



Office de la Propriété

Intellectuelle  
du CanadaUn organisme  
d'Industrie CanadaCanadian  
Intellectual Property  
OfficeAn agency of  
Industry Canada

CA 2295864 C 2008/04/08

(11)(21) **2 295 864**(12) **BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT**(13) **C**

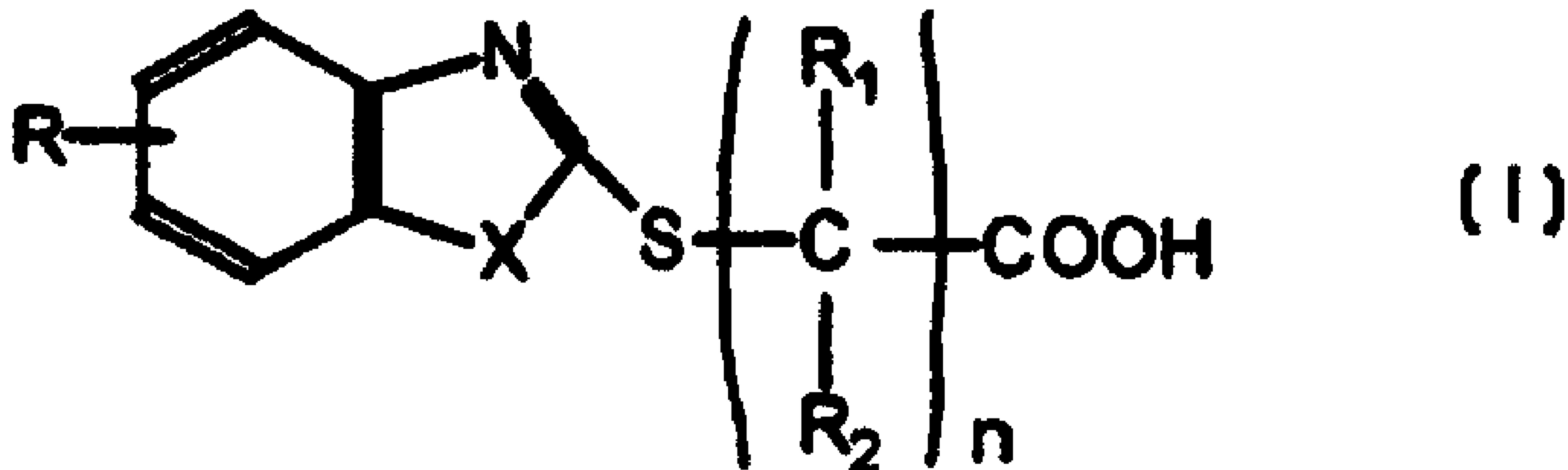
(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1998/06/23  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1999/01/14  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/04/08  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1999/12/30  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1998/001317  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1999/001590  
(30) Priorité/Priority: 1997/07/01 (FR97/08288)

(51) Cl.Int./Int.Cl. C23F 11/16 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
SCHERER, LOTHaire, FR;  
KEFFERSTEIN, RONALD, FR;  
ANTOINE, PHILIPPE, FR(73) Propriétaire/Owner:  
SOLLAC, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION POUR PROTECTION TEMPORAIRE CONTRE LA CORROSION DE PIECES METALLIQUES, SES PROCEDES DE PREPARATION ET D'APPLICATION ET PIECES METALLIQUES OBTENUES A PARTIR DE CETTE COMPOSITION  
(54) Title: COMPOSITION FOR TEMPORARILY PROTECTING METAL PARTS AGAINST CORROSION, PREPARATION AND APPLICATION METHODS AND METAL PARTS OBTAINED FROM SAID COMPOSITION



## (57) Abrégé/Abstract:

La présente invention a pour objet une 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, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, un groupement halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub> avec l'halogène pouvant être le chlore, brome, iodé ou fluor, un groupement cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>, une fonction carboxylique ou un groupement carboxylalkyle en C<sub>1</sub> et C<sub>6</sub>, 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. Elle se rapporte également au procédé de préparation de ladite composition, à son procédé d'application à la surface de pièces métalliques et aux pièces ainsi obtenues.

PCT

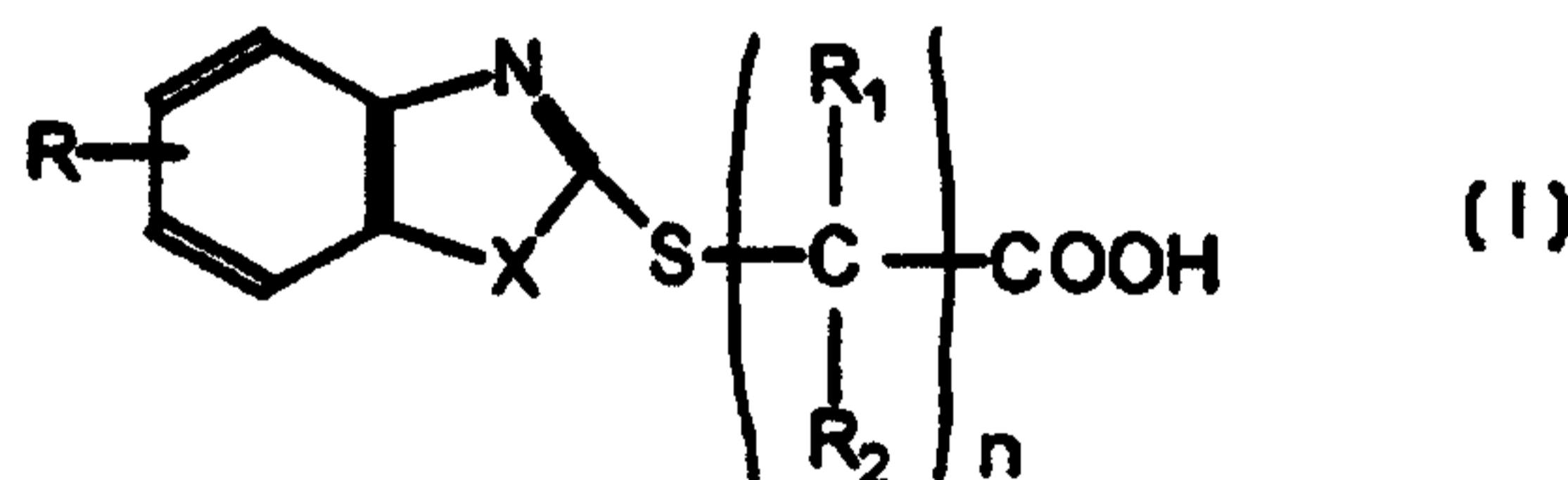
ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  C23F 11/16		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/01590</b>  (43) Date de publication internationale: 14 janvier 1999 (14.01.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01317  (22) Date de dépôt international: 23 juin 1998 (23.06.98)		(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Données relatives à la priorité: 97/08288 1er juillet 1997 (01.07.97) FR		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): SOLLAC [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", 11/13, cours Valmy, La Défense 7, F-92800 Puteaux (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): SCHERER, Lothaire [FR/FR]; 255, rue Bruno Arnaud, F-13270 Fos-sur-Mer (FR). KEFFERSTEIN, Ronald [FR/FR]; 13, le Clos de Provence, F-13730 Saint-Victoret (FR). ANTOINE, Philippe [FR/FR]; 9, allée des Tilleuls, F-13250 Saint-Chamas (FR).			
(74) Mandataire: LE GUEN, Gérard; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).			

