultante a été distillée pour chasser le solvant par évaporation, afin d'obtenir 48,2 g d'un liquide transparent incolore (rendement : 97%).

Exemple de Référence B : $R^5 = C_{12}H_{25}$ et valeur moyenne de $m + n = 5$

Dans un ballon tricol équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un condenseur à reflux et d'une ampoule à brome, 30,0 g (92 mmoles) du produit d'addition d'ES sur la lauryl amine (nombre moyen de moles d'ES ajoutées : 2,3), obtenu sensiblement par le même mode opératoire que dans l'Exemple de Référence A, 25,0 g d'acétonitrile et 5,0 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 78°C. Au mélange réactionnel résultant maintenu à cette température, 16,6 g (276 mmoles) d'ES ont été ajoutés goutte à goutte sur une période de 40 minutes. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, on a fait réagir les composés combinés à la même température pendant 3,5 heures. Après que cette réaction ait été terminée, la solution réactionnelle résultante a été ramenée à la température ambiante normale et filtrée pour enlever 4,8 g de solides blancs insolubles dans le solvant. Le filtrat a été distillé pour chasser le

solvant, afin d'obtenir 40,5 g d'un produit cireux jaune clair (rendement : 87%).

Exemple de Référence C : $R^5 = n-C_{18}H_{37}$ et valeur moyenne de $m + n = 2,3$

- 5 On a obtenu 44,0 g (rendement : 78%) d'un produit cireux blanc en suivant le mode opératoire de l'Exemple de Référence A, tout en utilisant 30,8 g (111 mmoles) de stéaryl amine et 25,4 g (423 mmoles) d'ES comme réactifs et 44,7 g de dioxanne comme solvant.

- 10 Exemple de Référence D : $R^5 = n-C_{18}H_{37}$ et valeur moyenne de $m + n = 4,85$

En opérant comme à l'Exemple de Référence C avec plus d'ES, on a obtenu un produit D avec une valeur moyenne $m + n$ de 4,85.

- 15 Exemple de Référence E : $R^5 =$ chaîne coprah et valeur moyenne de $m + n = 2$

- 20 On a obtenu 38,9 g (rendement : 73%) d'un liquide trouble légèrement blanchâtre en suivant le mode opératoire de l'Exemple de Référence A, tout en utilisant 25,0 g (124 mmoles) d'une amine primaire aliphatique dérivée d'huile de coprah (teneur en amines totales de 4,98 méq/g déterminée par titration non-aqueuse) et 28,4 g (472 mmoles) d'ES comme réactifs et 53,4 g de dioxanne comme solvant.

- 25 Exemple de Référence F : $R^5 =$ chaîne coprah et valeur moyenne de $m + n = 4,6$

Ce produit a été obtenu en opérant comme à l'Exemple précédent en utilisant plus d'ES.

Exemple de Référence G : R^5 = chaîne oléique et valeur moyenne de $m + n = 1,9$

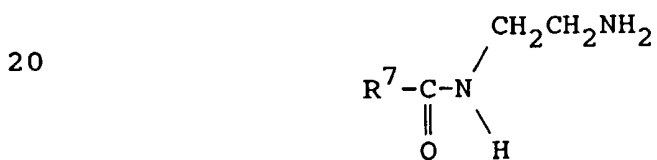
On a obtenu 36,3 g (rendement : 94%) d'un liquide brun rougeâtre en suivant le mode opératoire de l'Exemple de
 5 Référence A, tout en utilisant 25,0 g (92 mmoles) d'une amine primaire aliphatique dérivée d'acide oléique (teneur en amines totales de 3,69 méq/g, déterminée par titration non-aqueuse) et 13,8 g (230 mmoles) d'ES comme réactifs et 38,8 g de dioxanne comme solvant.

10 Exemple de Référence H : R^5 = chaîne oléique et valeur moyenne de $m + n = 4,8$

Ce produit a été obtenu en opérant comme à l'Exemple précédent en utilisant plus d'ES.

15 *
 * *

Les Exemples de Référence I à L décrivent la préparation de produits d'addition de p moles d'ES sur une amidoamine (b) :



Exemple de Référence I : R^7 = $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$; valeur moyenne de
 25 $p = 2,7$

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 500 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 60,0 g d'AEDAM et 180 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 101°C, tout en étant
 30 maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution

maintenue à cette température, 44,6 g d'ES placés dans une ampoule à brome (AEDAM/ES = 1/3,0 en rapport molaire) ont été ajoutés goutte à goutte en l'espace de 7 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant 1,5 heure. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été amenée à refroidir à la température ambiante et elle a été filtrée pour éliminer une petite quantité de matières insolubles (0,3 g). Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation et obtenir 98,8 g d'un produit cireux jaune clair (rendement : 95%).

