



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2014/09/23
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/04/02
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2018/07/17
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/03/17
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2014/052372
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/044576
(30) **Priorité/Priority:** 2013/09/24 (FR13.59145)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C09K 8/54** (2006.01)

(72) **Inventeurs/Inventors:**
POU, TONG EAK, FR;
ALONZO, DENIS, FR;
BARRETO, GILLES, FR;
HISLER, KEVIN, FR

(73) **Propriétaire/Owner:**
ARKEMA FRANCE, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : FORMULATIONS ANTI-CORROSION STABLES AU STOCKAGE**
(54) **Title: ANTI-CORROSION FORMULATIONS WITH STORAGE STABILITY**

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un composé A porteur d'au moins un groupement -SH ou -S⁻, M⁺, d'au moins un enchaînement -C-G-C-, où G représente un atome de la colonne 16 du tableau périodique des éléments, ne comportant pas de groupement carboxy -C(=O)-OH ou -C(=O)-O⁻, et de masse molaire comprise entre 90 g. mol⁻¹ et 1000 g. mol⁻¹, comme additif dans une formulation inhibitrice de corrosion des métaux utilisées dans l'industrie pétrolière, et plus généralement dans tout type d'industrie de forage de minerais ou de composés fossiles, tels que le gaz ou le pétrole, afin d'en améliorer à la fois l'efficacité anti-corrosion et la stabilité au stockage. L'invention concerne également lesdites formulations inhibitrices de corrosion comportant au moins un composé A.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
2 avril 2015 (02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/044576 A3(51) Classification internationale des brevets :
C09K 8/54 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/052372(22) Date de dépôt international :
23 septembre 2014 (23.09.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13.59145 24 septembre 2013 (24.09.2013) FR(71) Déposants : CECA S.A. [FR/FR]; 89, Boulevard National,
F-92250 La Garenne Colombes (FR). ARKEMA
FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700
Colombes (FR).(72) Inventeurs : POU, Tong Eak; 6, rue des Vergers, F-69540
Irigny (FR). ALONZO, Denis; 12 Impasse de la Basse
Combe, F-69540 Irigny (FR). BARRETO, Gilles; 8 Clos
de la Grenive, F-69510 Messimy (FR). HISLER, Kevin; 4
Rue du Sergent Bernes Cambot, F-64000 Pau (FR).(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; ARKEMA France
(DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Co-
lombes Cedex (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises (règle 48.2.h))

(88) Date de publication du rapport de recherche internatio-
nale :

14 mai 2015

(54) Title : ANTI-CORROSION FORMULATIONS WITH STORAGE STABILITY

(54) Titre : FORMULATIONS ANTI-CORROSION STABLES AU STOCKAGE

(57) Abstract : The present invention concerns the use of at least one compound A comprising at least one -SH or -S⁻, M⁺ group, at least one -C-G-C- chain, in which G represents an atom from column 16 of the periodic table, not comprising a carboxy group -C(=O)-OH or -C(=O)-O⁻, and of a molar mass of between 90 g. mol⁻¹ and 1000 g. mol⁻¹, as an additive in a formulation inhibiting corrosion in metals used in the oil industry, and more generally in any kind of industry involving the drilling of ores or fossil compounds, such as gas or oil, in order to improve both the anti-corrosion performance and the storage stability of same. The invention also concerns said corrosion-inhibiting formulations comprising at least one compound A.(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un composé A porteur d'au moins un groupement -SH ou -S⁻, M⁺, d'au moins un enchaînement -C-G-C-, où G représente un atome de la colonne 16 du tableau périodique des éléments, ne comportant pas de groupement carboxy -C(=O)-OH ou -C(=O)-O⁻, et de masse molaire comprise entre 90 g. mol⁻¹ et 1000 g. mol⁻¹, comme additif dans une formulation inhibitrice de corrosion des métaux utilisées dans l'industrie pétrolière, et plus généralement dans tout type d'industrie de forage de minerais ou de composés fossiles, tels que le gaz ou le pétrole, afin d'en améliorer à la fois l'efficacité anti-corrosion et la stabilité au stockage. L'invention concerne également lesdites formulations inhibitrices de corrosion comportant au moins un composé A.

WO 2015/044576 A3

FORMULATIONS ANTI-CORROSION STABLES AU STOCKAGE

5 **[0001]** La présente invention concerne les formulations inhibitrices de corrosion des métaux utilisées dans l'industrie pétrolière et gazière, et plus spécifiquement dans tout type d'industrie de forage, complétion, stimulation et de production de minerais ou de composés fossiles, tels que gaz, pétrole, bitume et autres.

10 **[0002]** De telles formulations inhibitrices de corrosion sont déjà largement connues et les plus efficaces d'entre elles comprennent le plus souvent un ou plusieurs dérivés soufrés, notamment choisis parmi les mercapto-alcools et les mercapto-acides. Ainsi, les demandes WO 1998/041673, WO 2013/034846 et WO 2013/038100 décrivent des formulations inhibitrices de corrosion où l'addition de dérivés soufrés, par exemple d'acide thioglycolique, permet d'augmenter la performance desdites formulations inhibitrices. La demande WO 2001/012878 A1
15 décrit l'utilisation de mercapto-alcool dans le même but d'amélioration de la performance de formulations inhibitrices de corrosion.

20 **[0003]** Cependant, il a été observé que les formulations inhibitrices de corrosion comprenant un ou plusieurs dérivés soufrés, tels que ceux définis ci-dessus, et en particulier l'acide thioglycolique, sont peu stables au stockage, et ont tendance à développer des odeurs nauséabondes et non désirées.

25 **[0004]** Ces odeurs nauséabondes sont probablement dues à la décomposition des dérivés soufrés, et, sans être lié par la théorie, on pense aujourd'hui que les dérivés soufrés définis ci-dessus, comme par exemple l'acide thioglycolique, le mercapto-alcool et autres, se décomposent probablement en partie en sulfure d'hydrogène (H₂S) à la température de stockage. Plus la température de stockage est élevée plus la décomposition des dérivés soufrés, et en particulier lorsqu'il s'agit d'acide thioglycolique, est importante.

30 **[0005]** Ce phénomène de décomposition pose des problèmes d'hygiène industrielle et rend ainsi ces formulations inhibitrices de corrosion difficilement utilisables, en raison des odeurs désagréables qui s'en dégagent, voire dangereuses pour les utilisateurs. En effet, le sulfure d'hydrogène est toxique, même à très faibles concentrations dans l'air. Un autre problème lié à l'utilisation de certains des composés soufrés décrits ci-dessus est leur toxicité très élevée

qui rend très dangereuse leur manipulation lors de la fabrication desdites formulations inhibitrices de corrosion.

[0006] L'industrie gazière et pétrolière utilise déjà certains composés, dits capteurs d'H₂S (« H₂S scavengers » en langue anglaise), où ils sont
5 principalement mis en œuvre par injection dans les conduites de gaz, de pétrole brut ou d'eau ou fluides aqueux, afin de capter (piéger, ou encore neutraliser) les espèces acides présentes dans lesdites conduites.

[0007] Ces espèces acides, souvent corrosives, sont principalement dues à la présence d'humidité et de gaz dits « acides », tels que par exemple le sulfure
10 d'hydrogène (H₂S) et le dioxyde de carbone (CO₂) en présence d'H₂S.

[0008] Dans ce domaine, il est aujourd'hui communément établi de classer les capteurs d'H₂S dans deux grandes familles, les capteurs régénérateurs (« regenerative H₂S scavengers » en langue anglaise) et les capteurs non-régénérateurs (« non-regenerative H₂S scavengers » en langue anglaise).

[0009] Parmi les capteurs d'H₂S dits « régénérateurs », on peut citer par exemple
15 les alcanolamines comme la mono-éthanolamine, la di-éthanolamine ou encore la méthyléthanolamine.

