

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6864618号  
(P6864618)

(45) 発行日 令和3年4月28日(2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月6日(2021.4.6)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 201/00	(2006.01) C09D 201/00
C08L 101/00	(2006.01) C08L 101/00
C08K 5/46	(2006.01) C08K 5/46
C08K 3/32	(2006.01) C08K 3/32
C08L 81/00	(2006.01) C08L 81/00

請求項の数 20 (全 86 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-531688 (P2017-531688)
(86) (22) 出願日	平成27年12月14日 (2015.12.14)
(65) 公表番号	特表2018-505925 (P2018-505925A)
(43) 公表日	平成30年3月1日 (2018.3.1)
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/065469
(87) 國際公開番号	W02016/100168
(87) 國際公開日	平成28年6月23日 (2016.6.23)
審査請求日	平成30年12月13日 (2018.12.13)
(31) 優先権主張番号	14/571, 272
(32) 優先日	平成26年12月15日 (2014.12.15)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	500520743 ザ・ボーイング・カンパニー The Boeing Company アメリカ合衆国、60606-2016 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイド・プラザ、100
(74) 代理人	110002077 園田・小林特許業務法人
(72) 発明者	キンレン、パトリック ジェー。 アメリカ合衆国 ミズーリ 63134, パークレー、ジェームス スミス マクドナル ブールヴァード 6300

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チオール腐食抑制剤を含むポリビニルブチラールコーティング

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (a) 少なくとも 1 つの樹脂、
- (b) 少なくとも 1 つのブレンステッド酸を含む酸触媒、及び
- (c) 少なくとも 1 つの、チアジアゾール化合物を含むチオ含有腐食抑制剤を含む腐食抑制剤。

## 【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの樹脂が、熱可塑性樹脂を含む、請求項 1 に記載の腐食抑制剤。

## 【請求項 3】

前記熱可塑性樹脂が、ポリビニルポリマー、ポリウレタンポリマー、アクリレートポリマー、及びスチレンポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 2 に記載の腐食抑制剤。 10

## 【請求項 4】

前記熱可塑性樹脂が、ポリビニルポリマーを含む、請求項 2 に記載の腐食抑制剤。

## 【請求項 5】

前記ポリビニルポリマーが、ポリビニルアセタールポリマー、ポリビニルブチラールポリマー、及びポリビニルホルマールポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 4 に記載の腐食抑制剤。

## 【請求項 6】

前記ポリビニルポリマーが、ポリビニルブチラールポリマーを含む、請求項 4 に記載の 20

腐食抑制剤。

**【請求項 7】**

前記少なくとも 1 つのブレンステッド酸が、 $H_3PO_4$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HX$  ( $X$  は、C  
1、Br、又はFである)、及び $HNO_3$ 、又はこれらの組み合わせからなる群より選択  
される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の腐食抑制剤。

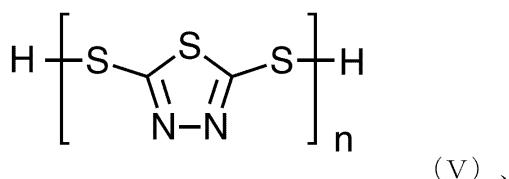
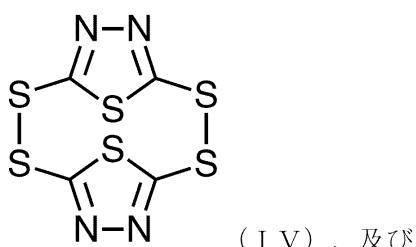
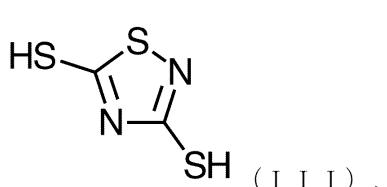
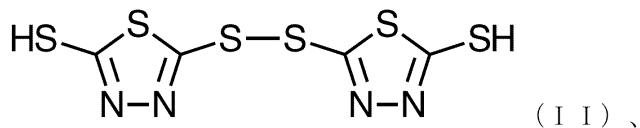
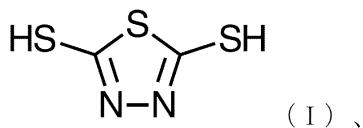
**【請求項 8】**

前記少なくとも 1 つのブレンステッド酸が、 $H_3PO_4$  を含む、請求項 1 から 6 のいず  
れか一項に記載の腐食抑制剤。

**【請求項 9】**

前記チアジアゾール化合物が、

以下の構造体 (I) - (V) :

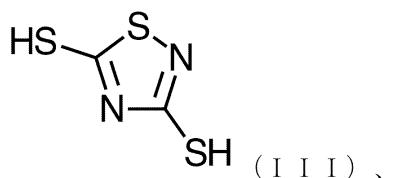
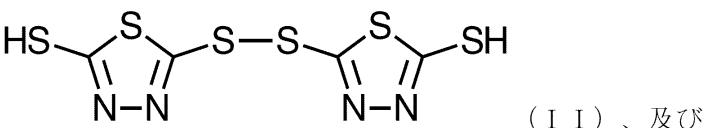
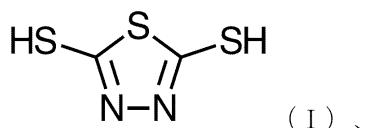


又はこれらの組み合わせからなる群より選択され、

構造体 (V) の  $n$  は、2 以上である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の腐食抑制剤。

**【請求項 10】**

前記チアジアゾール化合物が、



又はこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記  
載の腐食抑制剤。

**【請求項 11】**

前記少なくとも 1 つのチオ含有腐食抑制剤が、金属含有チアジアゾール化合物を含む、  
請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の腐食抑制剤。

**【請求項 12】**

前記金属含有チアジアゾール化合物が、

2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、二カリウム塩、ポリ [Zn : 2,  
5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール (1:1)]、[Al : 2,5-ジメル

10

20

30

40

50

カプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール ( 1 : 3 ) ] 、 [ A l : 2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール ( 3 : 1 ) ] 、 ポリ [ Z n : ビス - ( 2 , 5 - ジチオ - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール ) ( 1 : 1 ) ] 、 ポリ [ F e : 2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール ( 1 : 1 ) ] 、 ポリ [ A l : 2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール ( 1 : 1 ) ] 、 及び ポリ [ C u : 2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール ( 1 : 1 ) ] 、 又はこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 1 に記載の腐食抑制剤。

**【請求項 1 3】**

前記金属含有チアジアゾール化合物が、ポリ [ Z n : 2 , 5 - ジメルカプト - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール ( 1 : 1 ) ] である、請求項 1 1 に記載の腐食抑制剤。 10

**【請求項 1 4】**

前記少なくとも 1 つの樹脂が、 8 % ( w t / w t ) から 9 9 % ( w t / w t ) の範囲の量で存在し、

前記少なくとも 1 つのブレンステッド酸が、 1 % ( w t / w t ) から 1 0 % ( w t / w t ) の範囲の量で存在し、且つ

前記少なくとも 1 つのチオ含有腐食抑制剤が、 0 . 0 1 % ( w t / w t ) から 3 0 % ( w t / w t ) の範囲の量で存在する、

請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の腐食抑制剤。

**【請求項 1 5】**

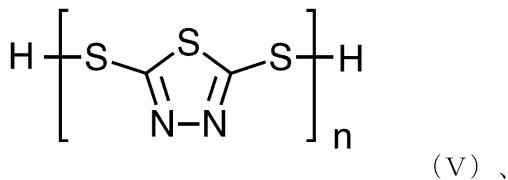
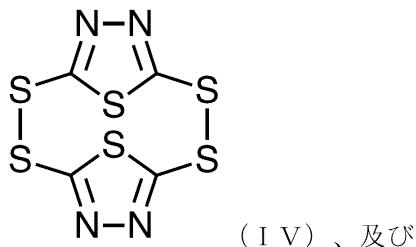
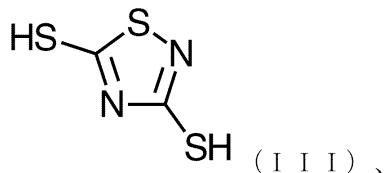
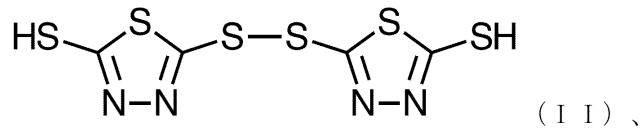
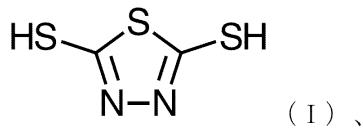
前記少なくとも 1 つの樹脂が、ポリビニルブチラールを含み、且つ 20

前記少なくとも 1 つのブレンステッド酸が、 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を含む、

請求項 1 4 に記載の腐食抑制剤。

**【請求項 1 6】**

前記少なくとも 1 つのチオ含有腐食抑制剤が、

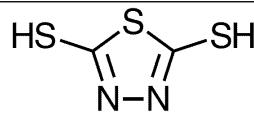
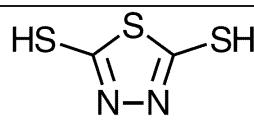
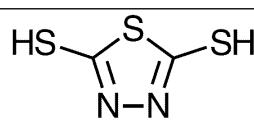
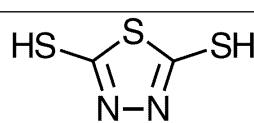
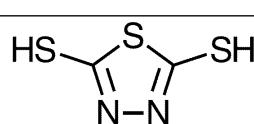
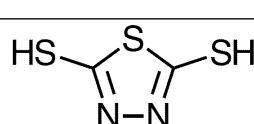
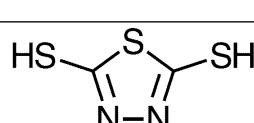
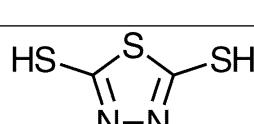
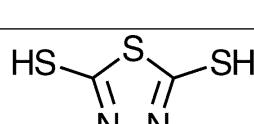
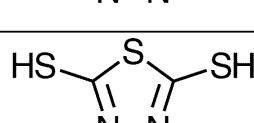
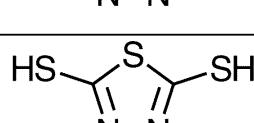


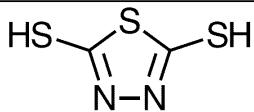
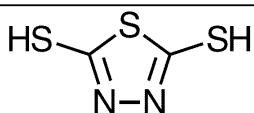
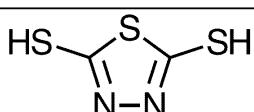
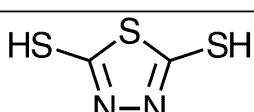
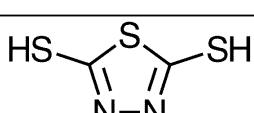
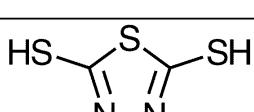
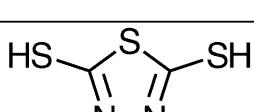
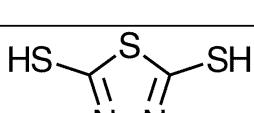
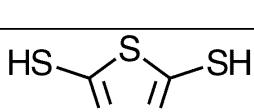
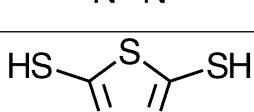
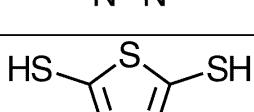
又はこれらの組み合わせからなる群より選択され、