Exemple de Référence J : $R^7 = n-C_{11}H_{23}$; valeur moyenne de $p = 5,6$

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 200 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 38,0 g du produit obtenu à l'Exemple de référence I, 57 g de DMF et 57 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 101°C tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 16,9 g d'ES placés dans une ampoule à brome ont été ajoutés goutte à goutte en l'espace de 2,5 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant 0,5 heure. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été amenée à refroidir à la température ambiante et elle a été filtrée pour éliminer une quantité extrêmement faible de matières insolubles. Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation et obtenir 54,6 g d'un produit cireux jaune clair (rendement : 99%).

Exemple de référence K : $R^7 = n-C_{17}H_{35}$ et valeur moyenne de $p = 2,7$

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 500 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 80,0 g d'AEOAM et 240 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 103°C, tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 36,8 g d'ES placés dans une ampoule à brome (AEOAM/ES = 1/2,5 en rapport molaire) ont été ajoutés goutte à goutte en l'espace de 4 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant 7 heures. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été soumise à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation, puis concentrée jusqu'à la moitié du volume initial pour provoquer une précipitation de matières insolubles, lesquelles ont été éliminées (21,5 g) par filtration. Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation et obtenir 94,0 g d'un produit cireux jaune clair (rendement : 80%).

Exemple de référence L : $R^7 = n-C_{17}H_{35}$ et valeur moyenne de $p = 5,5$

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 200 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 40,0 g du produit obtenu à l'Exemple de référence K, 60 g de DMF et 60 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 105°C, tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 14,7 g d'ES placés dans une ampoule à brome ont été ajoutés goutte à goutte en l'espace de 2 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même

température pendant 0,5 heure. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été soumise à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation et obtenir 54,6 g d'un produit cireux jaune
5 clair (rendement : 99%).

*

* *

Les Exemples de Référence M à R décrivent la
préparation de produits d'addition d'ES sur un produit (d)
10 obtenu par condensation et déshydratation d'un acide gras
avec une polyamine, tel que défini dans le Tableau 1
ci-après.

Tableau 1

Exemple de Référence	Produit d	Acide gras	Polyamine	Amine primaire* (méq/g)	Amine secondaire* (méq/g)	Amine tertiaire* (méq/g)	Imidazoline** (% en poids)
M	d1	Acide gras d'huile de coprah	Diéthylène triamine	1,634	1,697	3,034	76
N	d2	Acide gras d'huile de coprah	Triéthylène tétramine	3,812	3,085	2,462	68
O	d3	Acide gras d'huile de coprah	Tétraéthylène pentamine	5,908	2,467	3,239	45
P	d4	Acide oléique	Diéthylène triamine	1,871	2,193	1,945	64
Q	d5	Acide oléique	Triéthylène tétramine	2,961	1,579	2,796	72
R	d6	Acide oléique	Tétraéthylène pentamine	4,359	3,121	2,313	66

* Quantités trouvées par titration non-aqueuse

** Pourcentage trouvé par RMN ¹H

Exemple de Référence M

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 500 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 68,3 g (339,1 méq d'amine active par poids équivalent d'hydrogène) de produit (d1) et 273,3 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 102°C, tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 21,3 g d'ES placés dans une ampoule à brome ont été ajoutés goutte à goutte sur une période de temps de 5 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant 1,5 heure. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été amenée à refroidir à la température ambiante et elle été filtrée pour enlever les matières insolubles (12,1 g). Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation et obtenir 77,5 g d'un produit cireux jaune clair (rendement : 86%).

L'analyse RMN ^1H a montré que le nombre moyen de moles d'ES ajoutées par mole de (d1) était de 0,7 et que la teneur en imidazoline du produit obtenu était de 74% en poids.

Exemple de Référence N

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 500 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 70,6 g (756,1 méq d'amine active par poids équivalent d'hydrogène) de produit (d2) et 280 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 104°C, tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 45,4 g d'ES placés dans une ampoule à brome ont été ajoutés goutte à goutte sur une période de temps de 6 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant une heure. Après

l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été amenée à refroidir à la température ambiante et elle a été filtrée pour enlever les matières insolubles (32,3 g). Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour
5 chasser le solvant par évaporation et obtenir 83,2 g d'un produit cireux jaune (rendement : 72%).

L'analyse RMN ^1H a montré que le nombre moyen de moles d'ES ajoutées par mole de (d2) était de 1,8 et que la teneur en imidazoline du produit obtenu était de 61% en
10 poids.

Exemple de Référence 0

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 500 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 65,0 g (929,0 méq d'amine active
15 par poids équivalent d'hydrogène) de produit (d3) et 267,5 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 102°C, tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 55,9 g d'ES placés dans une ampoule à brome ont été ajoutés goutte à goutte sur une
20 période de temps de 6 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant 0,5 heure. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été amenée à refroidir à la température ambiante et elle a été
25 filtrée pour enlever les matières insolubles (28,6 g). Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation et obtenir 92,1 g d'un produit liquide trouble jaune (rendement : 76%).