[0010] Parmi les capteurs d'H₂S dits « non-régénérateurs », on peut citer par exemple les triazines et leurs dérivés, les oxydants comme le dioxyde de chlore, les
20 hypochlorites (par exemple eau de Javel), le peroxyde d'hydrogène, les sels de métaux de transition, (tels les sels de fer, cobalt, nickel, chrome, cuivre, zinc, manganèse, et autres), ou encore les aldéhydes, comme le formaldéhyde et le glyoxal.

[0011] Il pourrait ainsi être envisagé d'utiliser de tels capteurs d'H₂S pour piéger les sulfures résultant de la décomposition des dérivés soufrés présents dans les
25 compositions inhibitrices de corrosion. Cependant la plupart des capteurs régénérateurs et des capteurs non-régénérateurs souffrent de nombreux inconvénients qui rendent leur utilisation dans les formulations inhibitrices de corrosion peu adaptée.

[0012] Ainsi, les dérivés aminés, et en particulier les alcanolamines ne sont pas
30 assez efficaces pour éliminer l'H₂S issu de la dégradation de l'acide thioglycolique. Les oxydants, comme le dioxyde de chlore, l'eau de Javel, ou l'eau oxygénée sont difficilement utilisables en raison de leur corrosivité, qui va à l'encontre du but recherché.

[0013] En outre, la formation de solides insolubles avec certains de ces capteurs d'H₂S et l'acide thioglycolique dans les formulations anti-corrosion, rend ces formulations impropres à l'utilisation, tout risque de bouchage et colmatage des canalisations et des tubes d'injection devant être impérativement évité. Par ailleurs
5 les aldéhydes, comme le formaldéhyde et le glyoxal, sont toxiques et on cherche à minimiser, voire éviter leurs utilisations.

[0014] Par ailleurs, si ces capteurs d'H₂S sont en général efficaces pour piéger le sulfure d'hydrogène présent dans les conduites de gaz, de pétrole brut ou d'eau ou fluides aqueux, afin de capter (piéger, ou encore neutraliser) les espèces
10 acides présentes dans lesdites conduites, il n'est pas établi que ces capteurs d'H₂S pourraient être efficaces pour stabiliser les formulations inhibitrices de corrosion et empêcher leur décomposition afin d'éviter le dégagement d'H₂S.

[0015] En outre, l'ajout d'un tel capteur d'H₂S dans les formulations inhibitrices de corrosion correspondrait à une étape supplémentaire lors de la préparation de
15 telles formulations, et ainsi conduirait à une augmentation des coûts de fabrication et de vente de ces formulations.

[0016] Il reste par conséquent un besoin pour des formulations efficaces du point de vue de l'inhibition de la corrosion, comprenant au moins un composé soufré permettant d'augmenter la performance desdites formulations inhibitrices, qui
20 soient peu ou pas toxiques et/ou nocives, stables au stockage, de préparation aisée et économiquement rentables.

[0017] Ainsi un objectif de la présente invention est-il la mise à disposition de formulations anti-corrosion comprenant au moins un dérivé soufré et qui sont
25 stables au stockage, c'est-à-dire qui ne génèrent pas ou peu de mauvaises odeurs dans le temps. Un autre objectif de la présente invention est la mise à disposition de formulations anti-corrosion stables particulièrement adaptées et efficaces pour la prévention et le traitement de la corrosion dans le domaine de l'extraction pétrolière, gazière et de minerais en général.

[0018] Un autre objectif de l'invention est la mise à disposition de formulations
30 anti-corrosion stables, adaptées et efficaces pour la prévention et le traitement de la corrosion dans le domaine de l'extraction pétrolière, gazière et de minerais, lesdites formulations étant non-toxiques ou peu toxiques, c'est-à-dire ne comportant pas ou peu de composés qui pourraient s'avérer toxiques, nocifs et/ou

néfastes pour l'environnement, ou ne se décomposant pas en composés toxiques, nocifs et/ou néfastes pour l'environnement lors du stockage desdites formulations au cours du temps.

5 **[0019]** Les inventeurs ont maintenant découvert que les objectifs précités sont atteints en totalité ou au moins en partie grâce aux formulations selon l'invention telle qu'elle va être exposée dans la description qui suit. D'autres objectifs encore apparaîtront dans cette même description.

10 **[0020]** Ainsi, les formulations anti-corrosion selon la présente invention comprennent au moins un composé soufré spécifique pouvant avantageusement remplacer les composés soufrés communément utilisés dans de telles compositions inhibitrices de corrosion et bien connues de l'art antérieur. Ces composés soufrés spécifiques confèrent une meilleure stabilité au stockage auxdites formulations, la quantité d'H₂S dégagée lors du stockage est abaissée, et les performances d'inhibition de corrosion sont au moins de même niveau, voire de niveau supérieur, par rapport aux formulations inhibitrices de corrosion utilisées
15 aujourd'hui mais qui se sont montrées instables au stockage.

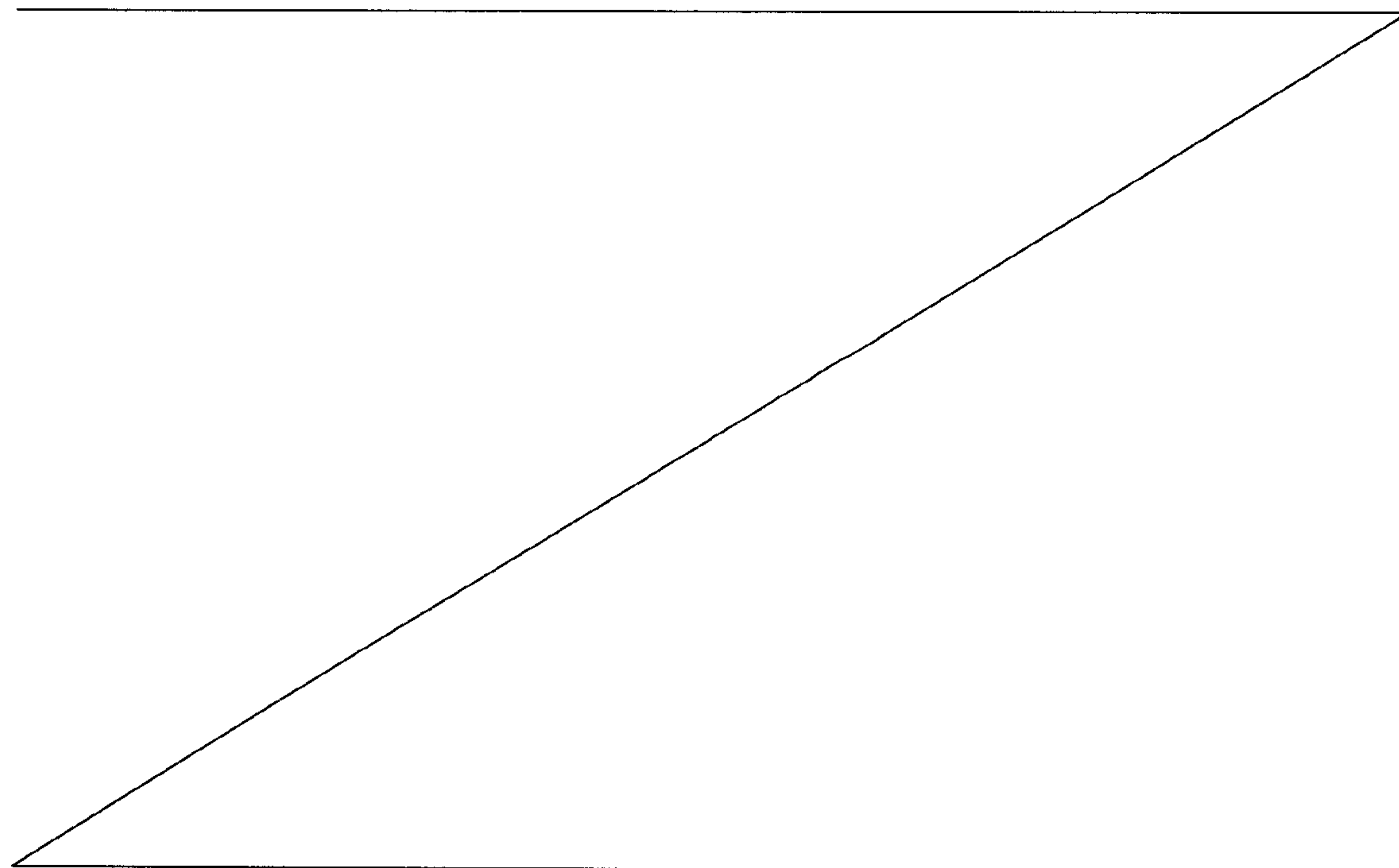
[0021] Ainsi, et selon un premier aspect, la présente invention concerne l'utilisation, comme additif dans une formulation inhibitrice de corrosion, afin d'en améliorer à la fois l'efficacité anti-corrosion et la stabilité au stockage, d'au moins
20 un composé A présentant au moins les caractéristiques suivantes :