(54) Title: COMPOSITION FOR TEMPORARILY PROTECTING METAL PARTS AGAINST CORROSION, PREPARATION AND APPLICATION METHODS AND METAL PARTS OBTAINED FROM SAID COMPOSITION

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



## (57) Abstract

The invention concerns a composition useful for providing temporary protection against corrosion to metal surfaces comprising an oil-in-water emulsion characterised in that said emulsion contains in its aqueous phase at least a compound of general formula (I) in which the groups R, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> represent independently of one another a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> halogenoalkyl group with the halogen being chlorine, bromine, iodine or fluorine, a C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> cycloalkyl group, a carboxylic function or a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> carboxyalkyl group; n is a whole number varying from 1 to 3; and X represents an oxygen or sulphur atom in the form of one of its soluble salts. The invention also concerns a method for preparing said composition, its method of application to the surface of metal parts and the resulting parts.

## (57) Abrégé

La présente invention a pour objet une 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, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, un groupement halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub> avec l'halogène pouvant être le chlore, brome, iodé ou fluor, un groupement cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>, une fonction carboxylique ou un groupement carboxylalkyle en C<sub>1</sub> et C<sub>6</sub>, 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. Elle se rapporte également au procédé de préparation de ladite composition, à son procédé d'application à la surface de pièces métalliques et aux pièces ainsi obtenues.

- 1 -

"Composition pour protection temporaire contre la corrosion de pièces métalliques, ses procédés de préparation et d'application et pièces métalliques obtenues à partir de cette composition".

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

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.

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)

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 dotées d'une tenue à la corrosion prolongée avec de préférence une résistance à la corrosion supérieure à trois mois

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

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

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...

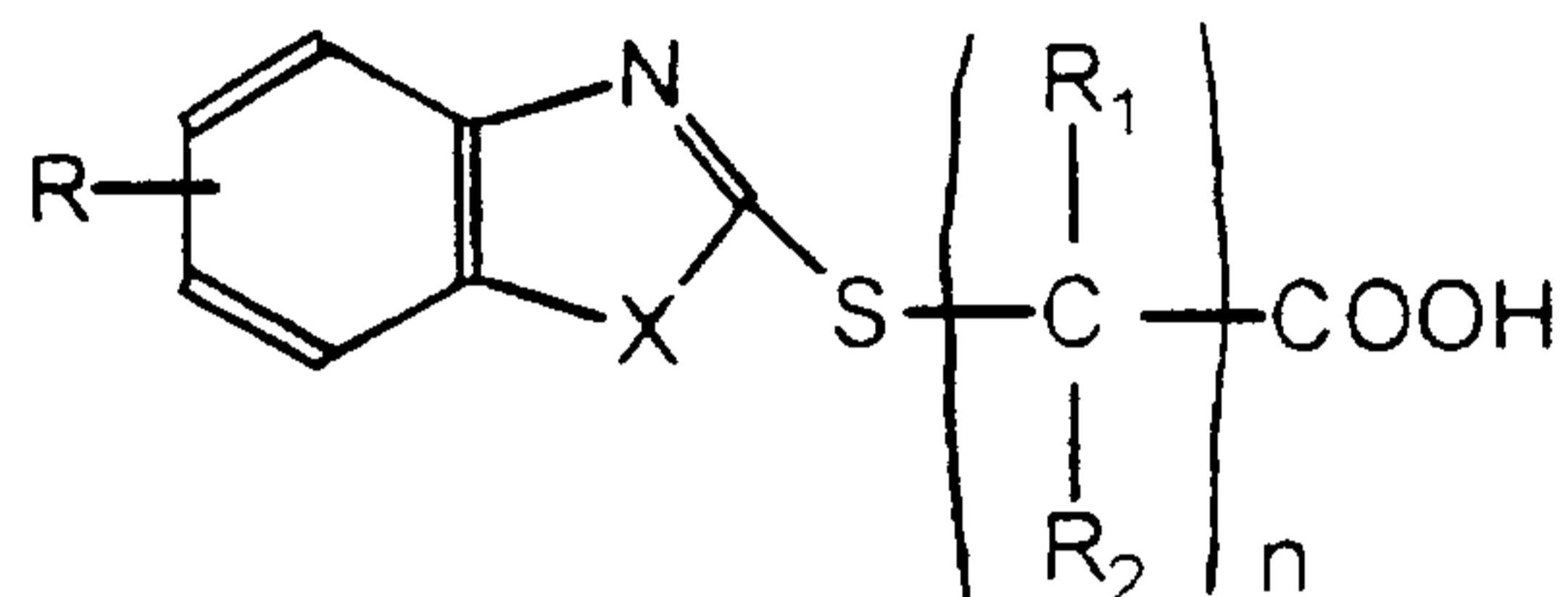
Malheureusement, le gain de résistance à la corrosion, obtenu avec ces inhibiteurs classiques, n'est pas satisfaisant.

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 metaux lourds...)

C'est ainsi que la demanderesse a mis en évidence que l'incorporation au sein d'une 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.

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 caractérisée en ce que ladite émulsion comprend dans sa phase aqueuse au moins un composé de formule générale I



dans laquelle les groupements R, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, un groupement halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub> avec l'halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, un groupement cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>, une fonction carboxylique ou un groupement carboxyalkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>.

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.

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.

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 attendue, c'est-à-dire 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.

L'originalité de la composition revendiquée repose en outre 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.

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

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

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

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.

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.

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.

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

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

A titre d'huile minérale, préférentiellement mise en oeuvre selon la présente invention, on citera tout particulièrement l'huile soluble AQUASAFE 21<sup>®</sup> de CASTROL.

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

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.

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<sup>®</sup> 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.

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

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.

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.

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

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

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.

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.

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.

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 trempe 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 lixiviee, en utilisant la technique de la spectroscopie infrarouge à transforme 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 lixiviees 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.

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 lixivierées de la même façon, on peut alors déterminer si la concentration en inhibiteur dans la composition est trop élevée pour obtenir un traitement efficace.

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

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.

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.

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.

De préférence la densité surfacique de film sec à la surface de la pièce varie entre 0,3 et 2 g/m<sup>2</sup> et plus préférentiellement est de l'ordre de 0,5 g/m<sup>2</sup>.

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.

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.

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.

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.

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

5

### Figures

- 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

#### 20 A 1- Inhibiteurs de corrosion testés

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.

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

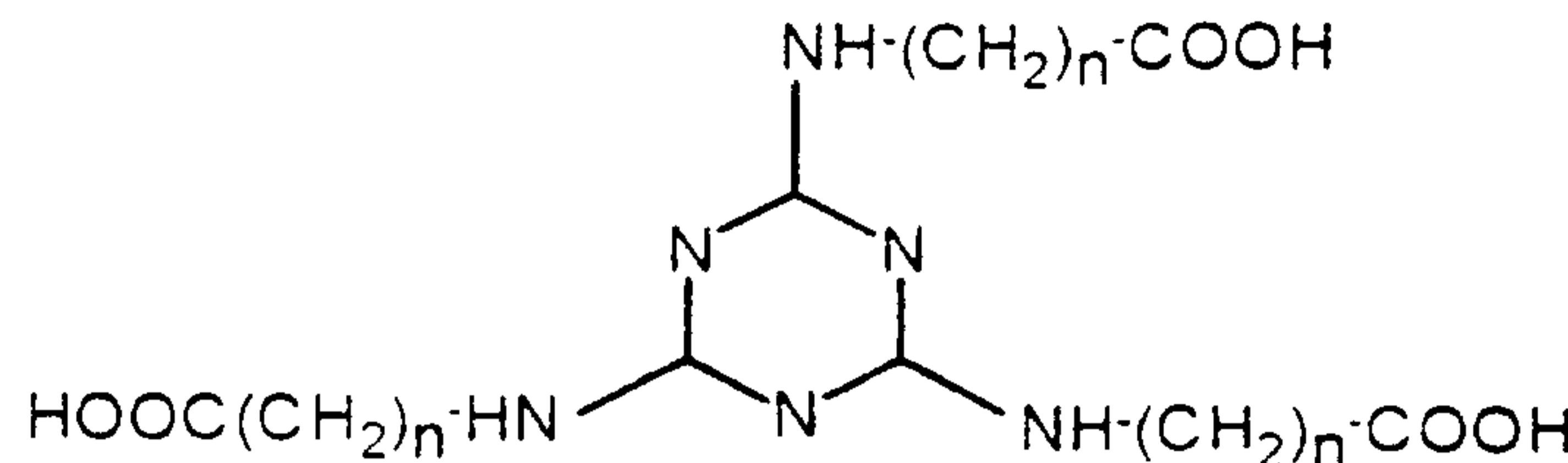
- 2 ml d'ammoniaque, ou
- 0,2 ml d'éthanolamine.