L'analyse RMN ^1H a montré que le nombre moyen de
30 moles d'ES ajoutées par mole de (d3) était de 2,5 et que la teneur en imidazoline du produit obtenu était de 26% en poids.

Exemple de Référence P

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 500 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 75,75 g (929,0 méq d'amine active par poids équivalent d'hydrogène) de produit (d4) et 303,9 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 102°C, tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 48,6 g d'ES placés dans une ampoule à brome ont été ajoutés goutte à goutte sur une période de temps de 5 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant 0,5 heure. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été amenée à refroidir à la température ambiante et elle a été filtrée pour enlever les matières insolubles (36,4 g). Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation et obtenir 87,7 g d'un produit liquide trouble jaune (rendement : 71%).

L'analyse RMN a montré que le nombre moyen de moles d'ES ajoutées par mole de (d4) était de 1,3 et que la teneur en imidazoline du produit obtenu était de 64% en poids.

Exemple de Référence Q

Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 500 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 71,6 g (537,1 méq d'amine active par poids équivalent d'hydrogène) de produit (d5) et 286,4 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 104°C, tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 48,4 g d'ES placés dans une ampoule à brome ont été ajoutés goutte à goutte sur une période de temps de 7 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant une heure. Après

l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été amenée à refroidir à la température ambiante et elle a été filtrée pour enlever les matières insolubles (39 g). Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour
5 chasser le solvant par évaporation et obtenir 79,8 g d'un produit liquide trouble jaune (rendement : 67%).

L'analyse RMN a montré que le nombre moyen de moles d'ES ajoutées par mole de (d5) était de 1,2 et que la teneur en imidazoline du produit obtenu était de 68% en
10 poids.

Exemple de Référence R

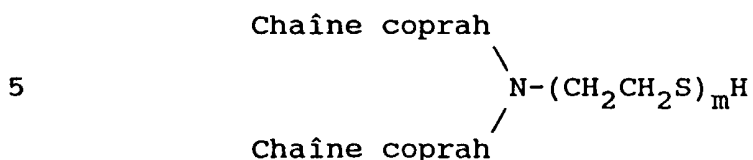
Dans un ballon à quatre cols ayant un volume interne de 500 ml et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur Dimroth, 73,1 g (862,5 méq d'amine active
15 par poids équivalent d'hydrogène) de produit (d6) et 291,4 g de dioxanne ont été placés et chauffés à 103°C tout en étant maintenus dans une atmosphère d'azote. A la solution maintenue à cette température, 52,0 g d'ES placés dans une ampoule à brome ont été ajoutés goutte à goutte sur une
20 période de temps de 5 heures. Après que l'addition goutte à goutte ait été terminée, la réaction a été amenée à se dérouler à la même température pendant deux heures. Après l'achèvement de la réaction, la solution réactionnelle a été amenée à refroidir à la température ambiante et elle a été
25 filtrée pour enlever les matières insolubles (40,5 g). Le filtrat a été soumis à une distillation sous vide pour chasser le solvant par évaporation et obtenir 84,1 g d'un produit liquide trouble jaune (rendement : 67%).

L'analyse RMN a montré que le nombre moyen de
30 moles d'ES ajoutées par mole de (d6) était de 1,8 et que la teneur en imidazoline du produit obtenu était de 74% en poids.

*

* *

Les Exemples de Référence S et T décrivent la préparation de composés de formule :



obtenus par addition de m moles d'ES sur une amine secondaire (a) de formule $\text{R}^5\text{R}''^6\text{H}$ avec $\text{R}^5=\text{R}''^6=\text{chaîne coprah}$.

10 Exemple de Référence S : valeur moyenne de $m = 1,7$

On a obtenu 31,8 g d'un liquide trouble blanchâtre (rendement : 84%) en suivant le mode opératoire de l'Exemple de Référence A, tout en utilisant 30,0 g (65 mmoles) d'un produit d'addition de ES (nombre moyen de moles d'ES ajoutées = 0,75) d'une amine secondaire aliphatique dérivée d'huile de coprah, obtenue sensiblement de la même manière que dans l'Exemple de Référence A et 7,8 g (130 mmoles) d'ES comme réactifs et 18,9 g de dioxanne et 18,9 g de DMF comme solvants.

20 Exemple de Référence T : valeur moyenne de $m = 1$

Ce produit a été obtenu en opérant comme à l'Exemple S en utilisant moins d'ES.