- le composé A porte au moins un groupement -SH ou -S⁻, M^{p+}, où M^{p+} représente un cation d'un métal alcalin (colonne 1), ou d'un métal alcalino-terreux (colonne 2), ou d'un métal des colonnes 7, 8, 9, 10, 11, ou 12 du tableau périodique des éléments, p représentant la valence dudit métal prenant
25 la valeur 1, 2 ou 3,
- le composé A comporte au moins un enchaînement -C-G-C-, où G représente un atome de la colonne 16 du tableau périodique des éléments,
- le composé A ne comporte pas de groupement carboxy -C(=O)-OH ou -C(=O)-O⁻, et
- 30 • la masse molaire du composé A est comprise entre 90 g.mol⁻¹ et 1000 g.mol⁻¹, bornes incluses.

[0021a] La présente invention concerne aussi l'utilisation, comme additif dans une formulation inhibitrice de corrosion afin d'en améliorer à la fois l'efficacité

anti-corrosion et la stabilité au stockage, d'au moins un composé A présentant au moins les caractéristiques suivantes :

- le composé A porte au moins un groupement $-SH$ ou $-S^-$, M^{p+} , où M^{p+} représente un cation d'un métal alcalin (colonne 1), ou d'un métal alcalino-terreux (colonne 2),
5 ou d'un métal des colonnes 7, 8, 9, 10, 11, ou 12 du tableau périodique des éléments, p représentant la valence dudit métal et pouvant prendre la valeur 1, 2 ou 3,
- le composé A comporte au moins un enchaînement $-C-G-C-$, où G représente un atome de la colonne 16 du tableau périodique des éléments, et de préférence G
10 représente l'atome d'oxygène ou l'atome de soufre,
- le composé A ne comporte pas de groupement carboxy $-C(=O)-OH$ ou $-C(=O)-O^-$,
et
- la masse molaire du composé A est comprise entre 90 g.mol^{-1} et 1000 g.mol^{-1} , de
préférence entre 200 g.mol^{-1} et 1000 g.mol^{-1} , bornes incluses,
15 ladite formulation inhibitrice de corrosion comprenant au moins une amine ou dérivé d'amine.



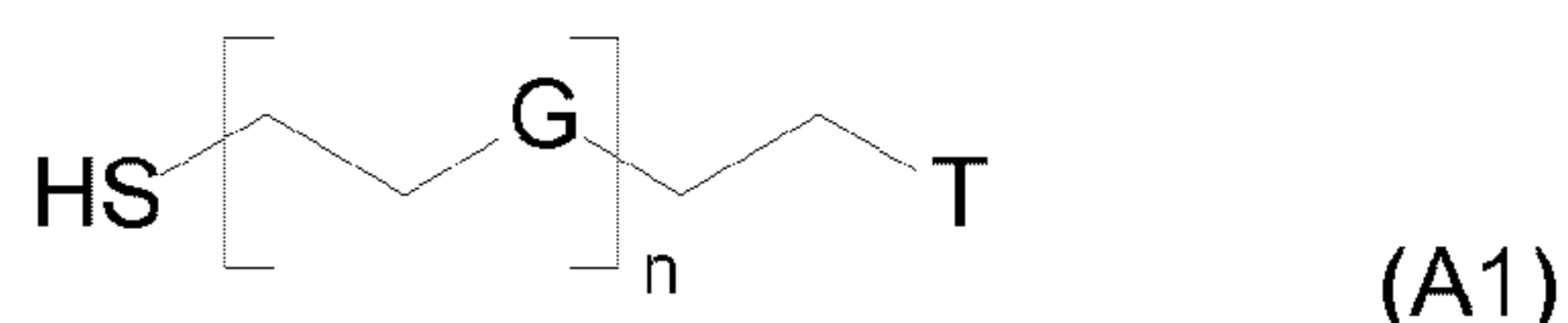
[0022] Selon un aspect préféré, M^{p+} représente un cation de métal alcalin choisi parmi sodium ou potassium et dans ce cas p représente 1, ou un cation de métal alcalino-terreux choisi parmi calcium ou magnésium et dans ce cas p représente 2, ou un cation d'un métal des colonnes 10, 11, ou 12 du tableau périodique des éléments choisi parmi zinc ($p = 2$) ou cuivre ($p = 1$ ou 2).

[0023] Il doit être compris que le composé A est électroniquement neutre, c'est-à-dire que le nombre de groupements $-S^-$ par cation M^{p+} est égal au nombre p , valence du contre-ion métallique dans le composé A.

[0024] Les composés A sont soit des composés connus et disponibles dans le commerce, soit des composés qui peuvent être aisément préparés à partir de modes opératoires connus de la littérature scientifique, de la littérature brevets, des Chemical Abstracts ou de l'Internet, ou encore en adaptant les modes opératoires précités.

[0025] Le composé A est ainsi une molécule de taille moyenne, porteuse d'au moins une fonction thiol ou thiolate, d'un hétéroatome de la colonne 16 du tableau périodique relié à deux atomes de carbone, et ne comportant pas de fonction acide carboxylique ou sel d'acide carboxylique.

[0026] Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le composé A est un mercapto-éther de formule A1 :



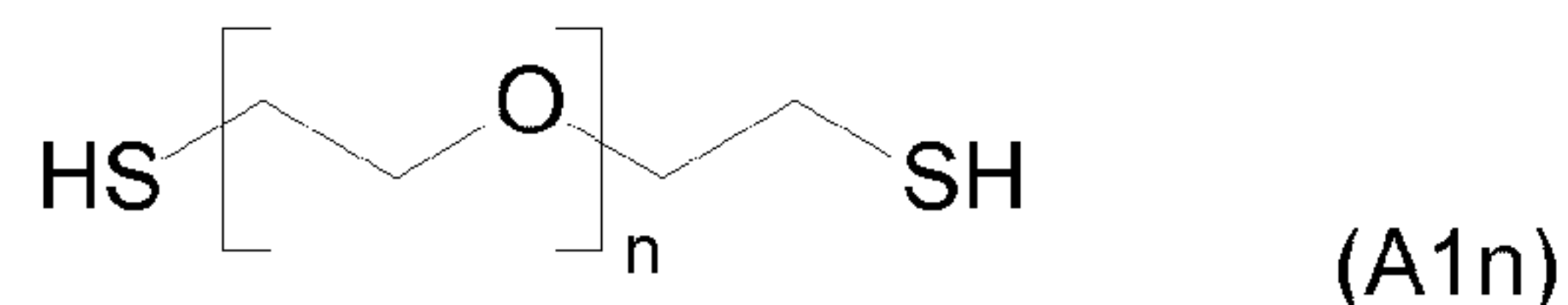
dans laquelle :

- G représente un atome de la colonne 16 du tableau périodique des éléments, et de préférence G représente l'atome d'oxygène ou l'atome de soufre,
- T représente le radical $-\text{OH}$ ou le radical $-\text{SH}$, de préférence T représente le radical $-\text{SH}$, et
- n représente un entier prenant les valeurs 1 à 10, bornes incluses, de préférence de 1 à 6, bornes incluses, de préférence n représente 1, 2, 3 ou 4.