30 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

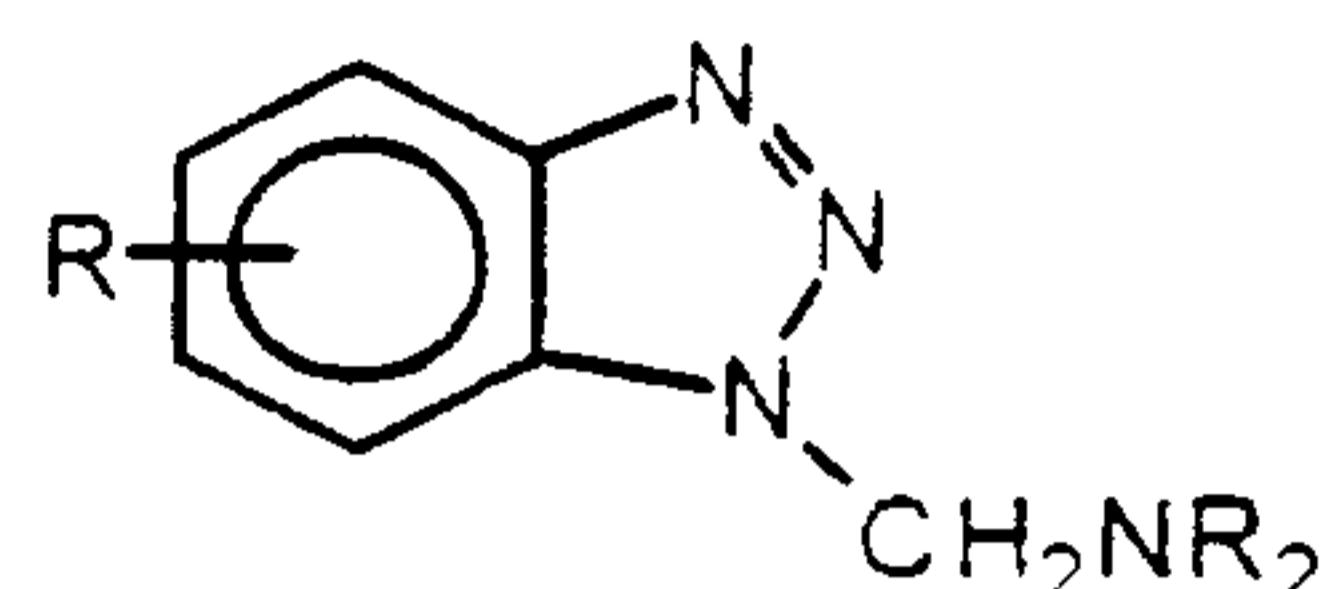
2) Irgacor L184, et Irgamet 42 de CIBA.

- L'Irgacor L184

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 heptonoïque avec du perborate

5) SER AD FA 379 commercialisé par SERVO groupe HÜLS

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

10-25 % de sels d'amines tert. de l'acide (2-benzothiazolylthio) succinique C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>

+ 10-25 % de sels de monoéthanolamines phosphatées tridécyalcool éthoxylé

20 + 10-25 % de sels de zinc d'acides gras ramifiés (C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub>)

+ < 2,5 % de sels de zinc d'aide naphténique

+ 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.

25

### A. 2 - Emulsion

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

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

9

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

Leurs compositions figurent 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
-2- (ABTS) (inhibiteur seul)	0	solution aqueuse 30 g/l
-3- composition 1 + composition 2	6 % (60 g/l)	2,5 g/l
-4- Irgacor L184 + Irgamet 42	0	30 g/l (L 184) et 1,5 g/l (I 42)
-5- composition 1 + composition 4	6 % (60 g/l)	30 g/l (L 184) et 1,5 g/l (I 42)
-6- composition 1 + PX2881	6 % (60 g/l)	15 ml/l
-7- composition 1 + PX2881	6 % (60 g/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 electrochimiques d'impédance - Résistance de transfert

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  $500 \text{ mg/m}^2$  ( $0.5 \mu\text{m}$ ). 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  $\mu\text{A/cm}^2$ )

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 ( $\text{ohm.cm}^2$ ) qui peut être assimilée à une "résistance à la corrosion"

Paramètres expérimentaux

- Electrode de référence	électrode au calomel saturé
- Contre-electrode	électrode en platine
- Electrode de travail	éprouvette d'acier de $7 \text{ cm}^2$
- Potentiostat	potentiostat EGG 273®
- Analyseur de fréquence	Schlumberger 1255®
- Perturbation sinusoïdale	$\pm 5 \text{ mV}$ 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).

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  $40^\circ\text{C}$  et 100 % d'humidité  
                   - 16 heures à  $20^\circ\text{C}$  et 75 % d'humidité

On note ainsi le nombre de cycles avant apparition de la corrosion. L'épaisseur des films appliqués est de  $0.5 \text{ g/m}^2$  en moyenne ( $0.5 \mu\text{m}$ ). 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 EB1 et halle des finissages

Le 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 EB1 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

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

10

EXEMPLE 1Determination de la concentration optimale en inhibiteur sur la tenue à la corrosion.

15

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

20

On observe une résistance optimale avec la composition comprenant 2,5 g/l d'inhibiteur ABTS sous forme neutralisée

25

EXEMPLE 2Estimation de la résistance à la corrosion après exposition atmosphérique

30

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

Ces compositions subissent les tests halle EB1 et halle des finissages dont les protocoles sont explicités en Matériels et Méthodes.

35

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	/
5	10 à 20 jours	/

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, considérées isolément. Avantageusement, on assiste à une synergie de leurs effets respectifs.

10

EXEMPLE 3Estimation de la résistance selon un test transport

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

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.

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")

## 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

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.

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

Les résultats figurent dans le tableau III ci-après.

5

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

10

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'emulsion et le sel d'ABTS.

#### EXEMPLE 4

##### Validation pour essai humidotherme

15

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

20

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 AQUASAFE 21, diluée à 6 % dans l'eau déminéralisée (composition 1) et additivée par différents inhibiteurs (compositions 3 et 5 à 9).

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

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

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 $k\Omega \cdot cm^2$
1	10 à 20 $k\Omega \cdot cm^2$
3	60 à 120 $k\Omega \cdot cm^2$

EXAMPLE 6

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

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/m<sup>2</sup>
- 5) émulsion - 3,5 % solution aqueuse d'ABTS puis séchage à 60°C pour obtenir un film de 250 mg/m<sup>2</sup>
- 6) émulsion + 3,5 % solution aqueuse d'ABTS puis séchage à 60°C pour obtenir un film de 700 mg/m<sup>2</sup>

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.

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.

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.

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

EXAMPLE 7

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

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 EB1	test humidothermes FKW	test transport	Résistances de transfert $R_T$ $k \Omega \text{cm}^2$
Composition. 2,5 g/l d'ABTS dilué dans l'emulsion à 6 %	30 à 65 j	> 22 cycles	> 19 cycles	70
2,5 g/l d'ABTS dilué dans l'huile soluble avant emulsion Emulsion ensuite préparée	45 j maximum	20 cycles	15 cycles	20

Les résistances totales sont déterminées par impedance electrochimique, effectuée selon le protocole décrit dans le chapitre Matériel et Méthode précédent

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

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.