EXEMPLE 1

Les efficacités inhibitrices de corrosion en corrosion carbonique des composés A à T ont été évaluées par mesure de la vitesse de corrosion instantanée d'une éprouvette en acier au carbone par la méthode des droites de Tafel "Structural effect of quaternary ammonium group on inhibition on steel", D. Bernard, M. Haim and T.E. Pou. Proceeding of the 6th European Symposium on Corrosion

Inhibitors (6SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N.8, P. 1497, 1985)).

On opère dans une cellule de Pyrex de 600 ml comportant, outre une entrée et une sortie des gaz, trois
5 électrodes assujetties à la cellule par des rodages, à savoir :

- une électrode de travail en acier au carbone dont la surface de contact avec la solution corrosive est de 1 cm² ;
- 10 - une électrode de référence au calomel saturé ; et
- une contre-électrode en platine ayant une très grande surface de contact avec la solution.

Dans la cellule, on place 500 ml de la solution corrosive. Le milieu corrosif est constitué par une solution à 50 g/l
15 de NaCl plus 0,25 g/l d'acide acétique. On introduit ensuite la contre-électrode et l'électrode de référence. On désaère la solution par barbotage d'azote pendant 1 heure et on sature la solution par barbotage pendant 1 heure supplémentaire soit de CO₂, soit de H₂S, en fonction du type
20 de corrosion que l'on veut étudier. On a travaillé à la température ambiante.

Les composés A à T ont été utilisés à l'état solubilisé ou dispersé dans l'alcool isopropylique avant d'être ajoutés dans le milieu corrosif.

25 A chaque essai, on introduit une solution ou dispersion du composé à tester pour avoir une concentration donnée de ce dernier dans le milieu corrosif. On plonge ensuite l'électrode de mesure dans ledit milieu corrosif. On inspecte le potentiel de corrosion. Quand celui-ci est
30 stable, on commence l'expérience selon les paramètres suivants :

potentiel de départ = -1000 millivolts par rapport au
potentiel de l'électrode de référence

35 potentiel final = 100 millivolts par rapport au
potentiel de corrosion

vitesse de balayage
du potentiel = 1 millivolt par seconde.

Le courant de corrosion (i_{corr}) est déterminé par intersection des droites de Tafel anodique et cathodique
5 (cf référence bibliographique citée plus haut).

Le pourcentage de protection (% P), qui exprime l'efficacité inhibitrice de corrosion d'un composé, est donné par :

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

10 où :

- i_{corr}^0 = courant de corrosion sans inhibiteur
- i_{corr} = courant de corrosion en présence d'une dose d'inhibiteur

Les pourcentages de protection (%P) obtenus avec
15 les différents composés à des concentrations variant de 1 à 200 ppm sont donnés dans le Tableau 2. L'examen des résultats montre que les composés A, E et I sont les plus efficaces.

Tableau 2

	Concentration du composé (ppm)	% P							
		1	2	5	10	20	50	100	200
5	A	69	92	97	98	97	98	98	98
	B	14	36	76	95	97	98	98	98
	C	04	10	07	29	66	86	90	89
	D	00	16	19	36	57	59	68	77
	E	39	66	95	95	96	97	97	99
10	F	23	23	64	83	91	97	97	98
	G	28	13	31	53	81	86	96	96
	H	06	46	65	56	73	94	99	98
	I	26	33	93	96	97	97	97	97
	J	21	40	61	83	96	96	96	97
15	K	03	03	00	16	32	45	57	63
	L	00	00	05	15	35	55	70	80
	M	00	26	68	81	92	94	96	97
	N	36	58	78	83	89	95	97	97
	O	53	63	81	85	89	93	96	96
20	P	05	45	67	80	90	94	96	97
	Q	47	63	78	83	88	93	94	94
	R	47	66	76	81	89	91	93	95
	S	00	07	10	24	35	57	71	81
	T	00	19	13	19	33	56	75	92

25 EXEMPLE 2

On procède comme à l'Exemple 1 en remplaçant CO₂ par H₂S.

Les pourcentages de protection (%P) obtenus avec les différents composés à des concentrations variant de 1 à 200 ppm sont donnés dans le Tableau 2. L'examen des résultats montre que les composés A, H et I sont les plus efficaces.

Tableau 3

	Concentration du composé (ppm)	% P							
		1	2	5	10	20	50	100	200
5	A	91	97	97	97	97	97	97	96
	B	63	75	89	90	91	93	95	96
	C	14	17	56	70	81	85	91	96
	D	07	08	23	30	53	88	96	98
	E	32	82	88	88	88	92	92	95
10	F	47	58	76	90	93	93	90	97
	G	42	41	71	88	90	86		
	H	20	90	96	96	98	98	98	98
	I	77	82	90	91	91	93	95	96
	J	69	82	85	90	94	94	97	99
15	K	54	72	85	85	85	83	89	89
	L	38	38	70	85	84	93	94	97
	M	54	64	65	71	84	92	97	97
	N	54	58	68	80	80	96	98	99
	O	44	45	55	66	81	93	98	98
20	P	51	52	71	80	89	91	96	98
	Q	00	14	28	37	57	82	90	94
	R	14	20	48	74	80	81	96	96

EXEMPLE 3 :

Les efficacités inhibitrices de corrosion des composés A et I dans la corrosion de l'acier dans des conditions acides ont été estimées de la façon suivante.