構造体 ( V ) の n は、 2 以上である、請求項 1 5 に記載の腐食抑制剤。 40

**【請求項 1 7】**

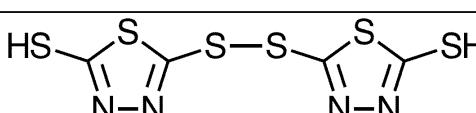
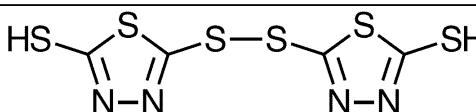
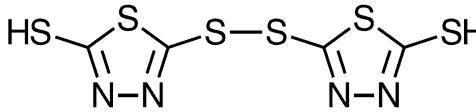
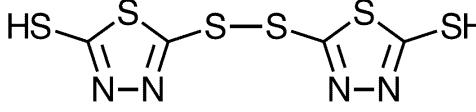
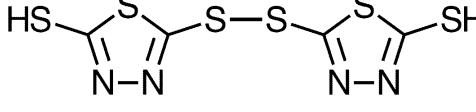
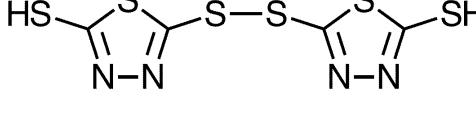
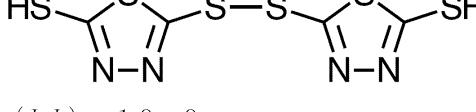
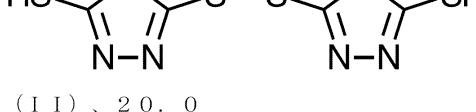
前記腐食抑制剤が、以下の製剤 ( 1 ) から ( 1 4 0 ) :

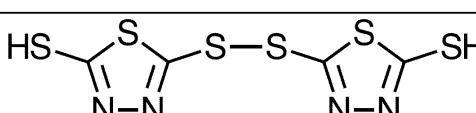
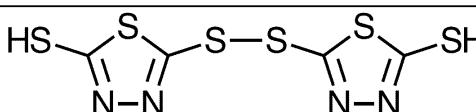
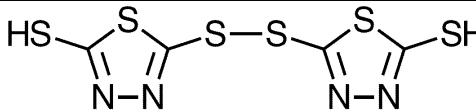
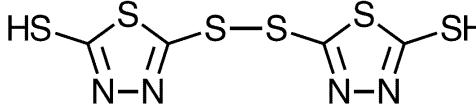
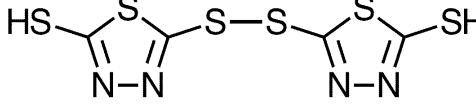
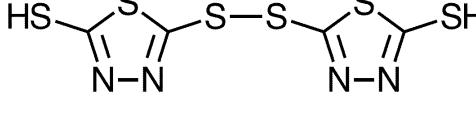
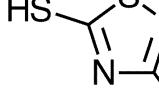
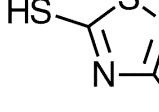
製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> (%w t / w t)
1	74.99	 (I)、O. 01	10.0
2	79.99	 (I)、O. 01	6.0
3	89.99	 (I)、O. 01	4.0
4	98.99	 (I)、O. 01	1.0
5	74.9	 (I)、O. 1	10.0
6	79.9	 (I)、O. 1	6.0
7	89.9	 (I)、O. 1	4.0
8	98.9	 (I)、O. 1	1.0
9	74.6	 (I)、O. 4	10.0
10	50.0	 (I)、O. 4	6.0
11	8.2	 (I)、O. 4	3.2

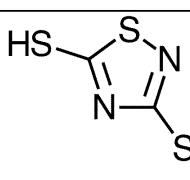
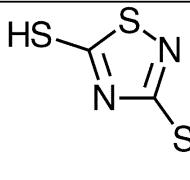
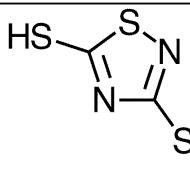
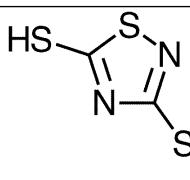
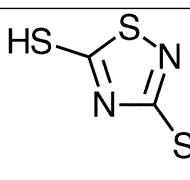
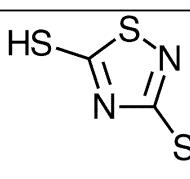
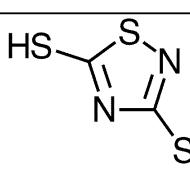
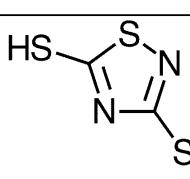
製剤	ポリビニルブチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
1 2	20.6	 (I)、0.4	1.0
1 3	70.0	 (I)、5.0	10.0
1 4	74.4	 (I)、5.0	6.0
1 5	85.0	 (I)、5.0	4.0
1 6	94.0	 (I)、5.0	1.0
1 7	65.0	 (I)、10.0	10.0
1 8	75.0	 (I)、10.0	6.0
1 9	80.0	 (I)、10.0	4.0
2 0	89.0	 (I)、10.0	1.0
2 1	55.0	 (I)、20.0	10.0
2 2	65.0	 (I)、20.0	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
23	70.0	 (I)、20.0	4.0
24	79.0	 (I)、20.0	1.0
25	50.0	 (I)、30.0	10.0
26	55.0	 (I)、30.0	6.0
27	60.0	 (I)、30.0	4.0
28	69.0	 (I)、30.0	1.0
29	74.99	 (II)、0.01	10.0
30	84.99	 (II)、0.01	6.0
31	89.99	 (II)、0.01	4.0
32	98.99	 (II)、0.01	1.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
3 3	74.9	 (III)、0.1	10.0
3 4	84.9	 (III)、0.1	6.0
3 5	89.9	 (III)、0.1	4.0
3 6	98.9	 (III)、0.1	1.0
3 7	74.6	 (III)、0.4	10.0
3 8	50.0	 (III)、0.4	6.0
3 9	8.2	 (III)、0.4	3.2
4 0	20.6	 (III)、0.4	1.0
4 1	70.0	 (III)、5.0	10.0

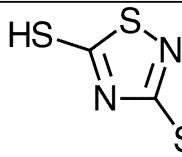
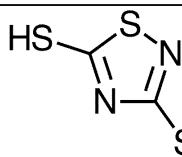
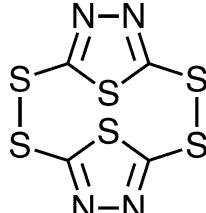
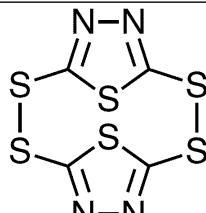
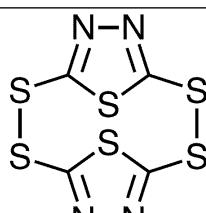
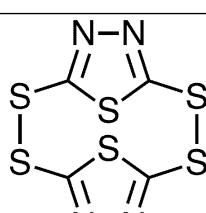
製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
4 2	74.4	 (II)、5.0	6.0
4 3	85.0	 (II)、5.0	4.0
4 4	94.0	 (II)、5.0	1.0
4 5	65.0	 (II)、10.0	10.0
4 6	70.0	 (II)、10.0	6.0
4 7	80.0	 (II)、10.0	4.0
4 8	89.0	 (II)、10.0	1.0
4 9	55.0	 (II)、20.0	10.0
5 0	60.0	 (II)、20.0	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
5 1	70.0	 (II)、20.0	4.0
5 2	79.0	 (II)、20.0	1.0
5 3	50.0	 (II)、30.0	10.0
5 4	55.0	 (II)、30.0	6.0
5 5	60.0	 (II)、30.0	4.0
5 6	69.0	 (II)、30.0	1.0
5 7	74.99	 (III)、0.01	10.0
5 8	84.99	 (III)、0.01	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
5 9	8 9. 9 9	 (I I I) 、 O. 0 1	4. 0
6 0	9 8. 9 9	 (I I I) 、 O. 0 1	1. 0
6 1	7 4. 9	 (I I I) 、 O. 1	1 0. 0
6 2	8 4. 9	 (I I I) 、 O. 1	6. 0
6 3	8 9. 9	 (I I I) 、 O. 1	4. 0
6 4	9 8. 9	 (I I I) 、 O. 1	1. 0
6 5	7 4. 6	 (I I I) 、 O. 4	1 0. 0
6 6	5 0. 0	 (I I I) 、 O. 4	6. 0

製剤	ポリビニルブチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
67	8.2	 (III)、0.4	3.2
68	20.6	 (III)、0.4	1.0
69	70.0	 (III)、5.0	10.0
70	74.4	 (III)、5.0	6.0
71	85.0	 (III)、5.0	4.0
72	94.0	 (III)、5.0	1.0
73	65.0	 (III)、10.0	10.0
74	70.0	 (III)、10.0	6.0

製剤	ポリビニルピチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
75	80.0	 (III)、10.0	4.0
76	89.0	 (III)、10.0	1.0
77	55.0	 (III)、20.0	10.0
78	60.0	 (III)、20.0	6.0
79	70.0	 (III)、20.0	4.0
80	79.0	 (III)、20.0	1.0
81	50.0	 (III)、30.0	10.0
82	55.0	 (III)、30.0	6.0

製剤	ポリビニルチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
8 3	60.0	 (III)、30.0	4.0
8 4	69.0	 (III)、30.0	1.0
8 5	74.99	 (IV)、0.01	10.0
8 6	84.99	 (IV)、0.01	6.0
8 7	89.99	 (IV)、0.01	4.0
8 8	98.99	 (IV)、0.01	1.0

10

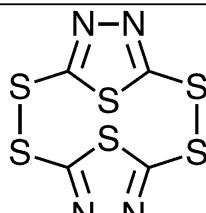
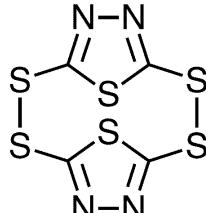
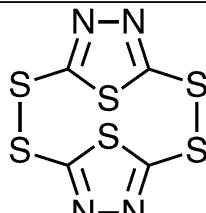
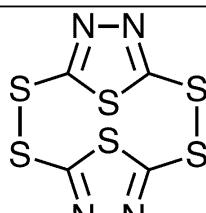
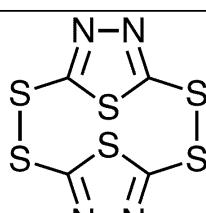
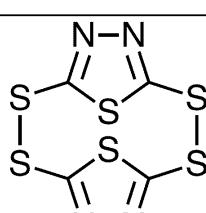
20

30

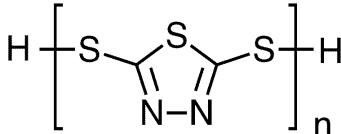
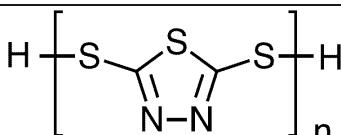
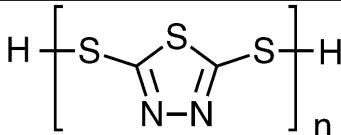
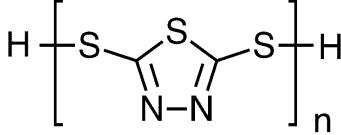
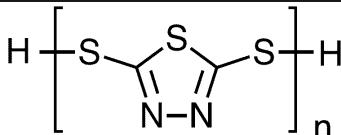
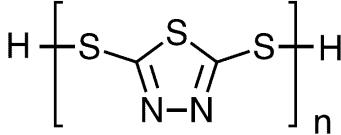
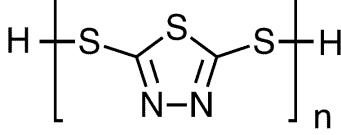
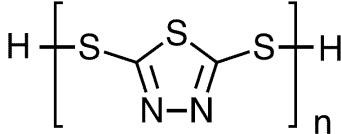
40