Les essais de frottement monopasse sont réalisés en frottement plan-plan, à pression transversale variable de 200 à 2 000 daN avec des outils en acier rapide, d'une surface de 1 cm<sup>2</sup>. La vitesse de déplacement est de 2 mm/s.

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

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

- Composition A une huile de protection utilisée sur les tôles comme protection contre la corrosion (QUAKER 8021) déposée à raison de 2 g/m<sup>2</sup>
- 5 - Composition B l'huile soluble AQUASAFE 21 à 6 % dans l'eau, déposée à raison de 500 mg/m<sup>2</sup>
- 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/m<sup>2</sup>
- 10 - 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/m<sup>2</sup>

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)

15

#### EXEMPLE 9

##### Caractérisation du pouvoir d'adsorption de l'inhibiteur ABTS

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

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)

Le graphe représenté en figure 4 montre qu'une goutte d'émulsion AQUASAFE 21 additivé 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.

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

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

Les emulsions 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.

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.

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.

EXAMPLE 10

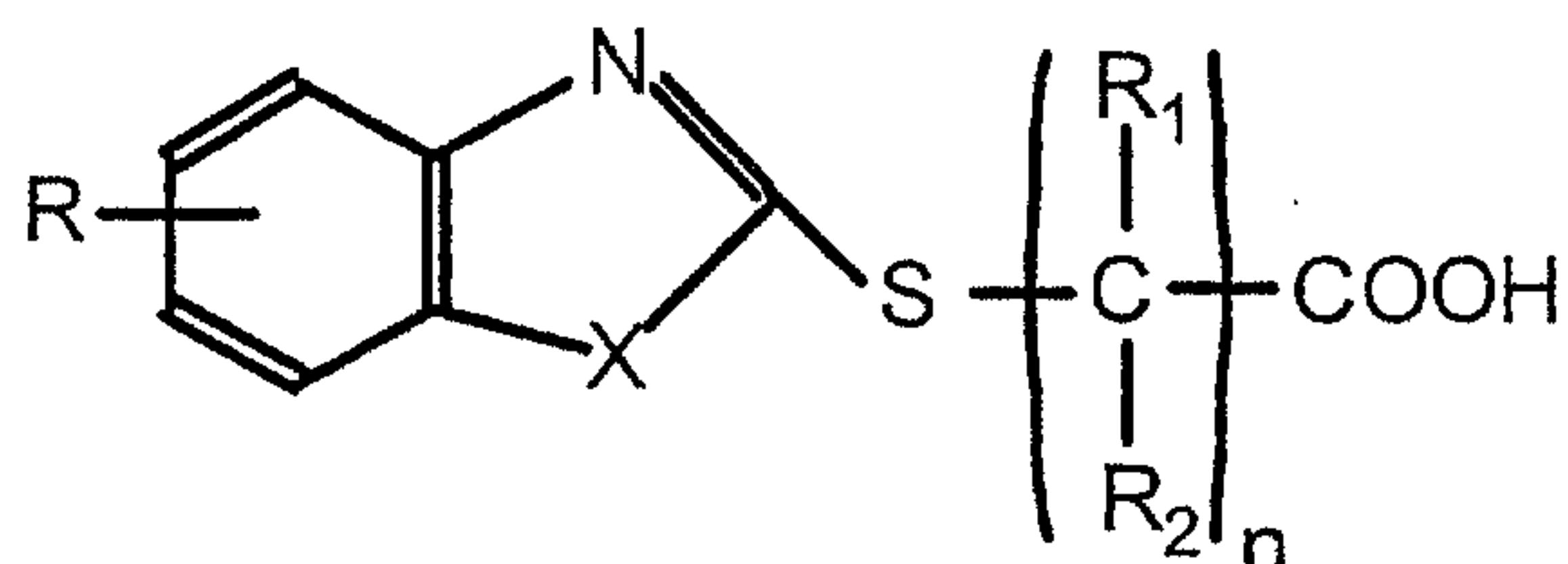
Comparaison du pouvoir d'adsorption ou de l'ABTS par rapport à d'autres inhibiteurs de corrosion hydrosolubles ou hydrosolubilisés.

5 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 10 MÉTHODE. 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 15 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 Ω cm<sup>2</sup> à 2.5 g/l). En ce qui concerne l'inhibiteur SER AD FA 379, la teneur en 20 ABTS dans cet inhibiteur est trop faible pour observer des résultats conformes à l'invention dans le domaine de concentration en inhibiteur considéré.

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 contenant dans sa phase aqueuse au moins un composé de formule I



10

dans laquelle les groupements R, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, un groupement halogénoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub> avec l'halogène pouvant être le chlore, brome, iodé ou fluor, un groupement cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>, une fonction carboxylique ou un groupement carboxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>,

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,

20 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.

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 1 et 2, 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 son sel d'éthanolamine ou d'ammonium.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que son pH est compris entre 8,2 et 9,5.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 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 quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'émulsion comprend en dispersion dans la phase aqueuse entre environ 3 et 8% en volume d'une huile.

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que ladite huile est une huile minérale choisie parmi les huiles de type paraffinique, naphténique ou les mélanges de celles-ci.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que l'inhibiteur de corrosion de la phase huile 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 quelconque des revendications 1 à 9, 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.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, 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 benzothiazolylthiosuccinique d'ammonium, présent à une concentration de l'ordre de 2,5 g/l.

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

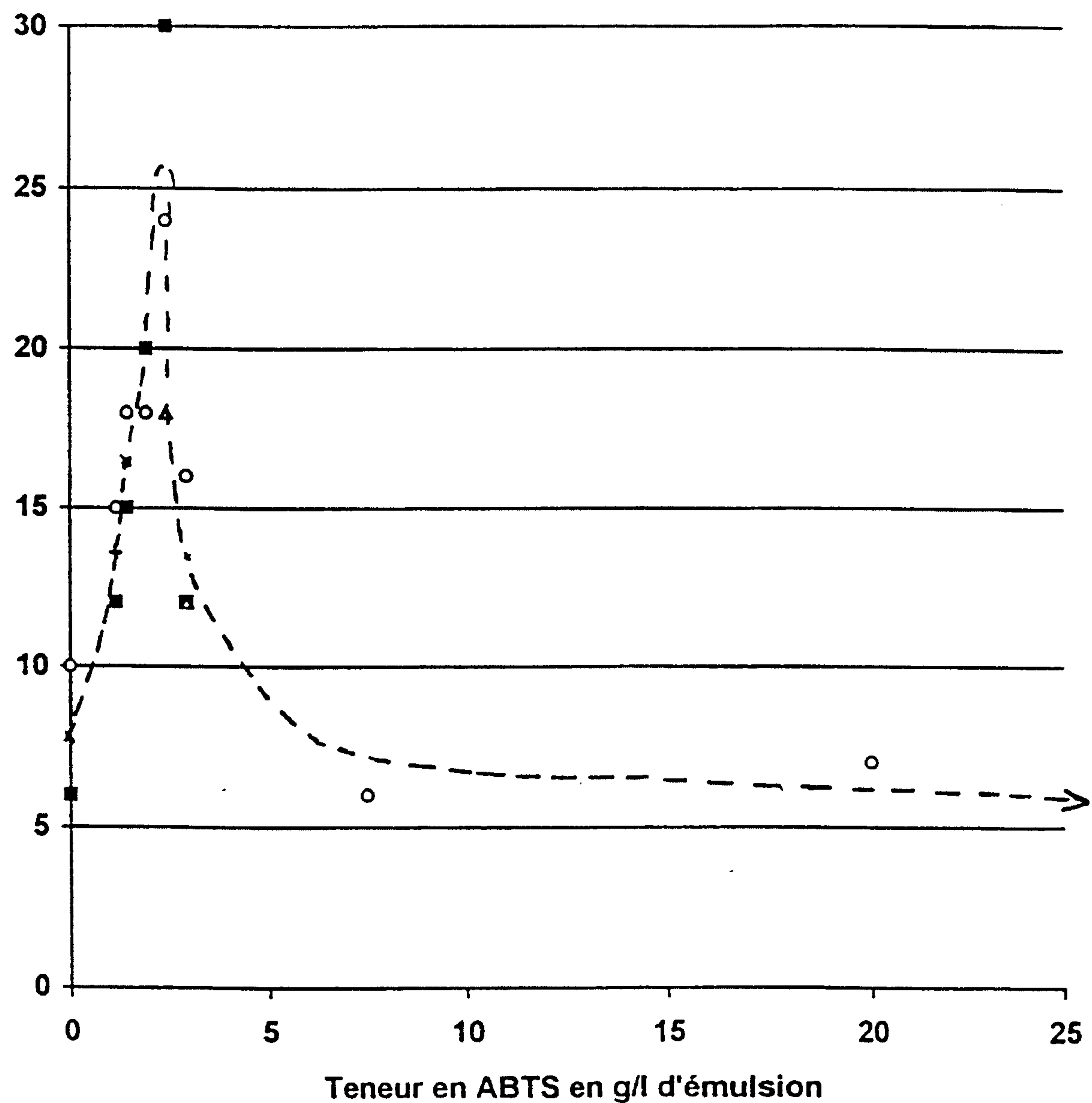
- appliquer sur une partie au moins de ladite pièce métallique une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et
- sécher ladite pièce métallique revêtue jusqu'à obtention d'un film sec.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisée 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.