[0027] On préfère tout particulièrement les composés de formule A1, pour lesquels G représente l'atome d'oxygène. On préfère également les composés de formule A1, pour lesquels T représente le radical $-\text{SH}$.

[0028] Selon un aspect tout particulièrement préféré de la présente invention, le composé de formule A1 répond à la formule A1n :

— 6 —



dans laquelle n représente un entier prenant les valeurs 1 à 10, bornes incluses, de préférence de 1 à 6, bornes incluses, de préférence n représente 1, 2, 3 ou 4.

[0029] Le composé de formule A1n dans lequel n représente 1 est le (2-mercaptoéthyl)éther, désigné par MEE dans la suite. Le composé de formule A1n dans lequel n représente 2 est le 2,2-(éthylodioxy)diéthanethiol ou dimercapto-1,8-dioxa-3,6-octane, plus connu sous l'acronyme DMDO, et commercialisé par la société Arkema. Le composé de formule A1n dans lequel n représente 3 est le dimercapto-1,8-trioxa-3,6,9-undécane.

[0030] Certains composés de formule A1n définis ci-dessus sont connus de la publication CN101354543, comme inhibiteurs de corrosion dans des formulations destinées à éliminer les films protecteurs lors de la préparation de circuits imprimés à base de cuivre. Cette publication n'enseigne ni ne suggère l'utilisation de ces composés de formule A1n comme additif dans une formulation elle-même inhibitrice de corrosion afin d'en améliorer l'efficacité anti-corrosion. De même cette publication n'enseigne pas et ne suggère pas que ces composés sont stables au stockage, et en particulier qu'ils ne génèrent pas d'odeurs nauséabondes, telles que celles par exemple celles dues à un dégagement d'hydrogène sulfuré.

[0031] D'autres composés A utilisables dans le cadre de la présente invention sont les thioglycolates d'alk(én)yles, dans lesquels le groupement alk(én)yle comporte de 1 à 20 atomes de carbone, et est de préférence choisi parmi méthyle, éthyle, prop(én)yles, but(én)yles, pent(én)yles, hex(én)yles, hept(én)yles, oct(én)yles, non(én)yles, déc(én)yles, undéc(én)yles, dodéc(én)yles, hexadéc(én)yles, heptadéc(én)yles, et octadéc(én)yles.

[0032] D'autres composés A également utilisables dans le cadre de la présente invention sont les dérivés soufrés du triglycidyléther, et par exemple les dérivés mercapto-éthyliques du triglycidyléther de triméthylolpropane, et en particulier le composé de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SH}]_3$.

[0033] D'autres composés A encore comprennent les dérivés du benzothiazole, et par exemple le mercaptobenzothiazolate de sodium (n° CAS : 2492-26-4), commercialisé par la société CECA S.A., sous le nom de marque Norust[®] GL 50.

[0034] Les composés A tels qu'ils viennent d'être définis sont particulièrement efficaces comme additifs dans les formulations anti-corrosion des métaux utilisées dans l'industrie pétrolière et gazière, et plus spécifiquement dans tout type d'industrie de forage, complétion, stimulation et de production de minerais ou de composés fossiles, tels que gaz, pétrole, bitume et autres. Ces composés A permettent aux dites formulations anti-corrosion d'être stables lors de leur stockage, mais aussi permettent de remplacer avantageusement les dérivés soufrés, généralement présents dans lesdites formulations anti-corrosion dans le but d'en améliorer encore l'efficacité.

[0035] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne une formulation inhibitrice de corrosion comprenant :

- a) au moins une amine ou dérivé d'amine,
- b) au moins un composé A défini précédemment, et
- c) éventuellement un solvant ou un mélange de deux ou plusieurs solvants.

[0036] La formulation inhibitrice de corrosion selon l'invention peut ainsi comprendre un solvant ou un mélange de deux ou plusieurs solvants, le ou les solvants étant de préférence choisis parmi l'eau et les solvants organiques hydrosolubles, et en particulier les solvants organiques de type alcools et/ou glycols.

[0037] De manière générale :

- le composant a) représente de 40% à 99,5% en poids, de préférence de 55% à 85% en poids, de préférence encore de 55% à 75% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c),
- le composant b) représente de 0,5% à 30% en poids, de préférence de 2% à 20% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c),
- le composant c) représente de 0% à 59,5% en poids, de préférence de 20% à 59% en poids, de préférence encore de 30% à 59% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c).

[0038] Les composants a) des formulations de la présente invention sont les dérivés azotés communément utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière et gazière.

[0039] Parmi ces composants a), on peut citer à titre d'exemples non limitatifs les amines, les amines éthoxylées, les amino-acides, les imidazolines, ainsi que leurs dérivés et leurs sels, et en particulier alkyl-imidazo-polyéthylène-amines décrites dans la demande WO 1998/041673, les carboxylates d'imidazoline-amines décrits dans la demande WO 2010/031963, les alkylimidazolines quaternaires, les alkylimidazolines alcoxylées, les amines grasses, les dérivés d'amines grasses (amino-acides, amino-alcools, amido-amines, ammoniums, ammoniums quaternaires, les pyridines et dérivés, tels que par exemple les pyridiniums, les quinolines et dérivés, tels que par exemple les quinoliniums), les imidazolines substituées par au moins une chaîne grasse, les imidazolines alcoxylées, les ester-amines, les éther-amines décrites dans la demande WO 2013/034846, ou encore la MOPA (méthoxy-3-propylamine), l'EDIPA (N,N-di-*iso*-propyléthylamine), les alkylamines décrites dans la demande WO 2013/038100, ainsi que les amines oxy-alkylées (par exemple oxy-éthylées et/ou oxy-propylées et/ou oxy-butylées) tel que par exemple les Noramox[®], et en particulier le Noramox[®] C11, commercialisés par la société CECA S.A, les bétaïnes et alkylbétaïnes, les dérivés N-oxydes des amines précitées, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs des composés ci-dessus, tels que ceux commercialisés par la société CECA S.A. sous les dénominations commerciales Norust[®] 97 BX, Norust[®] 103, Norust[®] 575, Norust[®] 740, Prochinor[®] IC 32, Prochinor[®] IC 1950, et autres.

[0040] Comme indiqué précédemment, les formulations inhibitrices de corrosion connues à ce jour et qui contiennent au moins un composé soufré, en particulier celles contenant de l'acide thioglycolique, se sont souvent montrées instables dans le temps (notamment lors d'un test de stockage à 60°C, pendant 8 jours), dans la mesure où elles s'accompagnaient d'une forte odeur qui pouvait être liée à un dégagement important d'H₂S (supérieur à environ 70 ppm). En raison de ce fort dégagement d'H₂S gazeux et de la toxicité de ce gaz, ces formulations inhibitrices de corrosion ne sont pas utilisables sans protection adaptée.

[0041] Ainsi, la suppression partielle ou totale des agents soufrés connus à ce jour et l'ajout d'au moins un composé A (composant b) dans ces formulations permet une meilleure stabilité dans le temps, et une absence quasi-totale de dégagement de mauvaise odeur, en particulier une absence quasi-totale de dégagement d'H₂S.

[0042] Parmi les composants c) des formulations selon la présente invention, on peut citer, à titre d'exemples non-limitatifs l'eau et les solvants organiques, ainsi que les mélanges d'eau avec au moins un solvant organique. Les solvants organiques qui peuvent être utilisés sont de préférence des solvants organiques hydrosolubles et peuvent être par exemple choisis parmi les alcools et les éthers et plus particulièrement parmi les alcanols et les glycols, plus particulièrement le méthanol, l'éthanol, le glycol, le monoéthylèneglycol (MEG), le diéthylèneglycol (DEG), le triéthylèneglycol (TEG), le 2-butoxyéthanol, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

[0043] Les formulations selon la présente invention peuvent également comprendre, bien que ceci ne soit pas préféré, un ou plusieurs autres composés porteurs d'au moins un atome de soufre et d'au moins un, de préférence au moins deux, atome(s) de carbone. Parmi ces composés on peut citer en particulier et à titre d'exemples non-limitatifs, les alcools et acides comportant au moins un atome de soufre, en plus particulièrement le mercapto-éthanol, le mercapto-propanol, l'acide thioglycolique, l'acide mercapto-acétique, l'acide mercaptopropionique, pour ne citer que les plus aisément disponibles d'entre eux, l'acide thioglycolique (ATG) étant tout particulièrement préféré, l'association ATG étant tout particulièrement avantageuse. En effet, le DMDO étant stable à haute température (150°C) et l'ATG présentant une certaine instabilité même à température ambiante, une telle association présente un intérêt tout particulièrement intéressant en termes de stabilité et de pouvoir anti-corrosion.