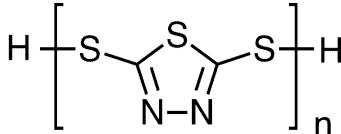
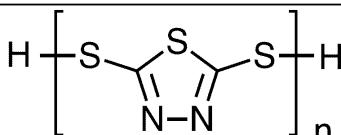
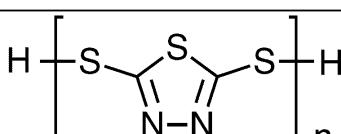
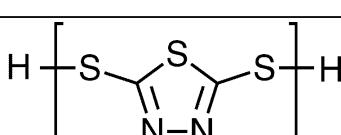
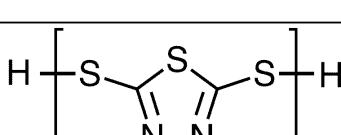
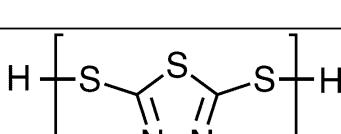
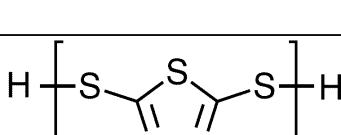
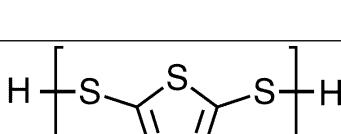
製剤	ポリビニルブチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
89	74.9	<p>(IV)、0.1</p>	10.0
90	84.9	<p>(IV)、0.1</p>	6.0
91	89.9	<p>(IV)、0.1</p>	4.0
92	98.9	<p>(IV)、0.1</p>	1.0
93	74.6	<p>(IV)、0.4</p>	10.0
94	50.0	<p>(IV)、0.4</p>	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
9 5	8. 2	<p>(IV)、0. 4</p>	3. 2
9 6	20. 6	<p>(IV)、0. 4</p>	1. 0
9 7	70. 0	<p>(IV)、5. 0</p>	10. 0
9 8	74. 4	<p>(IV)、5. 0</p>	6. 0
9 9	85. 0	<p>(IV)、5. 0</p>	4. 0
100	94. 0	<p>(IV)、5. 0</p>	1. 0

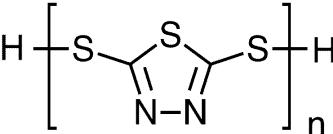
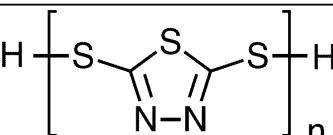
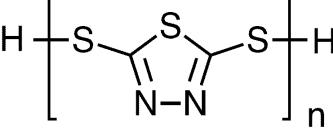
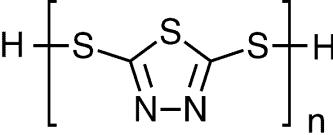
製剤	ポリビニルピチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
101	65.0	 <p>(IV)、10.0</p>	10.0
102	70.0	 <p>(IV)、10.0</p>	6.0
103	80.0	 <p>(IV)、10.0</p>	4.0
104	89.0	 <p>(IV)、10.0</p>	1.0
105	55.0	 <p>(IV)、20.0</p>	10.0
106	60.0	 <p>(IV)、20.0</p>	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
107	70.0	<p>(IV)、20.0</p>	4.0
108	79.0	<p>(IV)、20.0</p>	1.0
109	50.0	<p>(IV)、30.0</p>	10.0
110	55.0	<p>(IV)、30.0</p>	6.0
111	60.0	<p>(IV)、30.0</p>	4.0
112	69.0	<p>(IV)、30.0</p>	1.0

製剤	ポリビニルブチラール (%wt/wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt/wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt/wt)
113	74.99	 (V)、0.01	10.0
114	84.99	 (V)、0.01	6.0
115	89.99	 (V)、0.01	4.0
116	98.99	 (V)、0.01	1.0
117	74.9	 (V)、0.1	10.0
118	84.9	 (V)、0.1	6.0
119	89.9	 (V)、0.1	4.0
120	98.9	 (V)、0.1	1.0

製剤	ポリビニルブチラール (%wt/wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt/wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt/wt)
121	74.6	 (V)、0.4	10.0
122	50.0	 (V)、0.4	6.0
123	8.2	 (V)、0.4	3.2
124	20.6	 (V)、0.4	1.0
125	70.0	 (V)、5.0	10.0
126	74.4	 (V)、5.0	6.0
127	85.0	 (V)、5.0	4.0
128	94.0	 (V)、5.0	1.0

製剤	ポリビニルブチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	$H_3PO_4$ (%wt / wt)
129	65.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、10.0	10.0
130	70.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、10.0	6.0
131	80.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、10.0	4.0
132	89.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、10.0	1.0
133	55.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、20.0	10.0
134	60.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、20.0	6.0
135	70.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、20.0	4.0
136	79.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N}-\text{S} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、20.0	1.0

製剤	ポリビニルブチラール (% w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (% w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (% w t / w t)
137	50.0	 (V)、30.0	10.0
138	55.0	 (V)、30.0	6.0
139	60.0	 (V)、30.0	4.0
140	69.0	 (V)、30.0	1.0

のうちの少なくとも 1 つである、請求項 16 に記載の腐食抑制剤。

**【請求項 18】**

腐食抑制剤を基板上に施す方法であって、前記基板をコーティングすることであって、前記コーティングが、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の腐食抑制剤を含む、コーティングすることと、

前記コーティングを硬化することと  
を含み、前記コーティングを硬化することが、前記コーティングを 65 °F から 160 °F の範囲の温度に曝すことを含む、方法。

**【請求項 19】**

前記基板をコーティングすることが、前記基板上に前記コーティングを、浸漬、プラッシング、フローコーティング、スクリーン印刷、スロットダイコーティング、グラビアコーティング、粉末コーティング、噴霧、及びスピンドルコーティングすることのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 18 に記載の方法。

**【請求項 20】**

コーティングを有する基板の製造方法であって、  
基板をコーティングすることであって、前記コーティングが、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の腐食抑制剤を含む、コーティングすることと、

前記コーティングを硬化することと  
を含み、前記コーティングを硬化することが、前記コーティングを 65 °F から 160 °F の範囲の温度に曝すことを含む、方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

腐食抑制剤及び基板コーティングについて説明される。具体的には、本開示は、チオール腐食抑制剤を含むポリマー樹脂を対象とした製剤及び基板コーティングを提供する。

**【0002】**

六価クロム (Cr [VI]) 化合物は、腐食に対する強力な抑制剤である。過去 70 年

10

20

30

40

50

間、Cr [VI] 化合物が、金属製の基板及び合金の腐食を防止するために下塗り剤、コーティング、及び密封剤で使用されてきた。航空宇宙産業では、Cr [VI] 化合物は、航空宇宙用アルミニウム合金をコーティングするための、最も普及していて効果的な腐食抑制系である。

#### 【0003】

しかし、Cr [VI] 化合物は、周知の発癌性物質である。Cr [VI] 系の腐食抑制系を用いて作業する者は、著しい健康リスクを背負っている。Cr [VI] 材料及びその廃棄物の保管、保守、及び廃棄に関する政府の監督及び規則順守要求は、業界にさらなる負担を課している。

#### 【0004】

腐食抑制特性を有する、Cr [VI] に取って代わる材料が必要とされている。

#### 【発明の概要】

#### 【0005】

第1の態様では、腐食抑制剤が説明される。腐食抑制剤は、(a)少なくとも1つの樹脂、(b)少なくとも1つのブレンステッド酸、及び(c)少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。

#### 【0006】

第2の態様では、腐食抑制剤を含む基板コーティングが説明される。腐食抑制剤は、(a)少なくとも1つの樹脂、(b)少なくとも1つのブレンステッド酸、及び(c)少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。

#### 【0007】

第3の態様では、基板上の腐食を抑制する方法が説明される。この方法は、2つのステップを含む。第1のステップは、コーティングを基板上に配置することである。コーティングは、腐食抑制剤を含む。腐食抑制剤は、(a)少なくとも1つの樹脂、(b)少なくとも1つのブレンステッド酸、及び(c)少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。第2のステップは、コーティングを硬化することを含む。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0008】

【図1】回転ディスクの作用電極の表面の上の電解質の層流を示す。

【図2】0% (wt / wt)、0.5% (wt / wt)、又は5% (wt / wt) のDMCTを有するPVBコーティングを有するパネル基板の開路電位の例示的なデータを示す。

【図3A】酸性触媒がない状態でPVB樹脂の中のDMCT及び化合物(I) (Vanlube 829)チオ含有腐食抑制剤のクロノアンペロメトリーの例示的なデータを示す。

【図3B】酸性触媒を有する状態でPVB樹脂の中のDMCT及び化合物(I) (Vanlube 829)チオ含有腐食抑制剤のクロノアンペロメトリーの例示的なデータを示す。

【図3C】酸性触媒がない状態でPVB樹脂の中のDMCT及び化合物(I) (Vanlube 829)チオ含有腐食抑制剤のクロノアンペロメトリーの例示的なデータを示す。パネル基板は、分析の前に1"のXが刻まれた。

【図3D】酸性触媒を有する状態でPVB樹脂の中の0.5% (wt / wt) Cu(DMCT)<sub>2</sub>チオ含有腐食抑制剤のクロノアンペロメトリーの例示的なデータを示す。

【図3E】PVB樹脂の中の0.5% (wt / wt) PANIチオ含有腐食抑制剤のクロノアンペロメトリーの例示的なデータを示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

特定の用語がまず定義される。追加の用語は、本明細書にわたって定義される。

#### 【0010】

本明細書で使用される用語は、「制限のない」用語であることが意図されている。本明

10

20

30

40

50

細書で使用されている「含む (comprise, include)」、「有する (have)」などの制限のない用語は、本明細書にわたって交換可能に使用される。

#### 【0011】

「含む (comprise, include)」、「有する (have)」などの動詞形も本明細書で使用しているものと同じ意味を有する。同様に、「説明」、「開示」、及び「提供」の動詞形も本明細書で使用しているものと同じ意味を有する。

#### 【0012】

本明細書で使用されている冠詞（「a」、「an」、及び「the」）は、冠詞の文法的対象が1つ又は複数（例えば、少なくとも1つ）あることを指している。したがって、文脈において他のことを明示されていない限り、単数形「1つの（「a」、「an」、及び「the」）」は、複数の対象を含む。  
10

#### 【0013】

「約 (about)」及び「およそ (approximately)」は、概して、測定の性質又は精度を考慮して、測定量の許容誤差の程度を意味するものとする。例示的な誤差の程度は、所与の値又は値の範囲の25%以内、典型的には、10%以内、より典型的には、5%以内である。

#### 【0014】

本明細書で使用されている「又は (or)」は、文脈において他のことを明示されていない限り、「及び／又は (and/or)」を意味するように使用され、且つ「及び／又は」と交換可能に使用される。本明細書のある箇所で用語「及び／又は」が使用されていることは、文脈において他のことを明示されていない限り、用語「又は」と交換可能ではないと意味するわけではない。  
20

#### 【0015】

「～から (from)」、「～まで (to)」、「最大 (up to)」、「少なくとも (at least)」、「～より多くの (greater than)」、「未満 (less than)」などのすべての用語は、記載された数を含み、文脈において述べられているように、後に部分範囲に細分化され得る範囲を表す。

#### 【0016】

ある範囲は、それぞれの個別の数値を含む。したがって、例えば、1つから3つの部材を有する群とは、1つ、2つ、又は3つの部材を有する群のことを指す。同様に、6つの部材を有する群とは、1つ、2つ、3つ、4つ、5つ、又は6つの部材を有する群のことを指す、等である。  
30

#### 【0017】

「整った製剤 (neat formulation)」という表現は、特定された成分の規定された組成からなる製剤のことを指し、規定された組成の特定の成分の総量は100重量パーセントとなる。当業者であれば、全ての製剤が「整った製剤」ではないことを認識するであろう。この場合、製剤は、特定の成分の規定された組成を含むことができ、規定された組成の特定された成分の総量は、100重量%未満となり、組成の残部は他の成分を含み、規定された組成の特定の成分と残部との総量が100重量%となるからである。本明細書で開示される製剤は、特定の成分と他の成分との総量が100重量%となる。  
40

#### 【0018】

本明細書に記載される化学構造は、IUPAC命名法に従って命名され、適切な場合には業界で受け入れられている慣用名及び略語を含む。IUPAC命名法は、ChemDraw（登録商標）（PerkinElmer, Inc.）、ChemDoodle（登録商標）（iChemLabs, LLC）、及びMarvin（ChemAxon Ltd.）などの化学構造作図ソフトウェアで導き出され得る。表5で示された金属チアジアゾールの予期された化学構造以外には、IUPAC名が誤って命名されていたり、本明細書で開示された化学構造と矛盾したりする場合、本開示では、上記の化学構造が優先する。  
50

## 【0019】

見出し、例えば、(a)、(b)、(i)等は、明細書及び請求項を読みやすくするために提示されているに過ぎない。明細書及び請求項で見出しを使うことは、ステップ又は要素を、アルファベット順又は番号順、或いは提示される順番で実行することを必要としない。