16. Pièce métallique revêtue d'un film sec de protection temporaire contre la corrosion obtenu selon le 10 procédé de la revendication 14 ou 15, à partir d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

17. Pièce métallique selon la revendication 16, ayant une densité surfacique de film sec comprise entre 0,3 et 2 g/m<sup>2</sup>.

1/ 6

**Humidotherme FKW (nombre de cycles avant cotation 1)**FIG.1

2 / 6

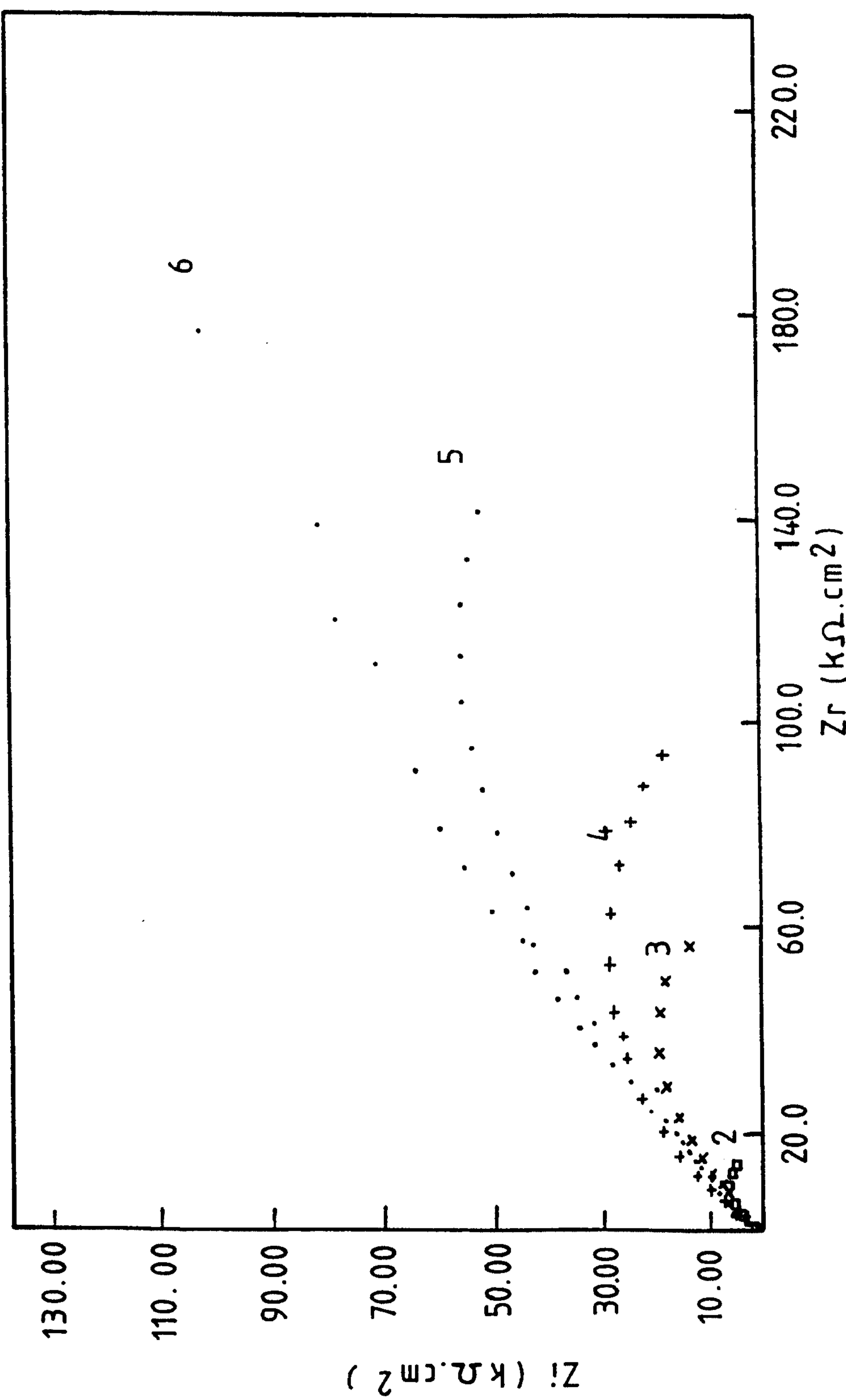


FIG. 2

3 / 6

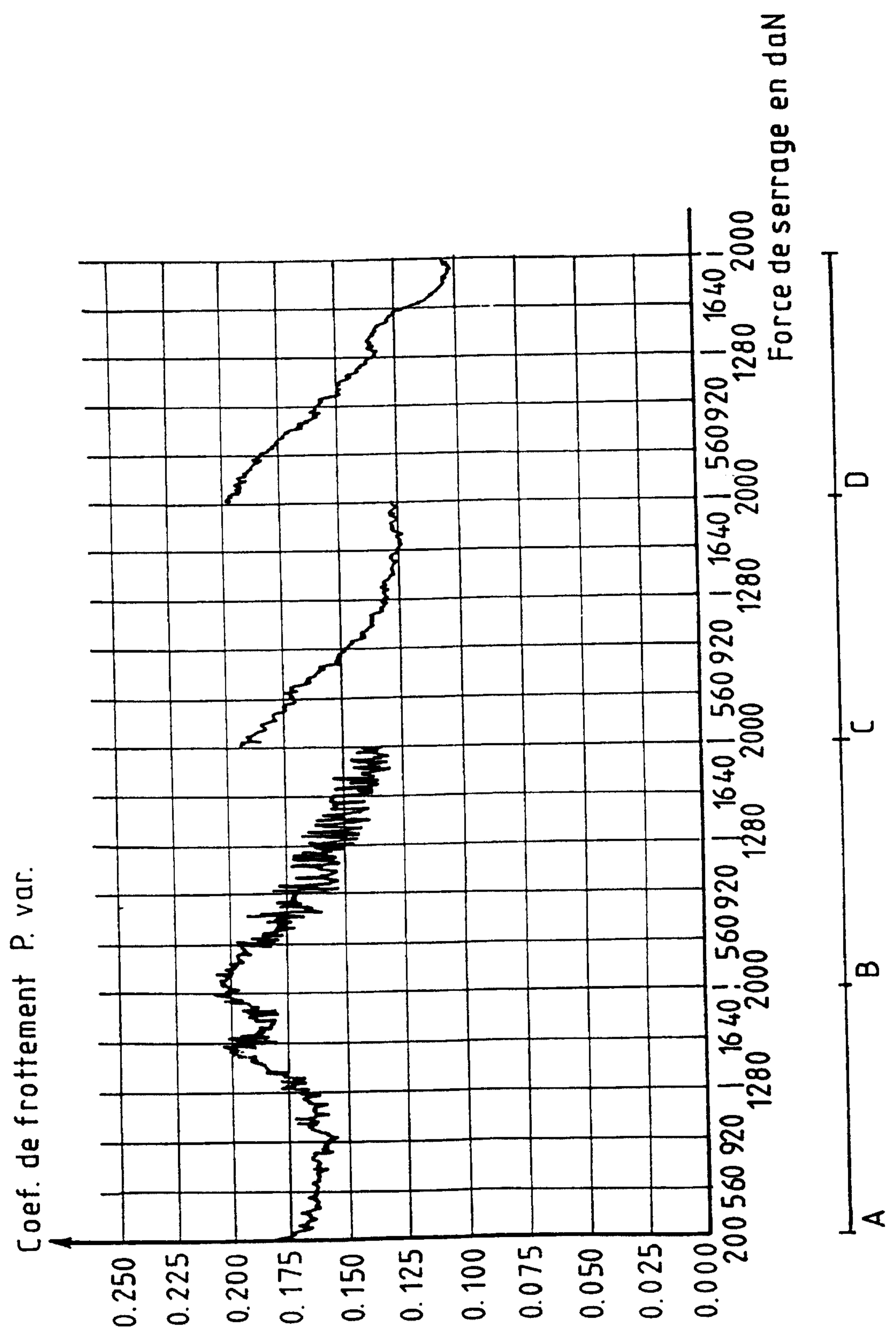
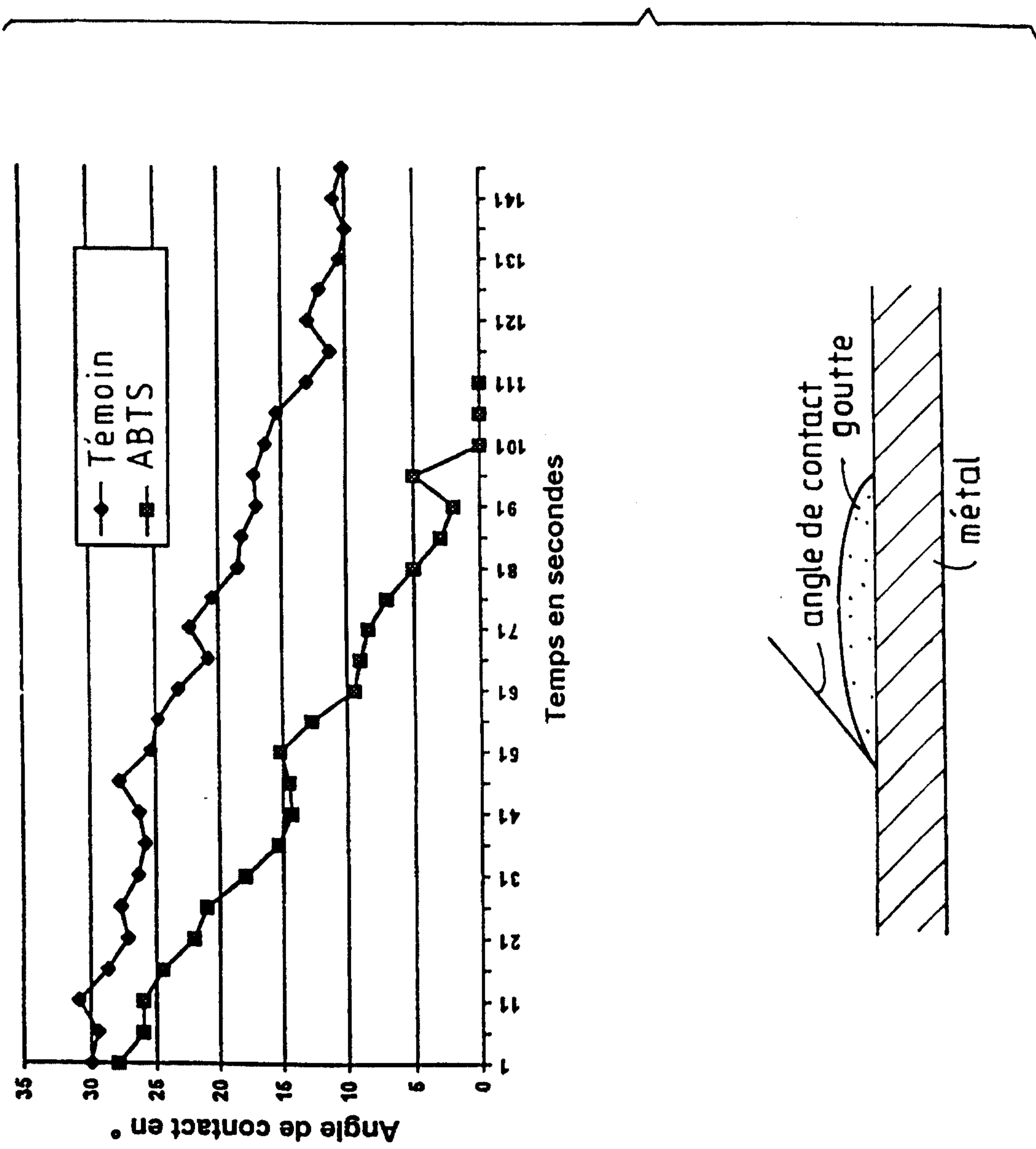