[0044] La formulation inhibitrice de corrosion selon la présente invention peut également comprendre un ou plusieurs capteurs d'H₂S, et avantageusement ceux choisis parmi les capteurs régénérateurs (« regenerative H₂S scavengers » en langue anglaise) et les capteurs non-régénérateurs (« non-regenerative H₂S scavengers » en langue anglaise), de préférence au moins un capteur non régénérateur, et de préférence encore choisi parmi les triazines et leurs dérivés, les oxydants comme le dioxyde de chlore, les hypochlorites (par exemple eau de Javel), le peroxyde d'hydrogène, les sels de métaux de transition, (tels les sels de fer, cobalt, nickel, chrome, cuivre, zinc, manganèse, et autres), ou encore les aldéhydes, comme le formaldéhyde et le glyoxal.

[0045] La quantité de capteur(s) d'H₂S, et en particulier de composé(s) porteur d'au moins un motif triazine, dans la formulation inhibitrice de corrosion de la présente invention peut varier dans de grandes proportions selon la nature et la quantité des autres composants présents dans ladite formulation et est
5 généralement comprise entre 0,5% en poids et 10% en poids, de préférence entre 0,5% et 5% en poids, par exemple environ 2% en poids, par rapport au poids total de la formulation.

[0046] Les formulations selon la présente invention peuvent en outre comprendre un ou plusieurs autres additifs, charges, et autres, inertes vis-à-vis de l'efficacité
10 de l'activité inhibitrice de corrosion et bien connus de l'homme du métier dans le domaine de l'extraction des hydrocarbures et autres minerais fossiles ou minéraux. Parmi ces additifs, on peut citer, de manière non limitative, les stabilisants, les conservateurs, les agents anti-U.V., les ignifugeants, les colorants, d'autres capteurs d'H₂S (comme définis précédemment, tels que les aldéhydes, et
15 par exemple et de manière non limitative le formaldéhyde ou le glyoxal) et autres.

[0047] La quantité ajoutée de ce(s) additif(s) peut varier dans de grandes proportions, selon l'effet désiré, les réglementations en vigueur, les conditions requises de solubilité, de compatibilité, et autres. En règle générale, cette quantité
20 varie de quelques ppm en poids à quelques pourcents en poids, par rapport au poids total de la formulation de l'invention.

[0048] Selon encore un autre aspect, les compositions de la présente invention telles qu'elles viennent d'être définies peuvent être utilisées seules, en association, ou en mélange ou en formulation avec un ou plusieurs autres inhibiteurs, destinés à inhiber d'autres types de corrosion rencontrés dans le
25 domaine de l'extraction des hydrocarbures, par exemple corrosion rencontrée lors de la réinjection d'eau, la fracturation hydraulique, l'acidification, le forage comme par exemple les alcools acétyléniques, ou encore destinés à inhiber la formation d'hydrates ou leur agglomération, à éviter, ou empêcher l'apparition de dépôts, à éviter, ou empêcher le développement de bactéries, à favoriser l'écoulement, et
30 autres.

[0049] La quantité ajoutée de ce ou ces autres inhibiteur(s) peut varier dans de grandes proportions, selon l'effet désiré, les réglementations en vigueur, les conditions requises de solubilité, de compatibilité, et autres. En règle générale,

cette quantité varie de 0,1% à 60%, généralement de 0,5% en poids à 40% en poids, de préférence de 1% à 20% en poids, par rapport au poids total de formulation. Ces proportions peuvent toutefois être différentes en fonction de l'effet inhibiteur souhaité, et par exemple, pour les inhibiteurs permettant d'éviter la formation ou l'agglomération d'hydrates, la proportion entre la masse desdits inhibiteurs d'hydrates et celle des composants a), b) et c) et éventuellement d) peut atteindre un rapport pondéral de 30 000 pour 10.

[0050] Selon un mode de réalisation de la présente invention, les formulations inhibitrices de corrosion contiennent au moins une composition anti-dépôt de minéraux, ladite composition anti-dépôt comprenant par exemple et à titre non limitatif au moins un composé choisi parmi les amino-phosphonates acides ou neutralisés, les poly(acides acryliques), les poly(acrylates d'alkyle), les copolymères à base d'acides phosphino-carboxyliques, les tanins, les lignosulfonates, les polyacrylamides, les naphthalène-sulfonates, et autres, comme par exemple décrit dans la demande WO 2013/034846.

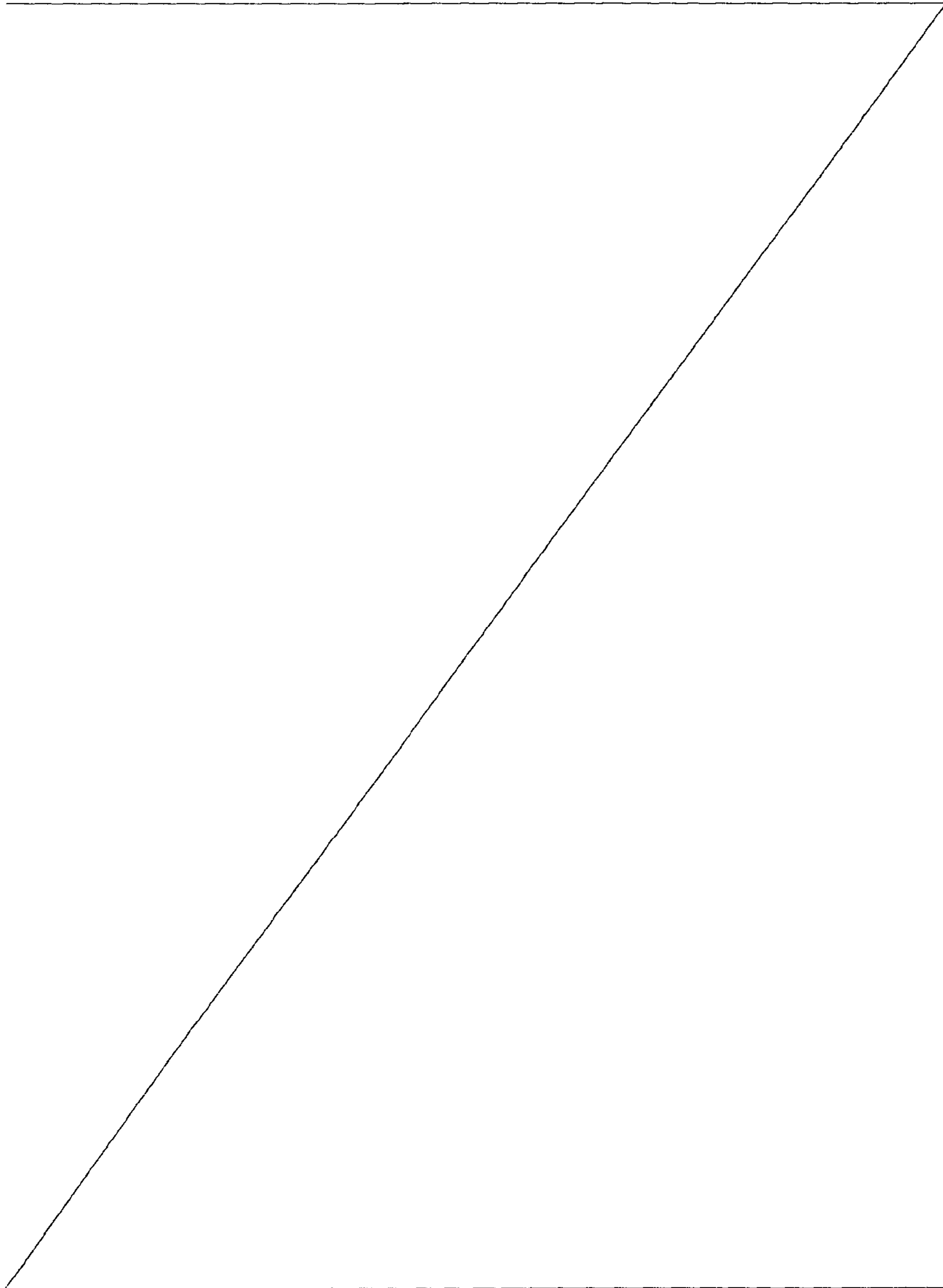
[0051] Les formulations anti-corrosion selon l'invention peuvent être préparées par tous moyens connus, et en général par simple mélange des divers composants desdites compositions dans un ordre quelconque.