## 【0020】

本開示は、下塗り剤、化成コーティング、及び密封材のための非六価クロム代替物を特定及び認定することにより、六価クロム( $\text{Cr}^{6+}$ )をなくす技術を開発及び実施することに関する。酸素還元反応を抑制するモノマー、ダイマー、ポリマー、及び金属塩を含む新規な電気活性カソード-チオ系(electroactive cathodic-ti<sup>10</sup>hio system)の合成が記載されている。これらの抑制系は、アルミニウムバネルのコーティングとして適用され得るポリ(ビニルブチラール)(PVD)などの単純な樹脂系に配合される。

## 【0021】

## 腐食抑制製剤

第1の態様では、腐食抑制製剤が提供される。腐食抑制製剤は、(a)少なくとも1つの樹脂、(b)少なくとも1つのブレンステッド酸、及び(c)少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。幾つかの点において、少なくとも1つの樹脂は、熱可塑性樹脂、例えば、ポリビニルポリマー、ポリウレタンポリマー、アクリレートポリマー、スチレンポリマー、又はこれらの組み合わせを含む。これらの点において、熱可塑性樹脂は、ポリビニルポリマー、ポリウレタンポリマー、アクリレートポリマー、及びスチレンポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。幾つかの点において、熱可塑性樹脂は、ポリビニルポリマーを含む。幾つかの点において、ポリビニルポリマーは、ポリビニルアセタールポリマー(polyvinyl acetal polymer)、ポリビニルブチラールポリマー(polyvinyl butyral polymer)、及びポリビニルホルマールポリマー(polyvinyl formal polymer)、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。幾つかの点において、ポリビニルポリマーは、ポリビニルブチラールポリマーを含む。

## 【0022】

幾つかの点において、少なくとも1つのブレンステッド酸は、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HX}$ (Xは、Cl、Br、又はFである)、及び $\text{HNO}_3$ 、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。幾つかの点において、少なくとも1つのブレンステッド酸は、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ を含む。

## 【0023】

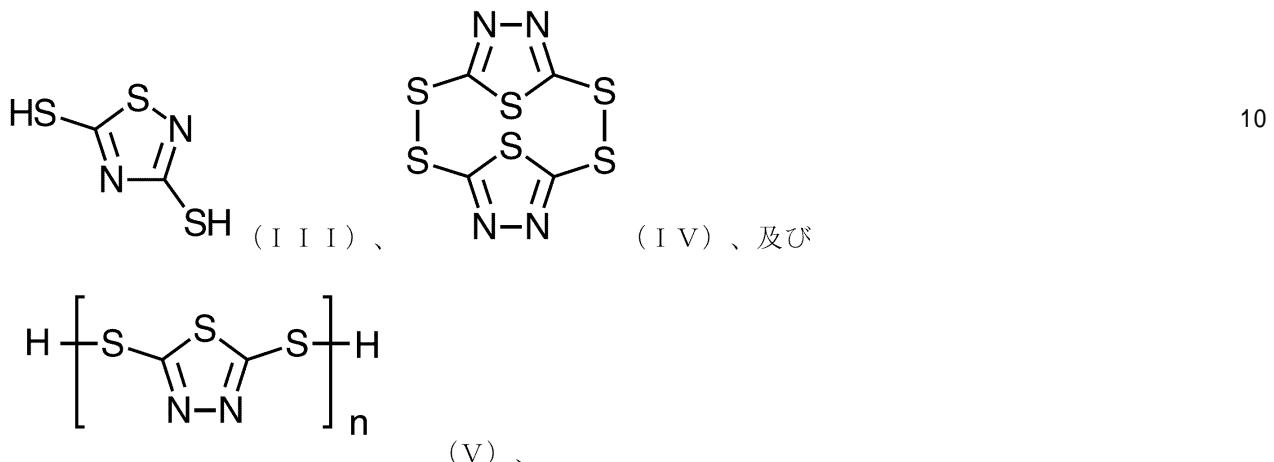
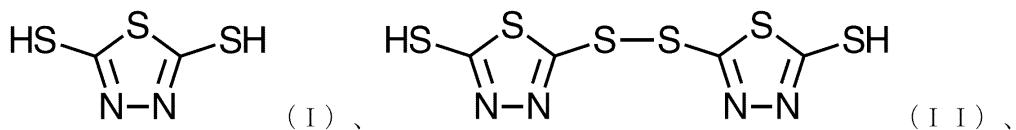
幾つかの点において、少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤は、チアジアゾール化合物を含む。これらの幾つかの点において、チアジアゾール化合物は、

以下の構造体(I)-(V)：

10

20

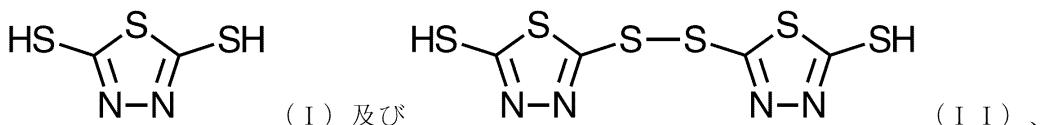
30



又はこれらの組み合わせからなる群より選択され、  
構造体 (V) の n は、2 以上である。

【0024】

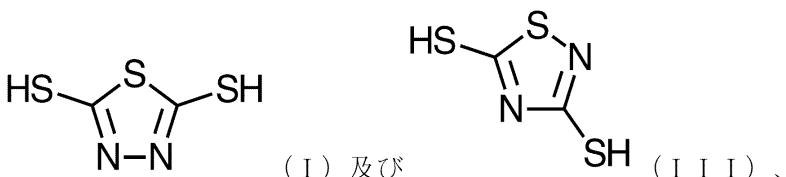
これらの幾つかの点において、チアジアゾール化合物は、



又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0025】

これらの幾つかの点において、チアジアゾール化合物は、



又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0026】

幾つかの点において、少なくとも 1 つのチオ含有腐食抑制剤は、金属含有チアジアゾール化合物を含む。これらの幾つかの点において、金属含有チアジアゾール化合物は、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール, ニカリウム塩 (2, 5 - d i m e r c a p t o - 1, 3, 4 - thiadiazole, dipotassium salt) 、ポリ [ Zn : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (1 : 1) ] ( poly [ Zn : 2, 5 - d i m e r c a p t o - 1, 3, 4 - thiadiazole (1 : 1) ] ) 、 [ Al : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (1 : 3) ] ( Al : 2, 5 - d i m e r c a p t o - 1, 3, 4 - thiadiazole (1 : 3) ) 、 [ Al : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (3 : 1) ] ( Al : 2, 5 - d i m e r c a p t o - 1, 3, 4 - thiadiazole (3 : 1) ) 、ポリ [ Zn : ビス - (2, 5 - ジチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール) ] ( poly [ Zn : bis - (2, 5 - d i m e r c a p t o - 1, 3, 4 - thiadiazole) ] ) 、

1 : 1) ] ( poly [ Zn : ( bis - ( 2 , 5 - di thio - 1 , 3 , 4 - thi adia zole ) ( 1 : 1 ) ] ) 、 ポリ [ Fe : 2 , 5 -ジメルカプト - 1 , 3 , 4 -チアジアゾール ] ( 1 : 1 ) ] ( poly [ Fe : 2 , 5 - dimer capto - 1 , 3 , 4 - thi adia zole ] ( 1 : 1 ) ] ) 、 ポリ [ Al : 2 , 5 -ジメルカプト - 1 , 3 , 4 -チアジアゾール ] ( 1 : 1 ) ] ( poly [ Al : 2 , 5 - dimer capto - 1 , 3 , 4 - thi adia zole ( 1 : 1 ) ] ) 、 及びポリ [ Cu : 2 , 5 -ジメルカプト - 1 , 3 , 4 -チアジアゾール ] ( 1 : 1 ) ] ( poly [ Cu : 2 , 5 - dimer capto - 1 , 3 , 4 - thi adia zole ( 1 : 1 ) ] ) 、 又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。これらの幾つかの点において、金属含有チアジアゾール化合物は、ポリ [ Zn : 2 , 5 -ジメルカプト - 1 , 3 , 4 -チアジアゾール ] ( 1 : 1 ) ] である。  
10

### 【 0027 】

幾つかの点において、腐食抑制剤は、特定の割合（例えば、% ( w t / w t ) ）で、少なくとも 1 つの樹脂、少なくとも 1 つのブレンステッド酸、及び少なくとも 1 つのチオ含有腐食抑制剤を含む。1 つの観点では、少なくとも 1 つの樹脂は、約 8 % ( w t / w t ) から約 99 % ( w t / w t ) ( 約 10 % ( w t / w t ) から約 99 % ( w t / w t ) 、 約 15 % ( w t / w t ) から約 99 % ( w t / w t ) 、 約 25 % ( w t / w t ) から約 99 % ( w t / w t ) 、 及び約 50 % ( w t / w t ) から約 99 % ( w t / w t ) の部分範囲を含む ) の範囲の量で存在する。少なくとも 1 つのブレンステッド酸は、約 1 % ( w t / w t ) から約 10 % ( w t / w t ) ( 約 2 % ( w t / w t ) から約 10 % ( w t / w t ) 、 約 3 % ( w t / w t ) から約 10 % ( w t / w t ) 、 約 5 % ( w t / w t ) から約 10 % ( w t / w t ) 、 約 6 % ( w t / w t ) から約 10 % ( w t / w t ) 、 及び約 8 % ( w t / w t ) から約 10 % ( w t / w t ) の部分範囲を含む ) の範囲の量で存在する。少なくとも 1 つのチオ含有腐食抑制剤は、約 0 . 01 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) ( 約 0 . 01 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 0 . 05 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 0 . 10 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 0 . 20 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 0 . 40 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 1 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 2 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 5 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 10 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 15 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 約 20 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) 、 及び約 25 % ( w t / w t ) から約 30 % ( w t / w t ) の部分範囲を含む ) の範囲の量で存在する。これらの範囲及び部分範囲の中で、特定の量の成分が考えられる。例えば、少なくとも 1 つの樹脂は、約 8 . 2 % ( w t / w t ) 、 約 10 % ( w t / w t ) 、 約 15 % ( w t / w t ) 、 約 20 % ( w t / w t ) 、 約 25 % ( w t / w t ) 、 約 30 % ( w t / w t ) 、 約 40 % ( w t / w t ) 、 約 50 % ( w t / w t ) 、 約 60 % ( w t / w t ) 、 約 70 % ( w t / w t ) 、 約 80 % ( w t / w t ) 、 約 90 % ( w t / w t ) 、 約 95 % ( w t / w t ) 、 及び約 99 % ( w t / w t ) の量で存在し得る。少なくとも 1 つのブレンステッド酸は、約 1 % ( w t / w t ) 、 約 2 % ( w t / w t ) 、 约 3 . 2 % ( w t / w t ) 、 约 4 % ( w t / w t ) 、 约 5 % ( w t / w t ) 、 约 6 % ( w t / w t ) 、 约 8 % ( w t / w t ) 、 及び約 10 % ( w t / w t ) の量で存在し得る。少なくとも 1 つのチオ含有腐食抑制剤は、約 0 . 01 % ( w t / w t ) 、 约 0 . 02 % ( w t / w t ) 、 约 0 . 05 % ( w t / w t ) 、 约 0 . 1 % ( w t / w t ) 、 约 0 . 2 % ( w t / w t ) 、 约 0 . 4 % ( w t / w t ) 、 约 1 % ( w t / w t ) 、 约 2 % ( w t / w t ) 、 约 5 % ( w t / w t ) 、 约 10 % ( w t / w t ) 、 约 15 % ( w t / w t ) 、 约 20 % ( w t / w t ) 、 约 25 % ( w t / w t ) 、 及び约 30 % ( w t / w t ) の量で存在する。  
20  
30  
40

### 【 0028 】

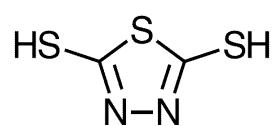
これらの成分及び他の成分は、すべての成分の累積量が 100 % ( w t / w t ) を超過しないという条件で、腐食抑制剤に含まれ得る。他の成分の例としては、上述の少なくとも 1 つの樹脂、少なくとも 1 つのブレンステッド酸、及び少なくとも 1 つのチオ含有腐  
50