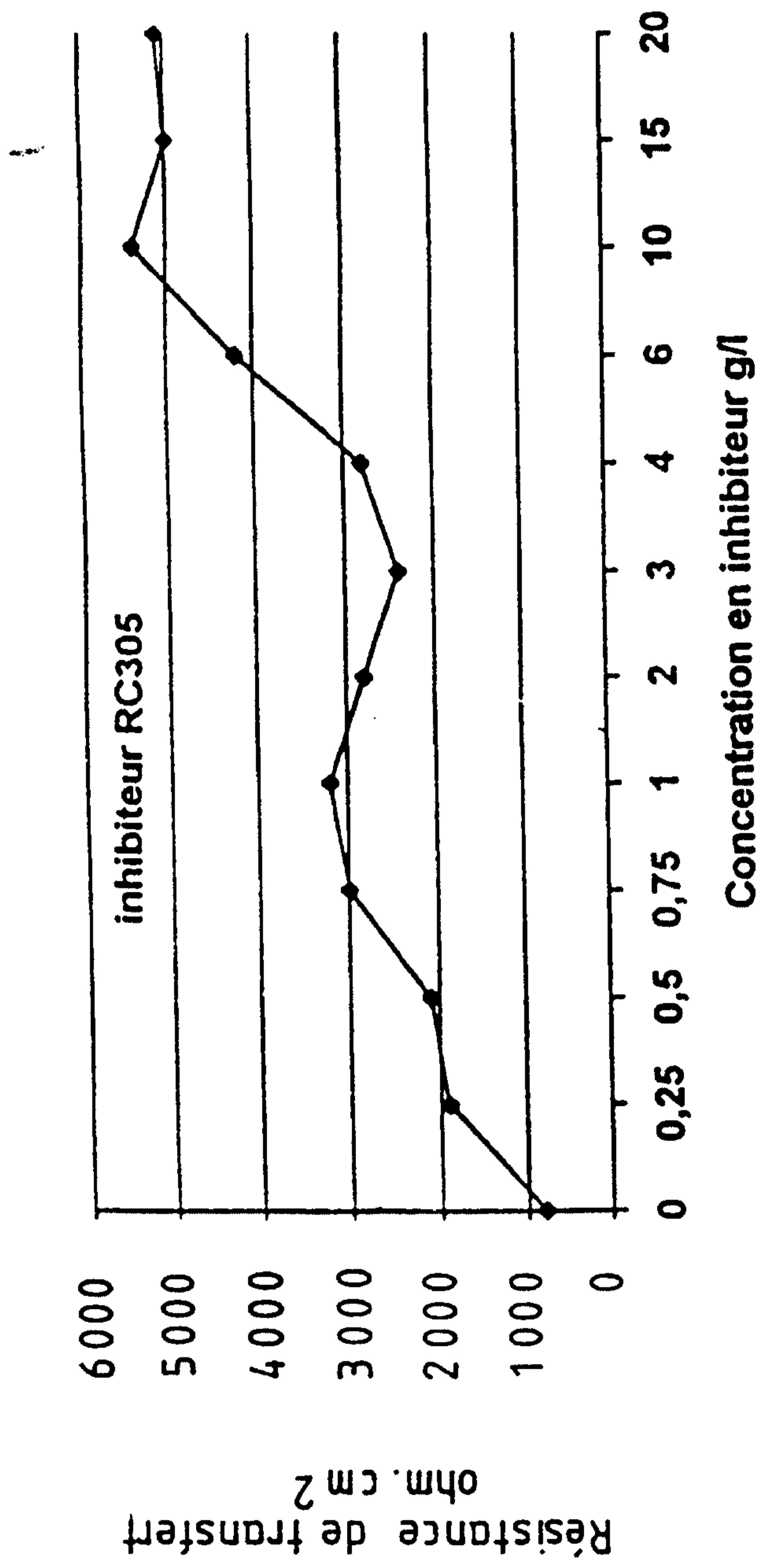
FIG. 3

4 / 6

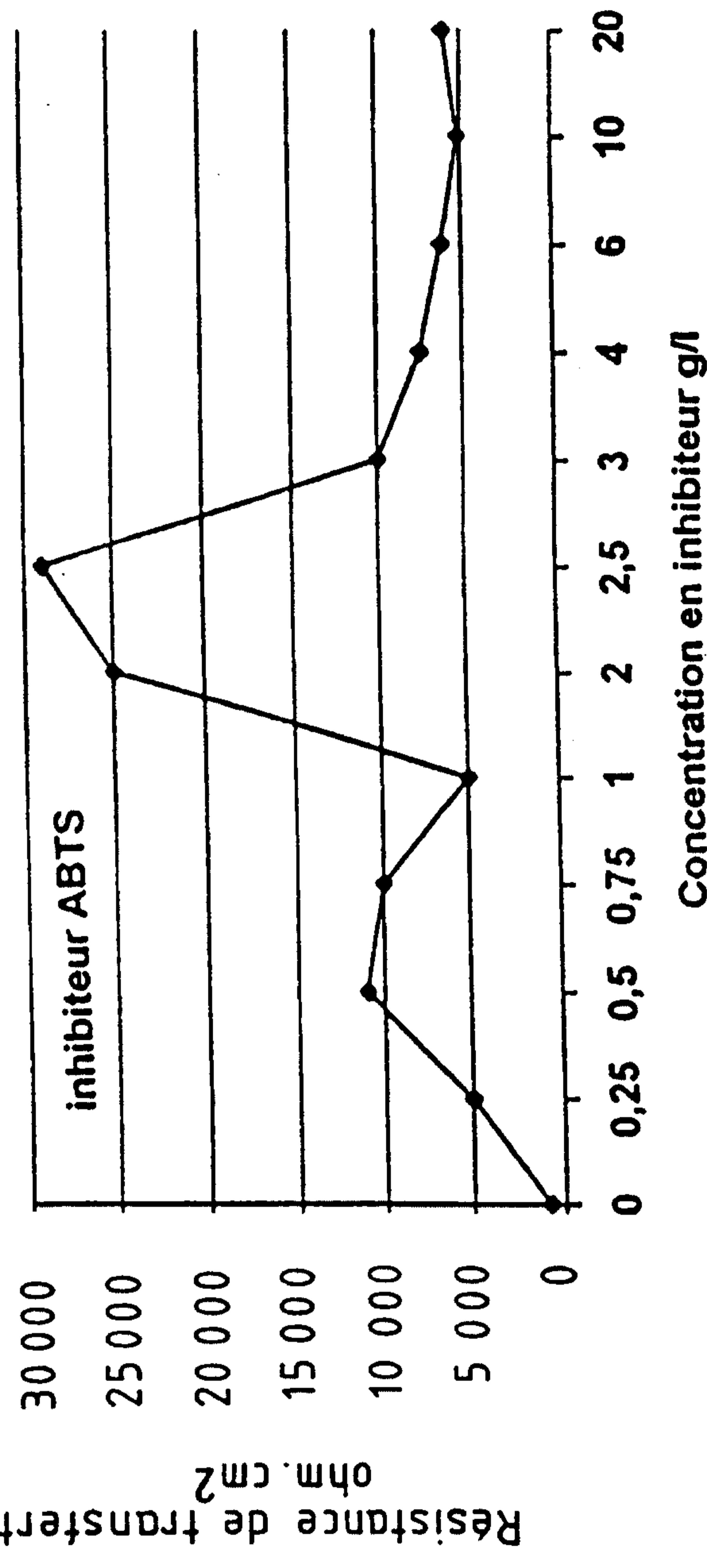
FIG. 4



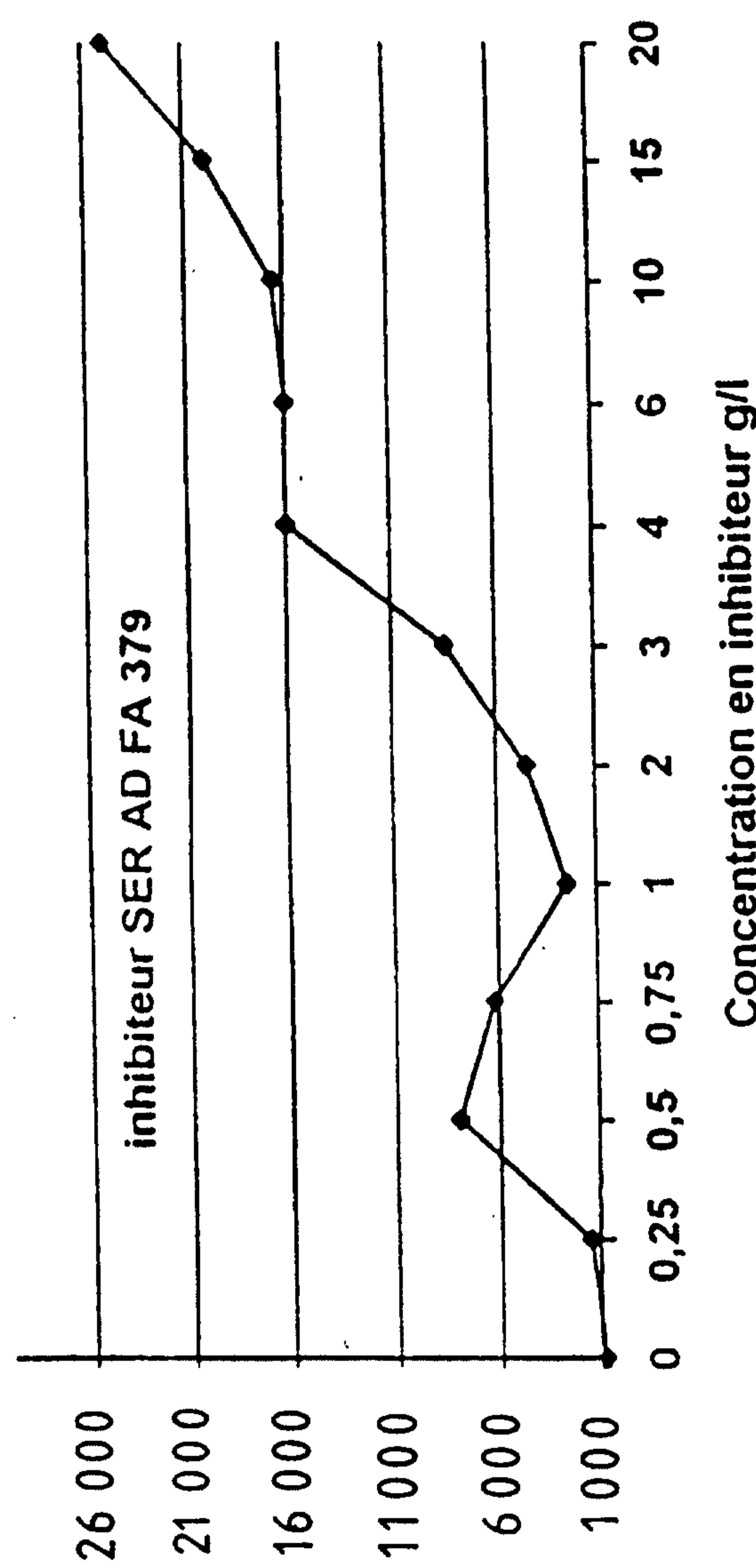