[0052] Grâce à la présente invention, il est maintenant possible de disposer de formulations inhibitrices de corrosion comprenant un produit soufré, qui sont stables au stockage, qui ne développent pas d'odeurs nauséabondes au stockage, qui ne dégagent pas de gaz toxique, en particulier pas d'H₂S. En outre, les performances anti-corrosion des formulations inhibitrices de corrosion selon l'invention sont améliorées, en comparaison avec les formulations correspondantes communément utilisées et connues à ce jour de l'homme du métier.

[0053] Ainsi, et selon encore un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins une formulation inhibitrice de corrosion selon l'invention pour le traitement ou le traitement préventif de la corrosion des conduites métalliques corrodables au contact de milieux corrosifs dans l'industrie pétrolière, gazière et minière. Avantageusement, la formulation inhibitrice de corrosion selon l'invention est utilisée pour le traitement préventif de la corrosion des conduites métalliques corrodables au contact de milieux corrosifs dans l'industrie pétrolière, gazière et minière.

11a

[0054] En effet, lors de l'extraction des hydrocarbures (ou production des hydrocarbures), plus particulièrement lors de l'extraction de pétrole brut ou de l'extraction de gaz des couches souterraines, voire de minerais, on produit



généralement simultanément avec les hydrocarbures ou les minerais, de l'eau et des gaz qui sont remontés vers la surface. La présence d'eau, en quantités plus ou moins importantes, est ainsi inhérente à l'extraction d'hydrocarbures et de minerais en sous-sol, et est à l'origine de nombreux problèmes qui viennent perturber les lignes de production.

[0055] En effet, cette présence d'eau, notamment en présence des gaz extraits, est très souvent responsable de la corrosion des tuyaux, canalisations, tubes, vannes et autres éléments métalliques. En outre, dans certains cas, cette eau est ré-injectée dans les couches souterraines comme auxiliaire d'extraction.

[0056] Les formulations inhibitrices de corrosion selon la présente invention trouvent ainsi une utilisation tout à fait avantageuse dans tous les domaines de l'industrie pétrolière et gazière, et plus spécifiquement dans tout type d'industrie de forage, complétion, stimulation et de production de minerais ou de composés fossiles, tels que gaz, pétrole, bitume et autres, tels que par exemple, et de manière non limitative dans les techniques de forage, de fracturation par injection de fluide, d'acidification des réservoirs de composés fossiles, d'injection de fluides dans les réservoirs souterrains contenant des composés fossiles, ainsi que dans les techniques de leurs productions et récupérations assistées.

[0057] Ces formulations peuvent être injectées selon toutes méthodes bien connues de l'homme du métier, en continu, en batch ou en squeeze, de préférence en continu, dans les lignes d'extraction, dans les lignes d'injection des eaux de production, et de manière générale dans tout fluide aqueux, organique ou hydro-organique mis en œuvre dans les champs d'extraction. On peut par exemple également injecter ces formulations via le système dit « gas-lift », bien connu de l'homme du métier.

[0058] La quantité injectée de formulation(s) inhibitrice(s) de corrosion selon l'invention peut varier dans de grandes proportions, selon les besoins et la nature et la composition des produits extraits. En règle générale la quantité injectée est comprise entre 1 ppm et 1000 ppm, de préférence entre 50 ppm et 800 ppm, où « ppm » représente des parties en poids de formulation(s) inhibitrice(s) de corrosion pour un million de parties en volume de fluide aqueux, organique ou hydro-organique à traiter.

[0059] La formulation inhibitrice de corrosion selon l'invention est efficace sur tous les métaux corrodables présents dans les domaines précités d'industrie de forage, complétion, stimulation et de production de minerais ou de composés fossiles. La formulation inhibitrice de corrosion de l'invention s'est montrée particulièrement efficace pour l'inhibition de la corrosion des aciers de tous types, et, notamment les aciers alliés, et tout particulièrement les alliages avec le nickel, le chrome, le molybdène, le silicium, le titane et le vanadium, mais aussi les aciers inoxydables martensitiques et austénitiques, et autres.

[0060] Les exemples suivants, non limitatifs, permettent d'illustrer et de mieux comprendre l'invention, sans en limiter la portée.

EXEMPLES

Méthodes de mesure

Mesure de la quantité d'H₂S dégagée

[0061] Dans un flacon de 100 mL sont introduits 50 mL de formulation inhibitrice de corrosion à tester. Le flacon est fermé hermétiquement et conservé à 60°C pendant huit jours. La quantité d'H₂S dégagée est ensuite mesurée en prélevant un échantillon de phase gazeuse à l'aide d'une pompe munie d'un tube Dräger. Le gaz passe à travers le tube dont le changement de couleur indique la quantité d'H₂S dégagée.

Mesure de la vitesse de corrosion

[0062] L'efficacité anti-corrosion est exprimée sous forme de vitesse de corrosion d'un acier au carbone en fonction du temps. La vitesse de corrosion est déterminée par la méthode dite LPR (« Linear Polarization Resistance ») en utilisant un système à trois électrodes, une électrode de travail en acier au carbone, une électrode de référence au calomel saturé et une contre-électrode en platine. Ces trois électrodes sont placées dans une cellule de corrosion en verre à double enveloppe contenant 700 mL de milieu corrosif, préalablement désaéré par barbotage d'azote, puis saturée par barbotage de CO₂. Le barbotage de CO₂ est maintenu pendant toute la durée de l'expérience.

[0063] L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion est exprimée en pourcentage d'efficacité, selon la relation suivante :

$$\% \text{Eff (IC)} = \frac{[(V_{\text{cor1}}) - (V_{\text{cor2}})]}{(V_{\text{cor1}})} \times 100$$

où : %Eff (IC) représente le pourcentage d'efficacité de la formulation anti-corrosion, Vcor1 représente la vitesse de corrosion en absence de formulation anti-corrosion et Vcor2 représente la vitesse de corrosion en présence de formulation anti-corrosion.

5 **[0064]** Les vitesses de corrosion en absence et en présence de formulation anti-corrosion sont mesurées et suivies en fonction du temps à l'aide d'un potentiostat Gamry. En présence d'inhibiteur de corrosion, plus la vitesse de corrosion est faible plus l'inhibiteur est efficace.

10 **Exemple 1 :** Tests sur une formulation inhibitrice de corrosion (Référence 1)

[0065] La température de travail est de 80°C. Les essais sont réalisés par introduction de 25 ppm (poids/volume) de formulation inhibitrice de corrosion. Le milieu corrosif est une solution synthétique à 1 g.L⁻¹ de chlorure de sodium (NaCl), c'est-à-dire une solution de même composition que l'eau du site où il y a corrosion. Ce milieu est saturé par barbotage de CO₂ tout au long de l'expérience. La température de travail est de 80°C.