食抑制剤を懸濁又は溶解させるための溶媒及び流体が含まれる。例示的な溶媒及び流体には、とりわけ、水、エタノール、アセトン、2-ブトキシエタノール、酢酸n-ブチル、n-ブチルアルコール、プロピオン酸n-ブチル、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール、ジメチルエステル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、二塩化エチレン、イソフォロン、酢酸イソプロピル、イソプロピルアルコール、酢酸メチル、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、塩化メチレン、N-メチル-2-ピロリドン、プロピオン酸プロピル、二塩化プロピレン、テトラヒドロフラン、1,1,1,-トリクロロエタンが含まれ、これらの組み合わせが含まれる。

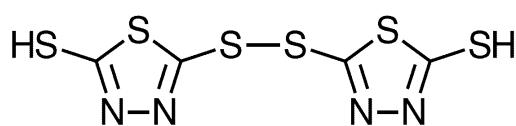
10

### 【0029】

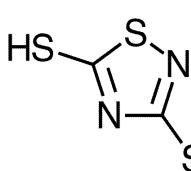
これらの範囲内で、特定の種類の成分が考えられる。この観点において、例えば、少なくとも1つの樹脂は、ポリビニルブタリルを含み、且つ少なくとも1つのブレンステッド酸が、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を含む。特定の製剤において特定の樹脂及びブレンステッド酸成分が考慮される場合、この特定の製剤は、



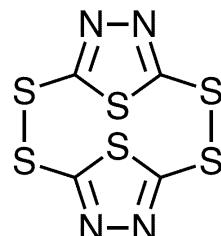
(I)、



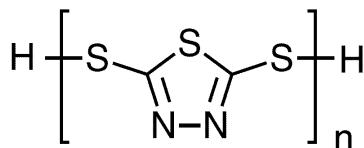
(II)、



(III)、



(IV)、及び



(V)

又はこれらの組み合わせからなる群より選択された少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。構造体(V)のnは、2以上である。

20

### 【0030】

幾つかの態様では、腐食抑制剤は、ポリビニルブタリルである少なくとも1つの樹脂、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>である少なくとも1つのブレンステッド酸、及び化合物(I)から(V)のうちの1つから選択された少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。このような成分基準を満たす例示的な腐食抑制剤には、表1で示す化合物(1)から(140)のうちの少なくとも1つが含まれる。

30

### 【0031】

表1 例示的な腐食抑制剤

40

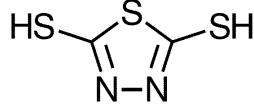
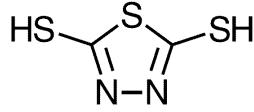
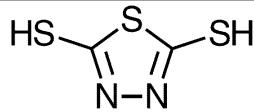
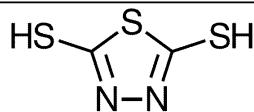
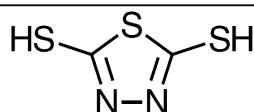
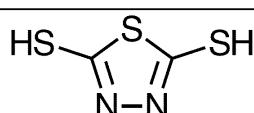
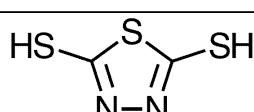
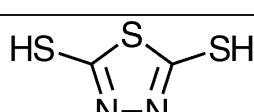
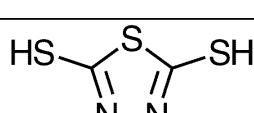
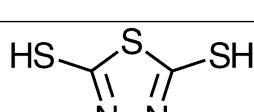
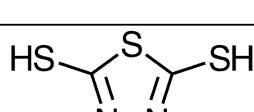
製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
1	74.99	 (I)、0.01	10.0
2	79.99	 (I)、0.01	6.0
3	89.99	 (I)、0.01	4.0
4	98.99	 (I)、0.01	1.0
5	74.9	 (I)、0.1	10.0
6	79.9	 (I)、0.1	6.0
7	89.9	 (I)、0.1	4.0
8	98.9	 (I)、0.1	1.0
9	74.6	 (I)、0.4	10.0
10	50.0	 (I)、0.4	6.0

10

20

30

40

製剤	ポリビニルピチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> (%w t / w t)
1 1	8 . 2	 (1)、0. 4	3 . 2
1 2	2 0 . 6	 (1)、0. 4	1 . 0
1 3	7 0 . 0	 (1)、5. 0	1 0 . 0
1 4	7 4 . 4	 (1)、5. 0	6 . 0
1 5	8 5 . 0	 (1)、5. 0	4 . 0
1 6	9 4 . 0	 (1)、5. 0	1 . 0
1 7	6 5 . 0	 (1)、1 0. 0	1 0 . 0
1 8	7 5 . 0	 (1)、1 0. 0	6 . 0
1 9	8 0 . 0	 (1)、1 0. 0	4 . 0
2 0	8 9 . 0	 (1)、1 0. 0	1 . 0
2 1	5 5 . 0	 (1)、2 0. 0	1 0 . 0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
2 2	65.0	 (I)、20.0	6.0
2 3	70.0	 (I)、20.0	4.0
2 4	79.0	 (I)、20.0	1.0
2 5	50.0	 (I)、30.0	10.0
2 6	55.0	 (I)、30.0	6.0
2 7	60.0	 (I)、30.0	4.0
2 8	69.0	 (I)、30.0	1.0
2 9	74.99	 (II)、0.01	10.0
3 0	84.99	 (II)、0.01	6.0
3 1	89.99	 (II)、0.01	4.0

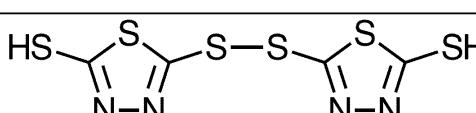
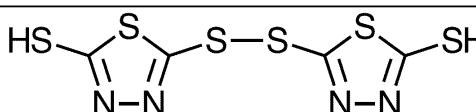
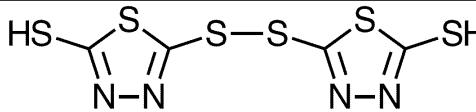
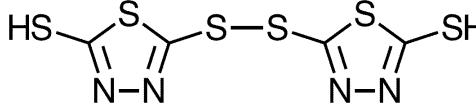
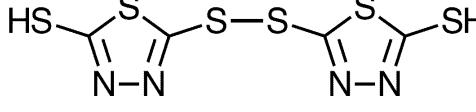
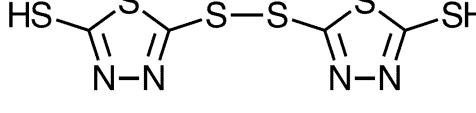
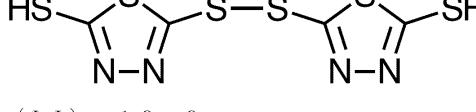
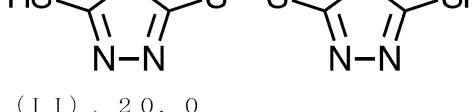
製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
3 2	98.99	 (III)、0.01	1.0
3 3	74.9	 (III)、0.1	10.0
3 4	84.9	 (III)、0.1	6.0
3 5	89.9	 (III)、0.1	4.0
3 6	98.9	 (III)、0.1	1.0
3 7	74.6	 (III)、0.1	10.0
3 8	50.0	 (III)、0.1	6.0
3 9	8.2	 (III)、0.4	3.2
4 0	20.6	 (III)、0.4	1.0

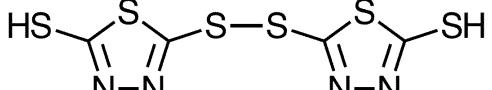
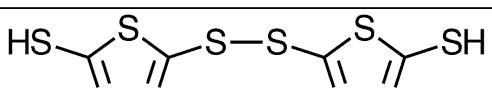
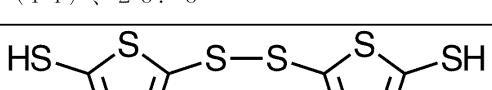
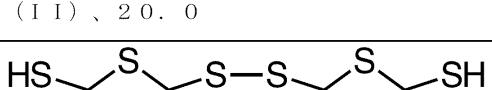
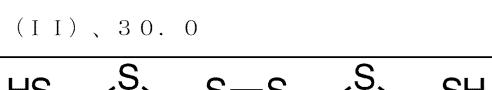
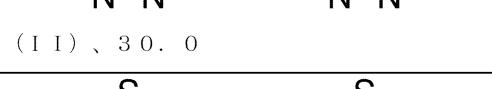
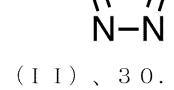
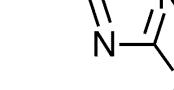
10

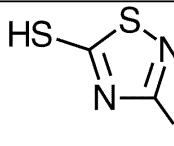
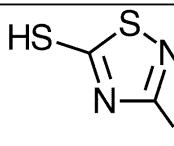
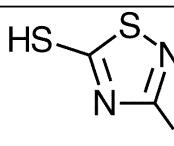
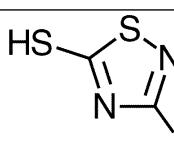
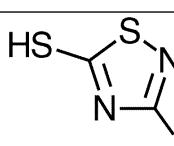
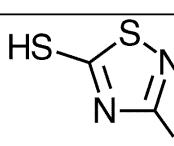
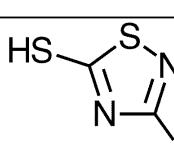
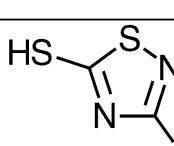
20

30

40

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
4 1	70.0	 (III)、5.0	10.0
4 2	74.4	 (III)、5.0	6.0
4 3	85.0	 (III)、5.0	4.0
4 4	94.0	 (III)、5.0	1.0
4 5	65.0	 (III)、5.0	10.0
4 6	70.0	 (III)、5.0	6.0
4 7	80.0	 (III)、10.0	4.0
4 8	89.0	 (III)、10.0	1.0
4 9	55.0	 (III)、20.0	10.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
5 0	60.0	 (II)、20.0	6.0
5 1	70.0	 (II)、20.0	4.0
5 2	79.0	 (II)、20.0	1.0
5 3	50.0	 (II)、30.0	10.0
5 4	55.0	 (II)、30.0	6.0
5 5	60.0	 (II)、30.0	4.0
5 6	69.0	 (II)、30.0	1.0
5 7	74.99	 (II)、0.01	10.0
5 8	84.99	 (III)、0.01	6.0

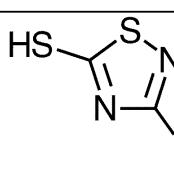
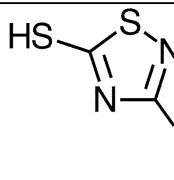
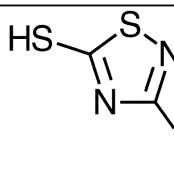
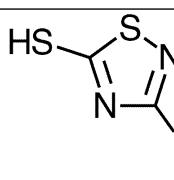
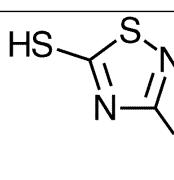
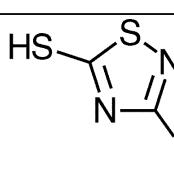
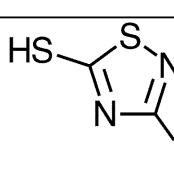
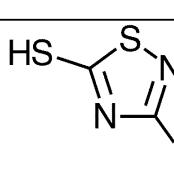
製剤	ポリビニルブチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
59	89.99	 (III)、0.01	4.0
60	98.99	 (III)、0.01	1.0
61	74.9	 (III)、0.1	10.0
62	84.9	 (III)、0.1	6.0
63	89.9	 (III)、0.1	4.0
64	98.9	 (III)、0.1	1.0
65	74.6	 (I)、0.4	10.0
66	50.0	 (III)、0.4	6.0