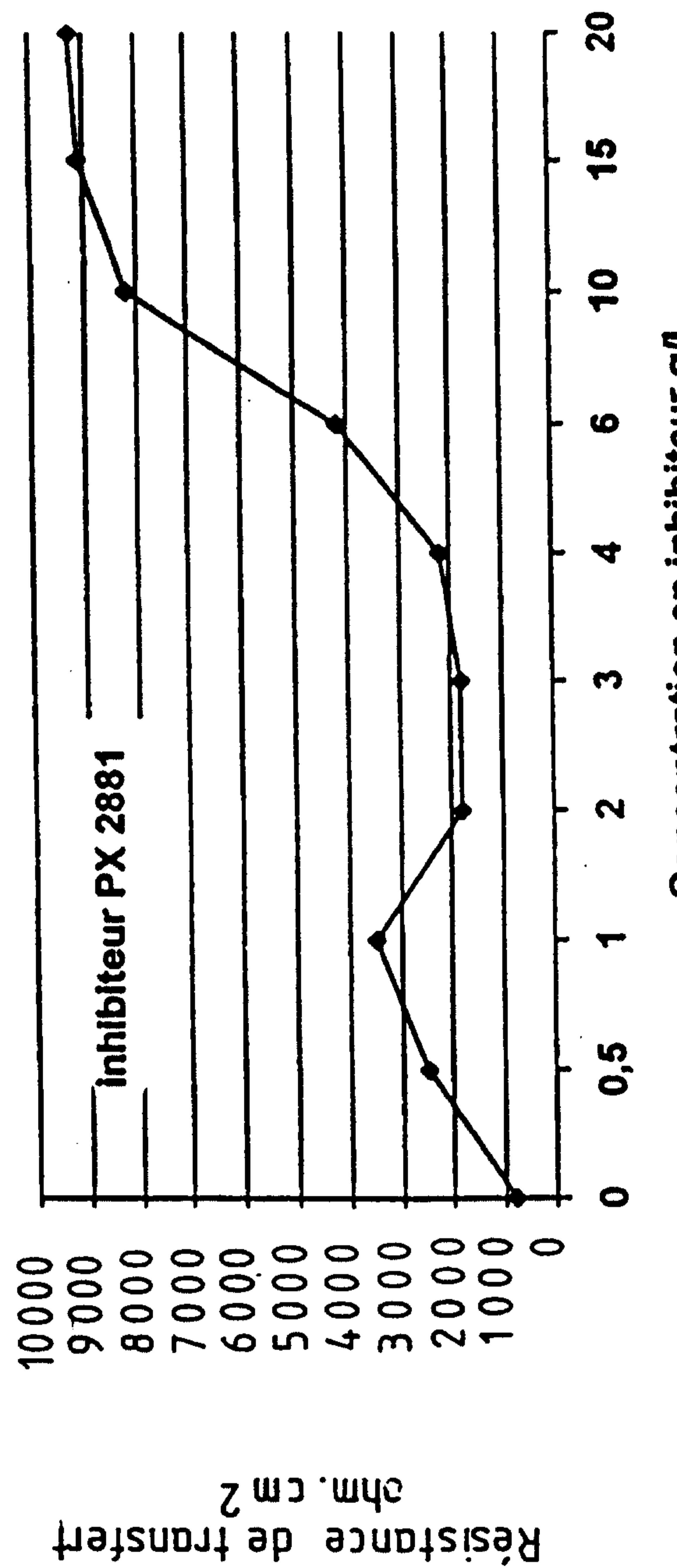
5 / 6

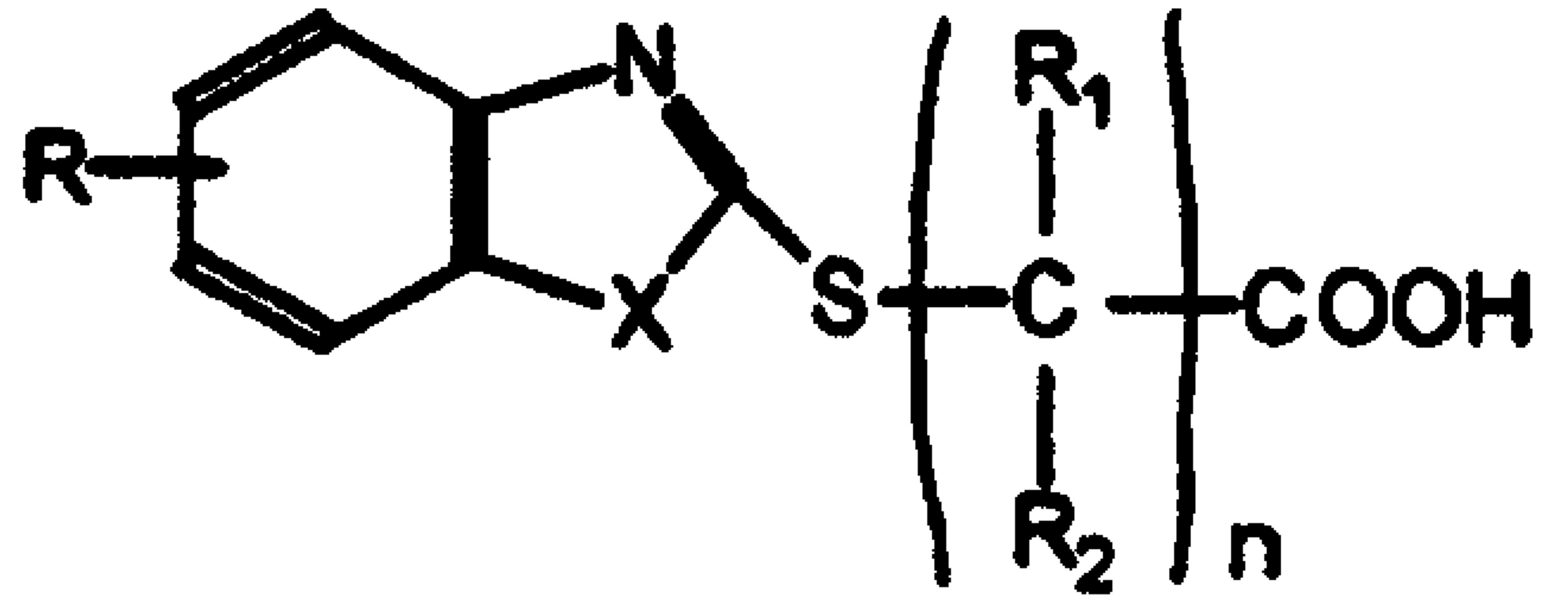


Concentration en inhibiteur g/l

FIG.5

6 / 6

FIG.6



( I )