100 mg de composés A et I, et de la lauryl amine (structure : $C_{12}H_{25}NH_2$; fabriquée par Wako Pure Chemical Industries, Inc.) et du NYMEEN L202 (structure : $C_{12}H_{25}N(C_2H_4OH)_2$; fabriqué par NOF corporation) en tant que témoin ont été respectivement introduits dans un bécher contenant 100 grammes de solution aqueuse d'HCl 5N. Ensuite, le bécher a été placé dans un dispositif de nettoyage par ultra-sons (fabriqué par Shibata Kagaku Kikai

Kogyo Kabushiki Kaisha sous la marque de fabrique de "Model SU-3TH") et soumis aux ultra-sons à 20°C pendant 5 minutes, afin d'obtenir une solution d'échantillon ayant l'échantillon dispersé de manière uniforme dans la solution aqueuse d'HCl. Les pH de ces solutions d'échantillons n'étaient pas supérieurs à 1.

Une plaque d'acier (JIS G 3141 (SPCC-SB) ; plaque d'acier laminé à froid de dimension 1,0x30x50mm) a été plongée dans de l'acétone, soumise aux ultrasons de la même façon que ci-dessus, et lavée par déversement d'acétone. Ensuite, la surface de la plaque d'acier a été soigneusement essuyée avec KimTowel®. Le poids de la plaque d'acier à ce moment a été mesuré en tant que "poids de plaque d'acier avant (g)". Par la suite, la plaque d'acier a été plongée dans la solution d'échantillon telle que préparée ci-dessus et on l'a laissé reposer à la température ambiante pendant 5 heures. Après ce repos, la plaque d'acier a été retirée de la solution d'échantillon, plongée dans de l'eau ayant subi un échange d'ions, et soumise aux ultra-sons de la même façon que ci-dessus. De plus, la plaque d'acier a été lavée par déversement d'eau ayant subi un échange d'ions et d'acétone dans cet ordre. Le poids de la plaque d'acier à ce moment a été mesuré en tant que "poids de plaque d'acier après (g)". On a calculé la diminution de poids (g) en soustrayant le poids de la plaque d'acier après (g) du poids de la plaque d'acier avant (g). A partir de cette diminution de poids, le pourcentage d'inhibition de la corrosion a été calculé par la formule ci-dessous. Dans cet Exemple, la diminution de poids (g), lorsque l'utilisation de l'échantillon a été omise, était de 0,4652 g.

Pourcentage d'inhibition de la corrosion

$$= [(0,4652 \text{ g} - \text{diminution de poids (g) de chaque échantillon}) / 0,4652 \text{ g}] \times 100$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Table 4

Echantillon	Quantité ajoutée	Solution aqueuse d'HCl 5N(g)	Poids de la plaque d'acier avant (g)	Poids de la plaque d'acier après (g)	Diminution de poids (g)	Pourcentage d'inhibition de la corrosion
Aucun	0	100,06	11,4578	10,9926	0,4652	0
Lauryl amine	0,1119	99,98	11,3655	11,3363	0,0292	93,7
NYMEEN L202	0,1087	100,05	11,3624	11,2895	0,0729	84,3
Composé A	0,1009	101,52	11,364	11,358	0,0051	98,9
Composé I	0,1014	101,6	11,422	11,416	0,0057	98,8

Les résultats du Tableau 4 montrent que les composés A et I conformes à la présente invention peuvent présenter d'excellentes efficacités inhibitrices de corrosion dans la corrosion de l'acier, telles que de près de 99% même dans des conditions acides telles que celles d'un pH de pas plus de 1, par comparaison avec la lauryl amine et le NYMEEN L202 en tant que témoins, lesquels présentent un pourcentage d'inhibition de la corrosion dans les mêmes conditions de respectivement 93,7% et 84,3%.