15 **[0066]** Les formulations anti-corrosion testées sont détaillées dans le tableau 1 suivant, où les pourcentages sont exprimés en poids :

-- Tableau 1 --

Formulation	Réf. R1 sans ATG	Réf. R1 + ATG	Réf. R1 + DMDO	Réf. R1 + MEE	Réf. R1 + Norust® GL 50
Norust® 97 BX formulé sans ATG	100	95	95	95	95
Acide thioglycolique	-	5	-	-	-
DMDO	-	-	5	-	-
MEE	-	-	-	5	-
Norust® GL 50	-	-	-	-	5

20

[0067] Les résultats du test de stabilité au stockage (dégagement H₂S) et du test d'efficacité anti-corrosion sont présentés dans le Tableau 2 suivant :

-- Tableau 2 --

Formulation testée	Quantité H₂S dégagée (ppm)	Efficacité anti-corrosion (%)
Réf. R1 sans ATG	0	38
Réf. R1 + ATG	> 200	96
Réf. R1 + DMDO	2	98
Réf. R1 + MEE	20	96
Réf. R1 + Norust® GL 50	0	96

[0068] Ces résultats montrent que la formulation inhibitrice de corrosion ne contenant pas de composé soufré (Référence 1) ne présente qu'une faible efficacité contre la corrosion, tout à fait insuffisante. Cette même formulation contenant de l'acide thioglycolique est quant à elle efficace du point de vue de la corrosion, mais est fortement instable et dégage une quantité importante d'H₂S.

[0069] En revanche, les formulations selon l'invention (Référence 1 + composé A) présentent non seulement une efficacité anti-corrosion tout à fait comparable à celle contenant l'acide thioglycolique, mais aussi se montrent très stables avec des quantités de sulfure d'hydrogène dégagées très faibles, voire nulles.

Exemple 2 : Tests sur une formulation inhibitrice de corrosion (Référence 2)

[0070] Une nouvelle série de tests, comme décrits dans l'exemple 1 ci-dessus, est réalisée à partir des formulations anti-corrosion détaillées dans le tableau 3 suivant, où les pourcentages sont exprimés en poids :

-- Tableau 3 --

<i>Formulation</i>	<i>Réf. R2 sans ATG</i>	<i>Réf. R2 + ATG + TGNa</i>	<i>Réf. R2 + DMDO</i>	<i>Réf. R2 + MEE</i>	<i>Réf. R2 + Norust® GL 50</i>
Prochinox® IC 1950 formulé sans ATG	100	80	80	80	80
ATG + thioglycolate de sodium	-	20			
DMDO	-	-	20	-	-
MEE	-	-	-	20	-
Norust® GL 50	-	-	-	-	20

[0071] Les résultats du test de stabilité au stockage (dégagement H₂S) et du test d'efficacité anti-corrosion sont présentés dans le Tableau 4 suivant :

-- Tableau 4 --

<i>Formulation testée</i>	<i>Quantité H₂S dégagée (ppm)</i>	<i>Efficacité anti-corrosion (%)</i>
<i>Réf. R2 sans ATG</i>	0	47
<i>Réf. R2 + ATG + TGNa</i>	> 200	97
<i>Réf. R2 + DMDO</i>	0	99
<i>Réf. R2 + MEE</i>	0	97
<i>Réf. R2 + Norust® GL 50</i>	0	97

[0072] Ces résultats montrent également que la formulation inhibitrice de corrosion ne contenant pas de composé soufré (Référence 2) ne présente qu'une faible efficacité contre la corrosion, tout à fait insuffisante. Cette même formulation contenant de l'acide thioglycolique est quant à elle efficace du point de vue de la corrosion, mais est fortement instable et dégage une quantité importante d'H₂S.

[0073] En revanche, les formulations selon l'invention (Référence 2 + composé A) présentent non seulement une efficacité anti-corrosion tout à fait comparable à celle contenant l'acide thioglycolique, mais aussi se montrent très stables avec une absence de dégagement de sulfure d'hydrogène.

Exemple 3 : Tests basés sur une formulation 2-en-1 anti-corrosion et anti-dépôt de minéraux

[0074] Une autre série de tests est effectuée à partir d'une formulation 2-en-1 (anti-corrosion + anti-dépôt). La température de travail est de 80°C. Les essais sont réalisés par introduction de 50 ppm (poids/volume) de formulation inhibitrice de corrosion à tester, dans un milieu corrosif et susceptible de générer des dépôts, de composition suivante et saturé par barbotage de CO₂ tout au long de l'expérience :

	quantité en g.L ⁻¹
SrCl ₂ , 6H ₂ O :	0,47
BaCl ₂ , 2H ₂ O :	0,27
MgCl ₂ , 6H ₂ O :	25,65
KCl :	0,63
CaCl ₂ , 2H ₂ O :	4,09
NaHCO ₃ :	1,42
NaCl :	94,08

20

[0075] Les formulations anti-corrosion/anti-dépôt testées sont détaillées dans le tableau 5 suivant, où les pourcentages sont exprimés en poids :

-- Tableau 5 --

<i>Formulation</i>	<i>Réf. R3</i>	<i>Réf. R3 + ATG</i>	<i>Réf. R3 + DMDO</i>	<i>Réf. R3 + MEE</i>	<i>Réf. R3 + Norust[®] GL 50</i>
Prochiner [®] IC 32	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Norust [®] 103	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0

Formulation	Réf. R3	Réf. R3 + ATG	Réf. R3 + DMDO	Réf. R3 + MEE	Réf. R3 + Norust® GL 50
Norust® 575	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Inipol AD® 425C	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
Acide thioglycolique	-	4,5	-	-	-
DMDO	-	-	4,5	-	-
MEE	-	-	-	4,5	-
Norust® GL 50	-	-	-	-	4,5
solvant organique	q.s.p.	q.s.p.	q.s.p.	q.s.p.	q.s.p.

où Inipol® AD 425C est un additif anti-dépôt commercialisé par la société CECA, et « q.s.p. » signifie « quantité suffisante pour atteindre 100% ».

[0076] Les résultats du test de stabilité au stockage (dégagement H₂S) et du test d'efficacité anti-corrosion sont présentés dans le Tableau 6 suivant :

5

-- Tableau 6 --

Formulation testée	Quantité H₂S dégagée (ppm)	Efficacité anti-corrosion (%)
Réf. R3	0	82
Réf. R3 + ATG	> 200	98
Réf. R3 + DMDO	2	99
Réf. R3 + MEE	20	98
Réf. R3 + Norust® GL 50	0	99

10

[0077] Ici encore, les résultats montrent que la formulation inhibitrice de corrosion ne contenant pas de composé soufré (Référence 3) présente une faible efficacité anti-corrosion. Cette même formulation contenant de l'acide thioglycolique est quant à elle efficace du point de vue de la corrosion, mais est fortement instable et dégage une quantité importante d'H₂S.

15

[0078] En revanche, les formulations selon l'invention (Référence 3 + composé A) présentent non seulement une efficacité anti-corrosion tout à fait comparable à celle contenant l'acide thioglycolique, mais aussi se montrent très stables avec des quantités de sulfure d'hydrogène dégagées très faibles, voire nulles.

20

[0079] Les résultats des tests présentés ci-dessus montrent ainsi les très grands avantages apportés par l'ajout, dans une composition inhibitrice de corrosion, d'au moins un composé A, à la fois en ce qui concerne la stabilité de ladite formulation qui ne dégage que peu, voire pas, d'hydrogène sulfuré, de sa faible toxicité, et de sa très grande efficacité anti-corrosion, tout à fait comparable aux formulations

équivalentes contenant de l'acide thioglycolique, qui sont instables, dégagent de l'hydrogène sulfuré et qui présentent donc une toxicité non négligeable.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, comme additif dans une formulation inhibitrice de corrosion,
5 afin d'en améliorer à la fois l'efficacité anti-corrosion et la stabilité au stockage,
d'au moins un composé A présentant au moins les caractéristiques suivantes :

- le composé A porte au moins un groupement $-SH$ ou $-S^-$, M^{p+} , où M^{p+} représente un cation d'un métal alcalin (colonne 1), ou d'un métal alcalino-terreux (colonne 2), ou d'un métal des colonnes 7, 8, 9, 10, 11, ou 12 du tableau périodique des éléments, p représentant la valence dudit métal prenant
10 la valeur 1, 2 ou 3,
- le composé A comporte au moins un enchaînement $-C-G-C-$, où G représente un atome de la colonne 16 du tableau périodique des éléments,
- le composé A ne comporte pas de groupement carboxy $-C(=O)-OH$ ou
15 $-C(=O)-O^-$, et
- la masse molaire du composé A est comprise entre 90 g.mol^{-1} et 1000 g.mol^{-1} , bornes incluses,
ladite formulation inhibitrice de corrosion comprenant au moins une amine ou dérivé d'amine.