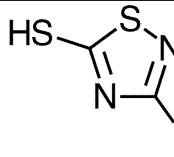
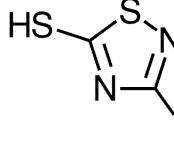
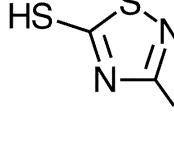
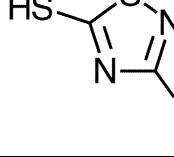
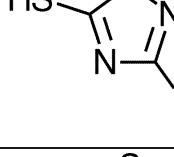
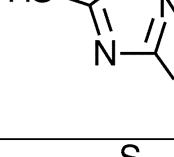
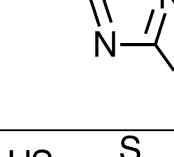
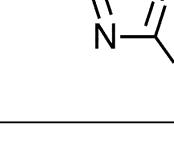
10

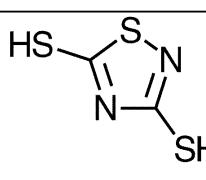
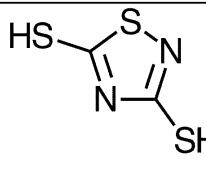
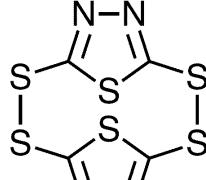
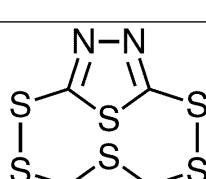
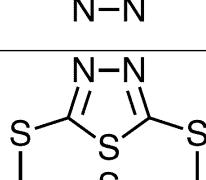
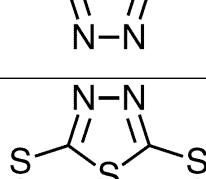
20

30

40

製剤	ポリビニルブチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
67	8.2	 (III)、0.4	3.2
68	20.6	 (III)、0.4	1.0
69	70.0	 (III)、5.0	10.0
70	74.4	 (III)、5.0	6.0
71	85.0	 (III)、5.0	4.0
72	94.0	 (III)、5.0	1.0
73	65.0	 (III)、10.0	10.0
74	70.0	 (III)、10.0	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
7 5	80.0	 (I I I)、10.0	4.0
7 6	89.0	 (I I I)、10.0	1.0
7 7	55.0	 (I I I)、20.0	10.0
7 8	60.0	 (I I I)、20.0	6.0
7 9	70.0	 (I I I)、20.0	4.0
8 0	79.0	 (I I I)、20.0	1.0
8 1	50.0	 (I I I)、30.0	10.0
8 2	55.0	 (I I I)、30.0	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
8 3	60.0	 (III)、30.0	4.0
8 4	69.0	 (III)、30.0	1.0
8 5	74.99	 (IV)、0.01	10.0
8 6	84.99	 (IV)、0.01	6.0
8 7	89.99	 (IV)、0.01	4.0
8 8	98.99	 (IV)、0.01	1.0

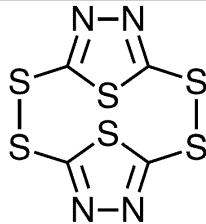
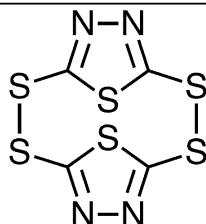
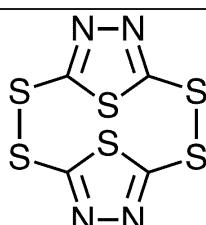
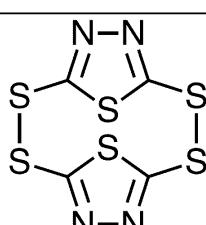
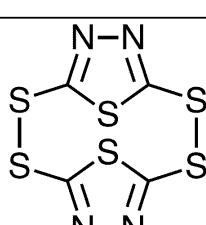
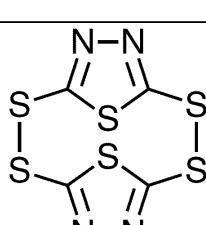
10

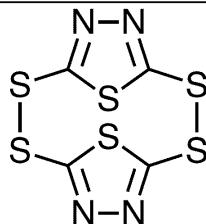
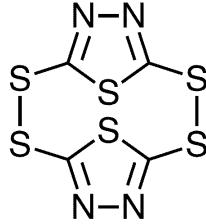
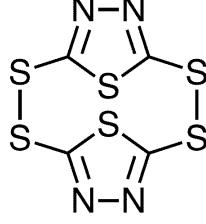
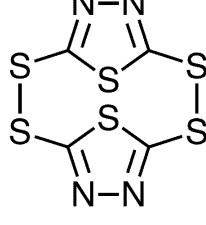
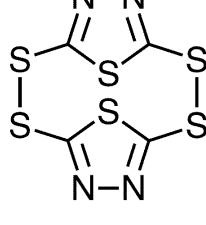
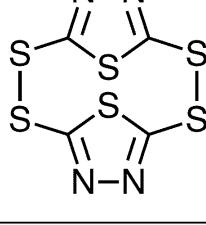
20

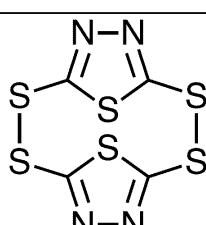
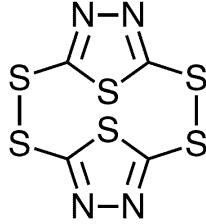
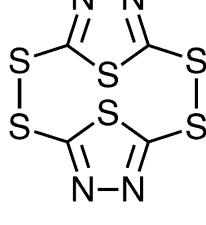
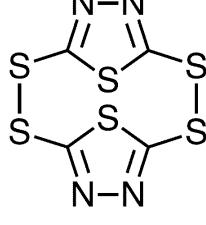
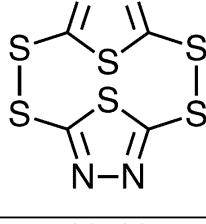
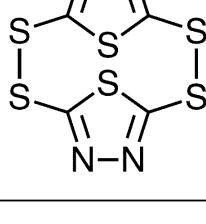
30

40

製剤	ポリビニルピチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
89	74.9	<p>(IV)、0.1</p>	10.0
90	84.9	<p>(IV)、0.1</p>	6.0
91	89.9	<p>(IV)、0.1</p>	4.0
92	98.9	<p>(IV)、0.1</p>	1.0
93	74.6	<p>(IV)、0.4</p>	10.0
94	50.0	<p>(IV)、0.4</p>	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
9 5	8. 2	 <p>(IV)、0. 4</p>	3. 2
9 6	20. 6	 <p>(IV)、0. 4</p>	1. 0
9 7	70. 0	 <p>(IV)、0. 5</p>	10. 0
9 8	74. 4	 <p>(IV)、0. 5</p>	6. 0
9 9	85. 0	 <p>(IV)、5. 0</p>	4. 0
100	94. 0	 <p>(IV)、5. 0</p>	1. 0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
101	65.0	 <p>(IV)、10.0</p>	10.0
102	70.0	 <p>(IV)、10.0</p>	6.0
103	80.0	 <p>(IV)、10.0</p>	4.0
104	89.0	 <p>(IV)、10.0</p>	1.0
105	55.0	 <p>(IV)、20.0</p>	10.0
106	60.0	 <p>(IV)、20.0</p>	6.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
107	70.0	 <p>(IV)、20.0</p>	4.0
108	79.0	 <p>(IV)、20.0</p>	1.0
109	50.0	 <p>(IV)、30.0</p>	10.0
110	55.0	 <p>(IV)、30.0</p>	6.0
111	60.0	 <p>(IV)、30.0</p>	4.0
112	69.0	 <p>(IV)、30.0</p>	1.0

製剤	ポリビニルブチラール (%wt / wt)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)
113	74.99	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N} \\   \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ 1 (IV)、0.0	10.0
114	84.99	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N} \\   \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ 1 (IV)、0.0	6.0
115	89.99	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N} \\   \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ 1 (IV)、0.0	4.0
116	98.99	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N} \\   \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.01	1.0
117	74.9	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N} \\   \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.1	10.0
118	84.9	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N} \\   \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.01	6.0
119	89.9	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S}=\text{N}-\text{N} \\   \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.1	4.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
120	98.9	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.1	1.0
121	74.6	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.4	10.0
122	50.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.4	6.0
123	8.2	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.4	3.2
124	20.6	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、0.4	1.0
125	70.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、5.0	10.0
126	74.4	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、5.0	6.0
127	85.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、5.0	4.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
128	94.0	$\text{H}-\left[\text{S}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{S}\right]_n-\text{H}$ (V)、5.0	1.0
129	65.0	$\text{H}-\left[\text{S}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{S}\right]_n-\text{H}$ (V)、10.0	10.0
130	70.0	$\text{H}-\left[\text{S}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{S}\right]_n-\text{H}$ (V)、10.0	6.0
131	80.0	$\text{H}-\left[\text{S}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{S}\right]_n-\text{H}$ (V)、10.0	4.0
132	89.0	$\text{H}-\left[\text{S}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{S}\right]_n-\text{H}$ (V)、10.0	1.0
133	55.0	$\text{H}-\left[\text{S}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{S}\right]_n-\text{H}$ (V)、20.0	10.0
134	60.0	$\text{H}-\left[\text{S}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{S}\right]_n-\text{H}$ (V)、20.0	6.0
135	70.0	$\text{H}-\left[\text{S}-\text{C}(\text{S})=\text{N}-\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{S}\right]_n-\text{H}$ (V)、20.0	4.0

製剤	ポリビニルブチラール (%w t / w t)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)
136	79.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、20.0	1.0
137	50.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、30.0	10.0
138	55.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、30.0	6.0
139	60.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、30.0	4.0
140	69.0	$\text{H}-\left[\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{S} \\    \\ \text{N}-\text{N} \\    \\ \text{S} \end{array}\right]_n-\text{H}$ (V)、30.0	1.0

## 【0032】

## 基板コーティング

第2の態様では、腐食抑制剤を含む基板コーティングが提供される。腐食抑制剤は、(a)少なくとも1つの樹脂、(b)少なくとも1つのブレンステッド酸、及び(c)少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。幾つかの点において、少なくとも1つの樹脂は、熱可塑性樹脂を含む。これらの点において、熱可塑性樹脂は、ポリビニルポリマー、ポリウレタンポリマー、アクリレートポリマー、及びスチレンポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。これらの幾つかの点において、熱可塑性樹脂は、ポリビニルポリマーを含む。これらの幾つかの点において、ポリビニルポリマーは、ポリビニルアセタールポリマー、ポリビニルブチラールポリマー、及びポリビニルホルマールポリマー、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。幾つかの点において、ポリビニルポリマーは、ポリビニルブチラールポリマーを含む。

## 【0033】

幾つかの点において、少なくとも1つのブレンステッド酸は、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HX(Xは、Cl、Br、又はFである)、及びHNO<sub>3</sub>、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。幾つかの点において、少なくとも1つのブレンステッド酸は、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を含む。

## 【0034】

幾つかの点において、少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤は、チアジアゾール化合物を含む。これらの幾つかの点において、チアジアゾール化合物は、以下の構造体(I)-(V)：

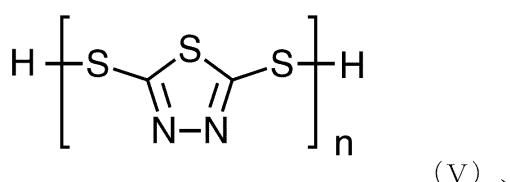
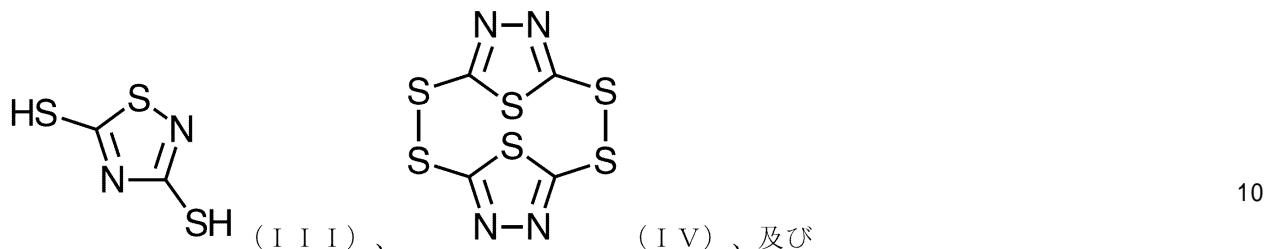
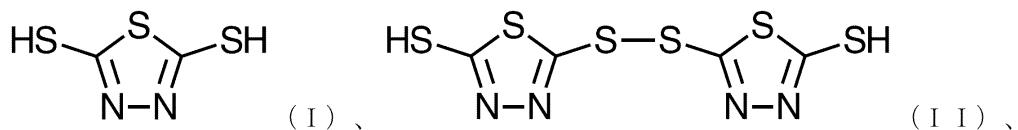
10