10 EXEMPLE 4 : Préparation d'une composition de protection des aciers au carbone

On a préparé une composition formulée comme suit :

		Parties en poids
	Composé I	20
15	Acide N-cocoaminepropionique (tensioactif)	20
	Cocoamine polyoxyéthylénée (11 motifs OE) (co-tensioactif)	20
20	Butyl glycol	40

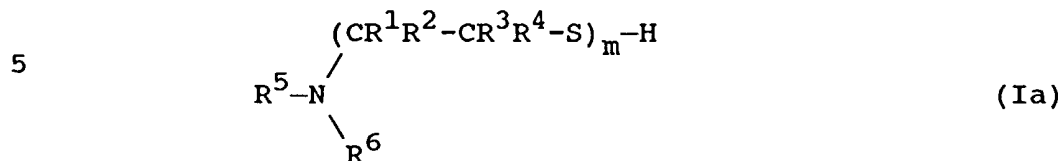
Cette composition, soluble dans l'huile et dispersible dans l'eau, peut être injectée en continu dans les fluides corrosifs, à l'aide d'une pompe doseuse, à raison de 10 à 20 ppm de formulation par rapport au volume total de fluide.

Elle peut aussi être utilisée pour former un film protecteur à une dose de 100 à 1000 ppm pendant 2 heures. Ce film peut ensuite être entretenu avec une dose très faible (de l'ordre de 5 ppm).

30 Pour un traitement par injection forcée sous pression, la dose de composition à injecter peut aller de 2 à 20% par rapport au fluide injecté dans le puits sous forme de bouchon.

REVENDICATIONS

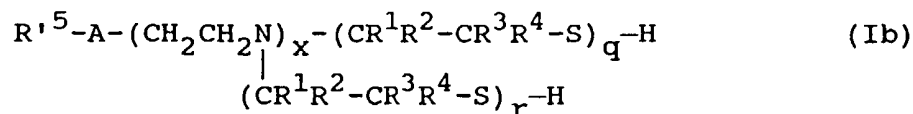
1 - Utilisation d'un mono- ou polythiol choisi parmi ceux de formule (Ia) :



dans laquelle :

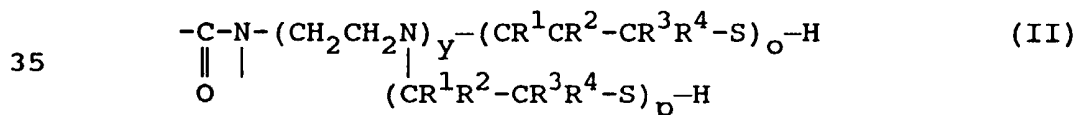
- 10 - $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ et R^4 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ou un reste aromatique, les restes R^1 et R^3 (ou R^2 et R^4) pouvant être reliés entre eux pour former un cycle hydrocarboné avec les deux atomes de carbone qui les
- 15 portent ;
- R^5 représente un groupe alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_8\text{-C}_{30}$; et
- R^6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, ou un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_2\text{-C}_{30}$, ou un groupe $\text{-(CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-S)}_n\text{-H}$;
- 20 - m et n , identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 10, le nombre total $m + n$ d'enchaînements $\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-S-}$, identiques ou différents, pouvant aller jusqu'à 20 ;

25 et ceux de formule (Ib) :

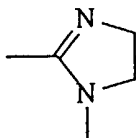


dans laquelle :

- 30 - $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ et R^4 sont tels que définis ci-dessus ;
- R'^5 représente un reste alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_7\text{-C}_{29}$;
- A représente un groupement (II) :



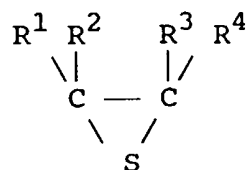
relié à R^5 par $-CO-$;
ou un groupement (III) :



(III)

- 5 relié à R^5 par le carbone ;
- x et y, identiques ou différents, représentent chacun 0 ou un entier de 1 à 10, avec la condition que $1 \leq x + y \leq 10$;
 - q, r, o et p représentent chacun un nombre moyen d'enchaînements $-CR^1R^2-CR^3R^4-S-$, ledit nombre moyen pouvant être nul et lesdits enchaînements pouvant être identiques ou différents, les "r" pouvant être différents si x est supérieur à 1 et les "p" pouvant être différents si y est supérieur à 1, et
- 10 "q + $\sum r$ + o + $\sum p$ " dans le cas où A est un groupement (II) ou "q + $\sum r$ " dans le cas où A est un groupement (III) étant supérieur à 0 et pouvant aller jusqu'à 30 ;
- 15

ou d'un produit d'addition d'au moins un composé de
20 formule (IV) :



(IV)

25

dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 , R^4 sont tels que définis ci-dessus,

sur au moins un composé ayant au moins un groupe $-NH_2$ ou

30 $\backslash$ NH, choisi parmi :
 $/$

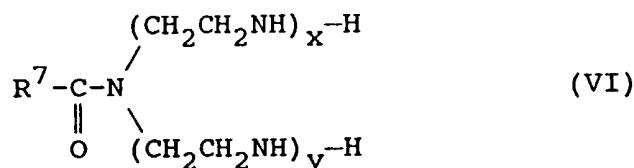
(a) les amines aliphatiques de formule (V) :



5 dans laquelle :