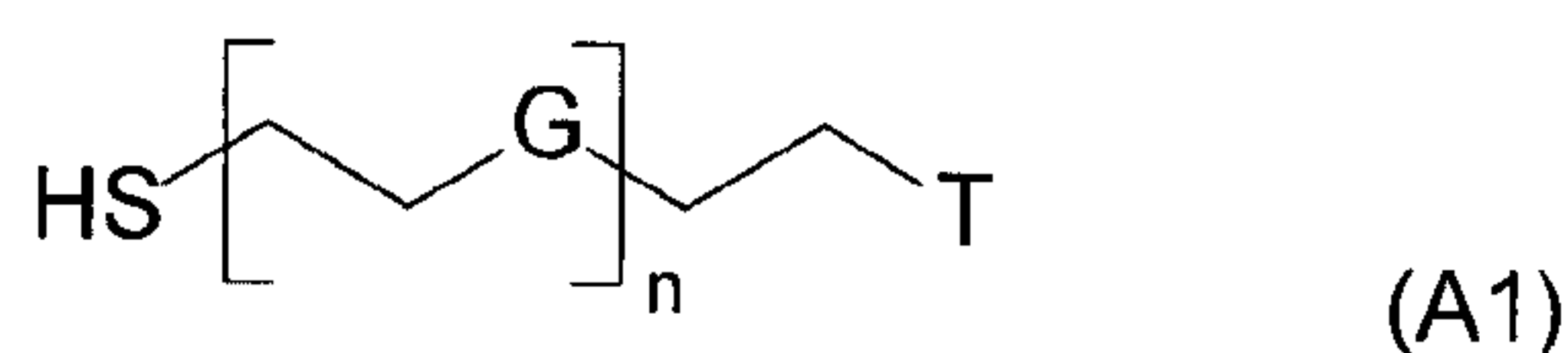
20

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle G représente l'atome d'oxygène ou l'atome de soufre.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la masse molaire
25 du composé A est comprise entre 200 g.mol^{-1} et 1000 g.mol^{-1} , bornes incluses.

4. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le composé A est choisi dans le groupe constitué des thioglycolates d'alk(én)yles, dérivés soufrés du triglycidyléther, dérivés du benzothiazole, et mercapto-éthers de formule A1 :

30



dans laquelle :

- G représente un atome de la colonne 16 du tableau périodique des éléments,
- T représente le radical –OH ou le radical –SH, et
- n représente un entier prenant les valeurs 1 à 10, bornes incluses.

5

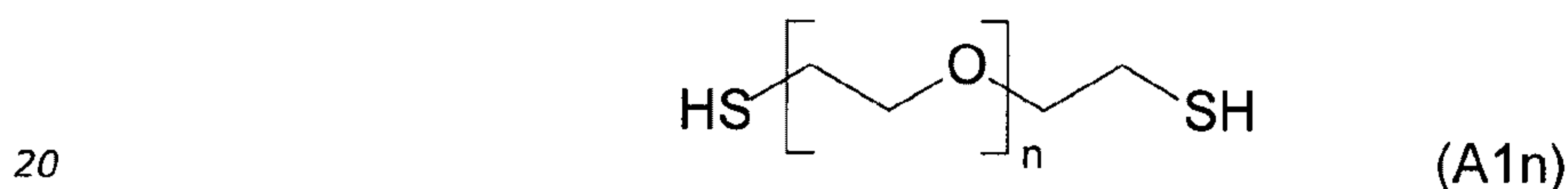
5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle G représente l'atome d'oxygène ou l'atome de soufre.

6. Utilisation selon la revendication 4 ou 5, dans laquelle T représente le radical –SH.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans laquelle n représente un entier prenant les valeurs 1 à 6, bornes incluses.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans laquelle n représente 1, 2, 3 ou 4.

9. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle le composé de formule A1 répond à la formule A1n :



dans laquelle n représente un entier prenant les valeurs 1 à 10, bornes incluses.

10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle n représente un entier prenant les valeurs 1 à 6, bornes incluses.

25

11. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle n représente 1, 2, 3 ou 4.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le composé A est choisi dans le groupe constitué du

30

(2-mercaptoéthyl)éther, du dimercapto-1,8-dioxa-3,6-octane, du dimercapto-1,8-trioxa-3,6,9-undécane, du composé de formule $C_2H_5C[CH_2OCH_2CH(OH)CH_2SH]_3$, et du mercaptobenzothiazolate de sodium.

5 **13.** Formulation inhibitrice de corrosion comprenant :

- a) au moins une amine ou dérivé d'amine,
- b) au moins un composé A défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, et
- c) éventuellement un solvant ou un mélange de deux ou plusieurs solvants.

10

14. Formulation selon la revendication 13, dans laquelle

- le composant a) représente de 40% à 99,5% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c),
- le composant b) représente de 0,5% à 30% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c),
- le composant c) représente de 0% à 59,5% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c).

15

15. Formulation selon la revendication 14, dans laquelle le composant a) représente de 55% à 85% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c).

20

16. Formulation selon la revendication 14, dans laquelle le composant a) représente de 55% à 75% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c).

25

17. Formulation selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans laquelle le composant b) représente de 2% à 20% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c).

30

- 18.** Formulation selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans laquelle le composant c) représente de 20% à 59% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c).
- 5 **19.** Formulation selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans laquelle le composant c) représente de 30% à 59% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total des composants a) + b) + c).
- 20.** Formulation selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, dans
10 laquelle le composant a) est choisi dans le groupe constitué des amines, amines éthoxylées, amino-acides, imidazolines, ainsi que leurs dérivés et leurs sels, amines grasses, dérivés d'amines grasses, imidazolines substituées par au moins une chaîne grasse, imidazolines alcoylées, ester-amines, éther-amines, alkylamines, amines oxy-alkylées, bétaïnes, alkylbétaïnes, et dérivés N-oxydes
15 des amines précitées.
- 21.** Formulation selon la revendication 20, dans laquelle les dérivés d'amines grasses sont des amino-acides, amino-alcools, amido-amines, ammoniums quaternaires, pyridines et dérivés ou quinolines et dérivés.
- 20 **22.** Formulation selon l'une quelconque des revendication 13 à 21, dans laquelle le composant b) est choisi dans le groupe constitué du (2-mercaptoéthyl)éther, du 2,2-(éthylodioxy)diéthanethiol, dimercapto-1,8-trioxa-3,6,9-undécane, du composé de formule
25 $C_2H_5C[CH_2OCH_2CH(OH)CH_2SH]_3$, et du mercaptobenzothiazolate de sodium.
- 23.** Formulation selon l'une quelconque des revendications 13 à 22, dans laquelle le composant c) est choisi dans le groupe constitué de l'eau, des solvants organiques, et des mélanges d'eau avec au moins un solvant organique.
- 30

24. Formulation selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, comprenant en outre un ou plusieurs autres inhibiteurs, destinés à inhiber d'autres types de corrosion rencontrés dans le domaine de l'extraction des hydrocarbures, ou encore destinés à inhiber la formation d'hydrates ou leur agglomération, à éviter, ou empêcher l'apparition de dépôts, à éviter, ou empêcher le développement de bactéries, à favoriser l'écoulement.

25. Utilisation d'au moins une formulation inhibitrice de corrosion telle que définie selon l'une quelconque des revendications 13 à 24, pour le traitement ou pour le traitement préventif de la corrosion des conduites métalliques corrodables au contact de milieux corrosifs dans l'industrie pétrolière, gazière et minière.