20

30

40

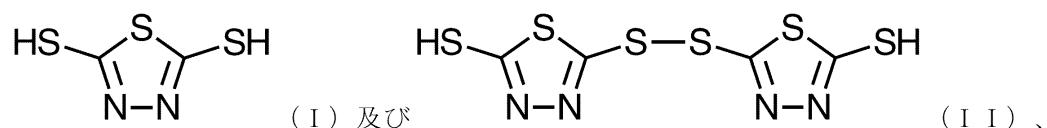
50



又はこれらの組み合わせからなる群より選択され、構造体(V)のnは、2以上である。

**【0035】**

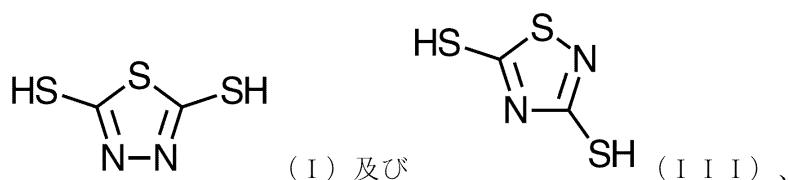
これらの幾つかの点において、チアジアゾール化合物は、



又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。

**【0036】**

これらの幾つかの点において、チアジアゾール化合物は、



又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。

**【0037】**

幾つかの点において、少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤は、金属含有チアジアゾール化合物を含む。これらの幾つかの点において、金属含有チアジアゾール化合物は、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、ニカリウム塩、ポリ[Zn:2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(1:1)]、[Al:2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(1:3)]、[Al:2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(3:1)]、ポリ[Zn:ビス-(2,5-ジチオ-1,3,4-チアジアゾール)(1:1)]、ポリ[Fe:2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(1:1)]、ポリ[Al:2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(1:1)]、及びポリ[Cu:2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(1:1)]、又はこれらの組み合わせからなる群より選択される。これらの幾つかの点において、金属含有チアジアゾール化合物は、ポリ[Zn:2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(1:1)]である。

**【0038】**

幾つかの点において、基板コーティングは、特定の割合(例えば、wt/wt)で、少なくとも1つの樹脂、少なくとも1つのブレンステッド酸、及び少なくとも1つのチオ含

有腐食抑制剤を有する腐食抑制剤を含む。1つの観点では、少なくとも1つの樹脂は、約8% (wt / wt) から約99% (wt / wt) (約10% (wt / wt) から約99% (wt / wt)、約15% (wt / wt) から約99% (wt / wt)、約25% (wt / wt) から約99% (wt / wt)、及び約50% (wt / wt) から約99% (wt / wt) の部分範囲を含む) の範囲の量で存在する。少なくとも1つのブレンステッド酸は、約1% (wt / wt) から約10% (wt / wt) (約2% (wt / wt) から約10% (wt / wt)、約3% (wt / wt) から約10% (wt / wt)、約5% (wt / wt) から約10% (wt / wt)、及び約8% (wt / wt) から約10% (wt / wt) の部分範囲を含む) の範囲の量で存在する。少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤は、約0.01% (wt / wt) から約30% (wt / wt) (約0.01% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約0.05% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約0.10% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約0.20% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約0.40% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約1% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約2% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約5% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約10% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約15% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、約20% (wt / wt) から約30% (wt / wt)、及び約25% (wt / wt) から約30% (wt / wt) の部分範囲を含む) の範囲の量で存在する。これらの範囲及び部分範囲の中で、特定の量の成分が考えられる。例えば、少なくとも1つの樹脂は、約8.2% (wt / wt)、約10% (wt / wt)、約15% (wt / wt)、約20% (wt / wt)、約25% (wt / wt)、約30% (wt / wt)、約40% (wt / wt)、約50% (wt / wt)、約60% (wt / wt)、約70% (wt / wt)、約80% (wt / wt)、約90% (wt / wt)、約95% (wt / wt)、及び約99% (wt / wt) の量で存在し得る。少なくとも1つのブレンステッド酸は、約1% (wt / wt)、約2% (wt / wt)、約3.2% (wt / wt)、約4% (wt / wt)、約5% (wt / wt)、約6% (wt / wt)、約8% (wt / wt)、及び約10% (wt / wt) の量で存在し得る。少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤は、約0.01% (wt / wt)、約0.02% (wt / wt)、約0.05% (wt / wt)、約0.1% (wt / wt)、約0.2% (wt / wt)、約0.4% (wt / wt)、約1% (wt / wt)、約2% (wt / wt)、約5% (wt / wt)、約10% (wt / wt)、約15% (wt / wt)、約20% (wt / wt)、約25% (wt / wt)、及び約30% (wt / wt) の量で存在し得る。

#### 【0039】

これらの成分及び他の成分は、すべての成分の累積量が100% (wt / wt) を超過しないという条件で、腐食抑制剤を有する基板コーティングに含まれ得る。他の成分の例としては、上述の少なくとも1つの樹脂、少なくとも1つのブレンステッド酸、及び少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を懸濁又は溶解させるための溶媒及び流体が含まれる。例示的な溶媒及び流体には、とりわけ、水、エタノール、アセトン、2-ブトキシエタノール、酢酸n-ブチル、n-ブチルアルコール、プロピオン酸n-ブチル、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール、ジメチルエステル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、二塩化エチレン、イソフォロン、酢酸イソプロピル、イソプロピルアルコール、酢酸メチル、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、塩化メチレン、N-メチル-2-ピロリドン、プロピオン酸プロピル、二塩化プロピレン、テトラヒドロフラン、1,1,1,-トリクロロエタンが含まれ、これらの組み合わせが含まれる。

#### 【0040】

色素、着色剤、顔料などの他の成分が基板コーティングに含まれてもよい。

#### 【0041】

10

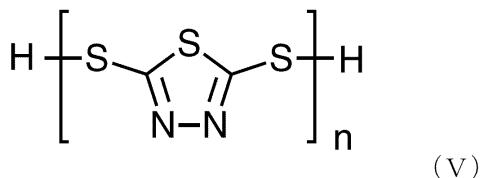
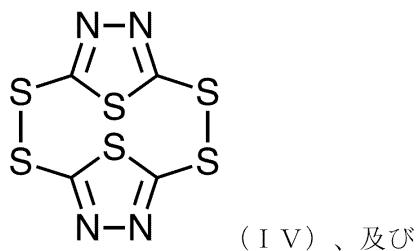
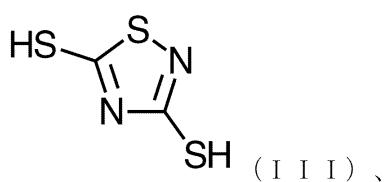
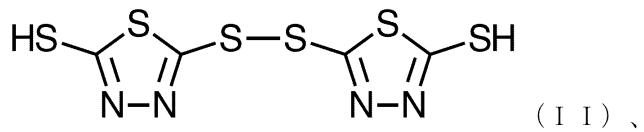
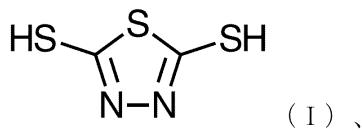
20

30

40

50

これらの範囲内で、特定の種類の成分が考えられる。この観点において、基板コーティングは、ポリビニルブタリルである少なくとも1つの樹脂、及びH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>である少なくとも1つのブレンステッド酸を有する腐食抑制剤を含む。基板コーティングが、これらの特定の樹脂及びブレンステッド酸成分が考慮される特定の製剤を含む場合、この特定の製剤は、



又はこれらの組み合わせからなる群より選択された少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。構造体(V)のnは、2以上である。

#### 【0042】

幾つかの点では、腐食抑制剤を有する基板コーティングは、ポリビニルブタリルである少なくとも1つの樹脂、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>である少なくとも1つのブレンステッド酸、及び化合物(I)から(V)からなる群より選択された少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。このような成分基準を満たす例示的な基板コーティングには、上記の表1で示す化合物(1)から(140)のうちの少なくとも1つより選択された腐食抑制剤が含まれる。

#### 【0043】

第3の態様では、腐食抑制剤を基板上に施す方法が開示される。この方法は、2つのステップを含む。第1のステップは、腐食抑制剤を基板上にコーティングすることを含む。腐食抑制剤は、(a)少なくとも1つの樹脂、(b)少なくとも1つのブレンステッド酸、及び(c)少なくとも1つのチオ含有腐食抑制剤を含む。第2のステップは、コーティングを硬化することを含む。幾つかの点において、コーティングを基板上に配置するステップは、基板上にコーティングを、浸漬、ラッピング、フローコーティング、スクリーン印刷、スロットダイコーティング、グラビアコーティング、粉末コーティング、噴霧、及びスピンドルコーティングすることのうちの少なくとも1つを含む。幾つかの点において、コーティングを硬化するステップは、コーティングを約65°Fから約160°Fの範囲の温度に曝すことを含む。

#### 【0044】

##### カソード-チオ系の合成

本開示のチオ含有腐食抑制剤は、電気活性カソード-チオ化合物(electroactive cathodic-thio compound)である。特定のチオ含有腐食抑制剤は、表2で示す構造体(I)から(III)、及び(VI)からなる群より選択された市販のチアジアゾール化合物を含む。

#### 【0045】

表2. 腐食抑制剤としての例示的な市販のチアジアゾール化合物

10

20

30

40

50

化合物	構造	IUPAC名 [CAS登録番号]
I		1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジチオール [1072-71-5]
II		5, 5' -ジチオビス[1, 3, 4-チアジアゾール-2 (3H)-チオン] [72676-55-2]
III		1, 2, 4-チアジアゾール-3, 5-ジチオール [20939-17-7]
VI		1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジチオール, 二カリウム塩 [4628-94-8]

## 【0046】

Vanlube 829は、化合物(II)の市販の潤滑添加剤を表す(Vanderbilt Chemicals, LLC社(米国コネチカット州、ノーウォーク)製)。

## 【0047】

以下のチオ含有腐食抑制剤は、表3で示すように、適切な条件の下で、化合物(I)の酸化により合成することができる周知のチアジアゾール化合物(IV)及び(V)を含む。

## 【0048】

表3. 腐食抑制剤としての例示的なチアジアゾール化合物

化合物	構造及びIUPAC名	合成のための引用
IV		Hugola, US4599425A (1986) (実施例1も参照)
V		E. Ziegelle, J. Prakt. Chem. 60:40 (1899) (実施例2も参照)

## 【0049】

以下のチオ含有腐食抑制剤は、表4で示すように、本明細書で開示された特定の実施例に従って合成することができる新規の金属チアジアゾール化合物(metal thiadiazole compounds)(VII)から(XIII)を含む。

## 【0050】

10

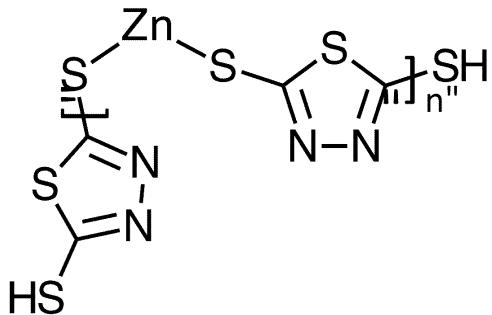
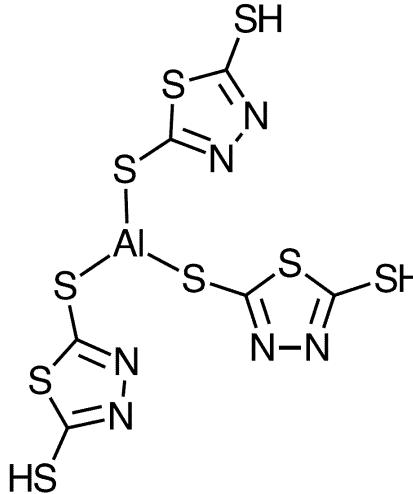
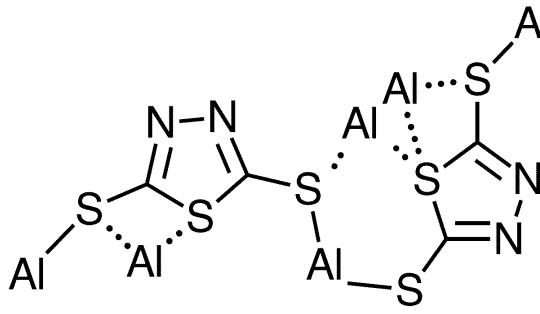
20