- R^5 est tel que défini ci-dessus ; et
- R''^6 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, ou un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_2\text{-C}_{30}$;

10 (b) les amidoamines de formule (VI) :



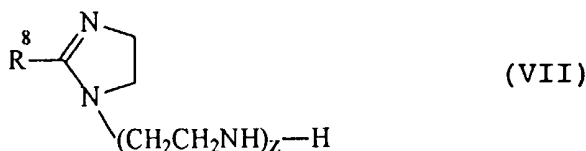
15

dans laquelle :

- R^7 a la même signification que R^5 ;
- x et y sont tels que définis ci-dessus ; et

(c) les imidazolines de formule (VII) :

20



dans laquelle :

- R^8 a la même signification que R^5 ; et
- z vaut 0 ou est un entier de 1 à 10 ;

25 comme agent inhibiteur de la corrosion des métaux.

2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'agent inhibiteur de la corrosion des métaux est utilisé dans des conditions acides de pH de pas plus de 6.

30 3 - Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que l'agent inhibiteur de la

corrosion des métaux est utilisé comme agent inhibiteur de la corrosion carbonique et/ou sulfhydrique des aciers au carbone dans les industries pétrolières.

4 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que, dans la formule (Ia), le total $m + n$ n'excède pas 10.

5 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que, dans la formule (Ib) " $q + \sum r + o + \sum p$ " dans le cas où A est un groupement (II) ou " $q + \sum r$ " dans le cas où A est un groupement (III) est compris entre 0,5 et 10.

6 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que R^1 , R^2 , R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 ou un groupe phényle, R^1 et R^3 (ou R^2 et R^4) pouvant être reliés entre eux pour former un enchaînement alkylène.

7 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4 et 6, caractérisée par le fait que, dans la formule (Ia), R^5 représente le reste d'une amine grasse complexe primaire, tel qu'une chaîne coprah ou une chaîne oléique, R^6 représentant alors un groupe $-(CR^1R^2-CR^3R^4-S)_n-H$, le dithiol résultant se présentant alors sous la forme d'un mélange, ou que R^5 et R^6 représentent simultanément des restes d'une amine grasse complexe secondaire, le monothiol résultant se présentant alors sous la forme d'un mélange.

8 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que, dans la formule (Ib), R^5 représente le reste d'un amide d'acide gras complexe, le mono- ou polythiol résultant se présentant alors sous la forme d'un mélange.

9 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le produit d'addition est celui d'au moins un composé de formule (IV) sur un mélange de composé (VI) et de composé (VII) consistant en un produit de la réaction de condensation par déshydratation d'un acide

gras avec une polyamine avec formation d'amidoamine et cyclisation partielle de cette dernière en imidazoline.

10 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le composé de formule (IV) est choisi parmi le sulfure d'éthylène, le sulfure de propylène, le 1,2-diméthyl thiiranne, le 2,2-diméthyl thiiranne, le n-octyl thiiranne, le sulfure de cyclohexène, le sulfure de styrène et le 1,2-diphényl thiiranne.

11 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les amines de formule (V) sont choisies parmi la décyl amine, l'undécyl amine, la lauryl amine, la myristyl amine, la cétyl amine, la stéaryl amine, les amines primaires dérivées d'un acide gras obtenu à partir d'huile de coprah, les amines primaires dérivées d'acide oléique, les amines primaires dérivées d'un acide gras obtenu à partir d'huile de soja, la didécyl amine, la diundécyl amine, la dilauryl amine, la dimyristyl amine, la dicétyl amine, la distéaryl amine, les amines secondaires dérivées d'un acide gras obtenu à partir d'huile de coprah, les amines secondaires dérivées d'acide oléique, et les amines secondaires dérivées d'un acide gras obtenu à partir d'huile de soja.

12 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les amidoamines de formule (VI) sont choisies parmi :

- le monoamide d'acide laurique avec l'éthylène diamine ;
- l'amide d'acide laurique avec la diéthylène triamine ;
- l'amide d'acide laurique avec la triéthylène tétramine ;
- 30 - l'amide d'acide laurique avec la tétraéthylène pentamine ;

et les amides analogues avec l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide gras dérivé d'huile de coprah et l'acide gras dérivé d'huile de soja.

13 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les imidazolines de formule (VII) sont choisies parmi :

- la 2-undécyl imidazoline ;
- la 1-(2-aminoéthyl)-2-undécyl imidazoline ;
- la 1-[N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl]-2-undécyl imidazoline ;
- 5 • la 2-heptadécyl imidazoline ;
- la 1-(2-aminoéthyl)-2-heptadécyl imidazoline ;
- la 1-[N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl]-2-heptadécyl imidazoline ;
- les imidazolines obtenues par déshydratation et cyclisation de :
 - 10 • l'amide d'acide laurique avec la tétraéthylène pentamine ;
 - l'amide d'acide stéarique avec la tétraéthylène pentamine ;
 - 15 • le monoamide d'acide oléique avec l'éthylène diamine ;
 - l'amide de l'acide oléique avec la diéthylène triamine ;
 - l'amide de l'acide oléique avec la triéthylène tétramine ;
 - 20 • l'amide de l'acide oléique avec la tétraéthylène pentamine ;
 - l'amide d'acide gras dérivé d'huile de coprah avec la triéthylène tétramine ;
 - 25 • l'amide d'acide gras dérivé d'huile de coprah avec la tétraéthylène pentamine ;
 - le monoamide d'acide gras dérivé d'huile de soja avec l'éthylène diamine ;
 - l'amide d'acide gras dérivé d'huile de soja avec la diéthylène triamine ;
 - 30 • l'amide d'acide gras dérivé d'huile de soja avec la triéthylène tétramine ;
 - l'amide d'acide gras dérivé d'huile de soja avec la tétraéthylène pentamine.
- 35 14 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que, dans le produit d'addition, le composé de formule (IV) a été ajouté à raison

1 à 20 moles en moyenne pour 1 mole de (a) ; et de 0,5 à 30 moles pour 1 mole de (b) ou (c).

15 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le produit d'addition est le produit d'addition de 2 moles de sulfure d'éthylène sur une mole de lauryl amine.

16 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le produit d'addition est le produit d'addition d'environ 2 à 3 moles de sulfure d'éthylène sur le 2-aminoéthyl dodécanamide.

17 - Composition de protection des métaux contre la corrosion, en particulier de protection des aciers au carbone contre la corrosion carbonique et/ou sulfhydrique dans les industries pétrolières, caractérisée par le fait qu'elle consiste en ou qu'elle comprend une solution dans au moins un solvant organique d'au moins un mono- ou polythiol et/ou au moins un produit d'addition tel que défini à l'une des revendications 1 à 16, lorsqu'elle est destinée à être utilisée dans un milieu corrosif constitué par une phase huileuse, ladite composition comprenant en outre au moins un agent tensio-actif lorsqu'elle est destinée à être utilisée dans un milieu corrosif constitué par une phase aqueuse ou par une phase aqueuse et une phase huileuse.

18 - Composition selon la revendication 17, destinée à être utilisée dans un milieu corrosif constitué par une phase huileuse, caractérisée par le fait qu'elle consiste en ou qu'elle comprend, pour 100 parties en poids :

(A) 20 à 50 parties en poids d'au moins un mono- ou polythiol et/ou au moins un produit d'addition tel que défini à l'une des revendications 1 à 16 ; et

(B) 50 à 80 parties en poids d'au moins un solvant organique choisi notamment parmi les alcools comme ceux précédemment cités, les mono- ou di-éthers de glycols comme le di- ou tri-éthylèneglycol et le propylèneglycol, les coupes pétrolières comme le white spirit, les fuels, le kérosène et le naphta.

19 - Composition selon la revendication 17, destinée à être utilisée dans un milieu corrosif constitué par une phase aqueuse ou par une phase aqueuse et une phase huileuse, caractérisée par le fait qu'elle consiste en ou
5 qu'elle comprend, pour 100 parties en poids de (A) + (B) + (C) :

- (A) 20 à 40 parties en poids d'au moins un mono- ou polythiol et/ou au moins un produit d'addition tel que défini à l'une des revendications 1 à 16 ;
- 10 (B) 40 à 20 parties en poids d'au moins un solvant organique choisi notamment parmi les éthers de glycol, en particulier le butylglycol ; et
- (C) 20 à 40 parties en poids d'au moins un agent tensio-actif, choisi notamment parmi les aminoacides à chaîne
15 grasse et les dérivés oxyéthylénés d'amines grasses.

20 - Procédé de protection des métaux contre la corrosion, en particulier des aciers au carbone contre la corrosion carbonique et/ou sulfhydrique dans les industries pétrolières, caractérisé par le fait qu'on traite lesdits
20 métaux par une composition telle que définie à l'une des revendications 17 à 19, à une température comprise entre la température ambiante et 180°C, de préférence environ 120°C.

21 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on injecte la composition en
25 continu dans les fluides corrosifs, à l'aide d'une pompe doseuse, à raison de 10 à 20 ppm de formulation par rapport au volume total de fluide.

22 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on utilise la composition pour
30 former un film protecteur à une dose de 100 à 1000 ppm pendant 2 heures, ce film pouvant ensuite être entretenu avec une dose très faible, de l'ordre de 5 ppm.

23 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on conduit un traitement par
35 injection forcée sous pression, suivant lequel la dose de composition à injecter peut aller de 2 à 20% par rapport au fluide injecté dans le puits sous forme de bouchon.