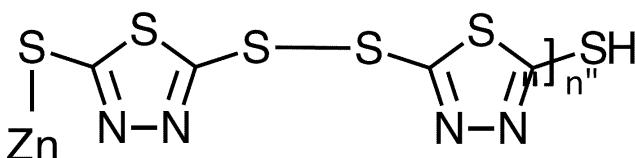
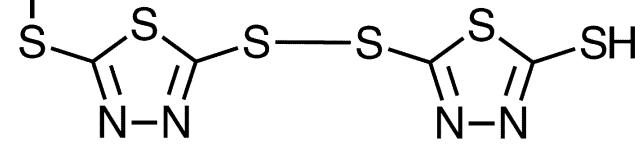
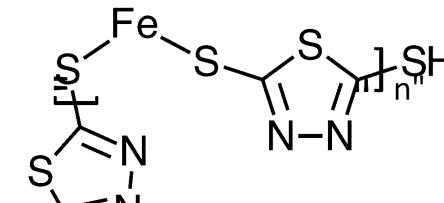
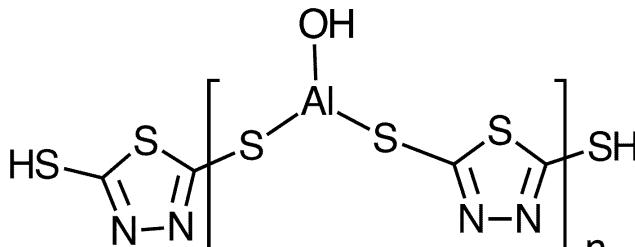
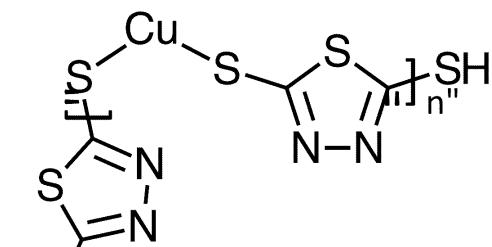
30

40

50

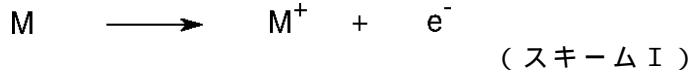
表4. チオ含有腐食抑制剤としての例示的な金属チアジアゾール

化合物	予測される構造 <sup>a</sup> 及びIUPAC名	合成例
VII	 ポリ [Zn : 2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール (1 : 1) ]、(n ≥ 2)	実施例3 10
VIII	 [Al : 2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール (1 : 3) ]	実施例4 20
IX	 [Al : 2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール (3 : 1) ]、(n ≥ 2)	実施例5 30 40

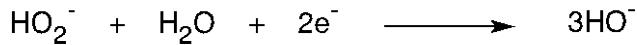
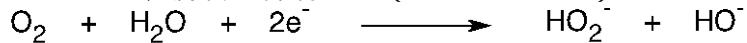
化合物	予測される構造 <sup>a</sup> 及びIUPAC名	合成例
X	  <p>ポリ [Zn : ビス-(2, 5-ジチオ-1, 3, 4-チアジアゾール) (1 : 1)]、(n ≥ 2)</p>	実施例 6
X I	 <p>ポリ [Fe : 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール] (1 : 1)、(n ≥ 2)</p>	実施例 7
X I I	 <p>ポリ [Al : 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール] (1 : 1)、(n ≥ 2)</p>	実施例 8
X I I I	 <p>ポリ [Cu : 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール] (1 : 1)、(n ≥ 2)</p>	実施例 9

<sup>a</sup> 予測される構造は、合成の反応生成物の分析的特性評価ではなく、合成試薬のモル比の検討に基づいている。

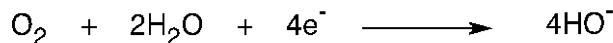
例示的なチオ含有腐食抑制剤は、電気活性カソード - チオ化合物の活性に対して特徴付けられた。金属の腐食は、以下の酸化反応に起因すると考えられた（スキーム I）：



電気活性カソード - チオ化合物は、以下の酸素還元反応に従って、酸素の還元を実行することにより、腐食を抑制する（スキーム II）：



10



（スキーム II）

## 【0052】

線形掃引ボルタンメトリー（LSV）及びクロノアンペロメトリーを使用して、電気活性カソード - チオ化合物としてのチオ含有腐食抑制剤の性能が評価された。回転円盤電極（RDE）を用いて LSV 実験が行なわれた。回転円盤電極技法により、溶液中の静的測定ではなく、電極上の動的流れを伴う定常状態での電流が示されるので、測定感度において一定の利点がもたらされる（図 1）。

20

## 【0053】

抑制性能は、回転円盤電極を用いて電解質における酸素還元反応を防止する化合物の能力に基づいて測定された。電流値がゼロにより近い場合、腐食の兆候である酸素還元反応が隔離されるか、又は停止されるので、抑制剤は適切であるとみなされた。周知の濃度の溶液（例えば、10 ppm の抑制剤を含有）が抑制剤を比較するために使用された。式 1 を用いて抑制剤効率（ $I_E$ ）が計算された（ $I_E$  は、抑制剤に起因しない要因（例えば、電解質）を補正する）。

## 【0054】

$$\text{抑制剤効率} = (\text{抑制剤 - } i \text{ ブランク}) / i \text{ ブランク} \quad (\text{式 1})$$

## 【0055】

種々の抑制剤（10 ppm 溶液）の性能は、-800 mV で電流値（A）を測定し、抑制剤効率を判定することによって評価された。その結果は、表 5 で示されている。

30

## 【0056】

表 5 . 例示的なチオ含有抑制剤の性能

化合物 <sup>a</sup>	化合物 <sup>b</sup>	n	電流 (A) @ 800 mV	電流 (A) S. D.	I <sub>E</sub>
1, 2, 4 DMcT	III	10	-1. 53 × 10 <sup>-4</sup>	-9. 14 × 10 <sup>-5</sup>	0. 70
ZnDMcT	VII	4	-2. 13 × 10 <sup>-4</sup>	-5. 08 × 10 <sup>-5</sup>	0. 58
1 : 3 AlDMcT	VIII	4	-2. 25 × 10 <sup>-4</sup>	-9. 41 × 10 <sup>-5</sup>	0. 55
3 : 1 AlDMcT	IX	4	-2. 59 × 10 <sup>-4</sup>	-1. 05 × 10 <sup>-5</sup>	0. 49
Vanlube 829	II	3	-2. 68 × 10 <sup>-4</sup>	-1. 62 × 10 <sup>-5</sup>	0. 47
1 : 3 AlDMcT (酸)	VIII	3	-2. 83 × 10 <sup>-4</sup>	-7. 95 × 10 <sup>-5</sup>	0. 44
BDTD	IV	3	-3. 00 × 10 <sup>-4</sup>	-4. 01 × 10 <sup>-5</sup>	0. 40
ポリZn (ビス-DMcT) (polyZn (Bis-DMcT))	X	2	-3. 12 × 10 <sup>-4</sup>	-1. 32 × 10 <sup>-5</sup>	0. 38
Fe (II) DMcT	XI	3	-3. 23 × 10 <sup>-4</sup>	-8. 65 × 10 <sup>-6</sup>	0. 36
PDTD	V	1	-3. 11 × 10 <sup>-4</sup>	該当なし	0. 34
1 : 1 AlDMcT	III	3	-3. 51 × 10 <sup>-4</sup>	-1. 96 × 10 <sup>-5</sup>	0. 30
Cu (II) DMcT	VIII	3	-4. 01 × 10 <sup>-4</sup>	-2. 36 × 10 <sup>-5</sup>	0. 20
該当なし (ブランク)		8	-5. 03 × 10 <sup>-4</sup>	-1. 19 × 10 <sup>-4</sup>	0. 00

<sup>a</sup> 化合物の略称は、以下のとおりである： 1, 2, 4 DMcT = 1, 2, 4 - チアジアゾール - 3, 5 - ジチオール (III)、ZnDMcT = ポリ [Zn : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (1 : 1)] (n = 2)、1 : 3 AlDMcT = [Al : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (1 : 3)]、3 : 1 AlDMcT = Al : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (3 : 1)]、Vanlube 829 = 5, 5' - ジチオビス (1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 (3H) - チオン)、1 : 3 AlDMcT (酸) = [Al : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (1 : 3)] (酸)、BDTD = ビス - [2, 5 - ジチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール]、ポリZn (ビス - DMcT) = ポリ [Zn : ビス - (2, 5 - ジチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール) (1 : 1)] (n = 2)、Fe (II) DMcT = ポリ [Fe : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール) (1 : 1)] (n = 2)、PDTD = ポリ - (2, 5 - ジチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール)、1 : 1 AlDMcT = ポリ [Al : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (1 : 1)] (n = 2)、及びCu (II) DMcT = ポリ [Cu : 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (1 : 1)] (n = 2)。

<sup>b</sup> 表2から4で示されたように指定された化合物。

### 【0057】

腐食抑制剤の溶解性は、水溶液（図示せず）におけるその性能と緩やかに相関する。電解質における溶解性と測定された抑制剤の性能との間の相関は、溶解性が性能に影響を与えることを示す。こうした理由から、腐食抑制剤の性能は、電解質ではなく、樹脂系において評価されるのが好ましい。

### 【0058】

10

20

30

40

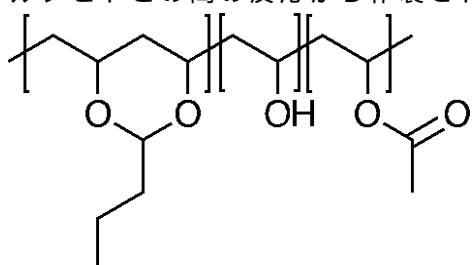
50

### 腐食抑制剤及びコーティングの調製

腐食抑制剤を樹脂に組み込むことにより、水性溶媒又は有機溶媒と比べて、通常の使用条件下での性能評価が可能となる。2,3ジメルカプト1,3,4-チアジアゾール(DMCT)系の抑制化合物は、典型的に航空宇宙用の下塗り剤として使用するエポキシ樹脂と反応することで知られている。DMCTは、アミン系硬化剤をプロトン化し、エポキシ環を壊して強力なC-S結合を形成することで知られている。

#### 【0059】

抑制剤を組み込む例示的な樹脂系としてポリビニルブチラール(PVB)樹脂系が選択された。なぜなら、PVB樹脂系は、比較的非反応性であり、優れた接着性を有し、且つ水に解けず、電気化学試験及び性能評価を可能にするからである。PVB樹脂は、上塗りの前に、金属表面上の透き通った「洗浄用下塗り剤」として通常使用される。ポリビニルブチラールは、熱及び微量金属酸(trace metallic acid)とクロスリンクされた熱可塑性樹脂である。この点において、触媒としてリン酸が使用された。PVD(XIV)は、触媒として酸を用いてポリビニルアルコール(PVOH)とブチルアルデヒドとの間の反応から作製される。



A      B      C

(XIV)

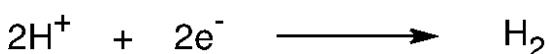
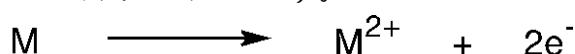
プラケット化された部分A、B、及びCは、PVBポリマー分子に沿ってランダムに分配される。

#### 【0060】

有機抑制剤は、クロム酸ストロンチウム及びクロム酸亜鉛などの従来の抑制顔料と比べて、顔料吸収値がより高いため、より高い充填量を一般的に必要とする。例示的なDMCT及びVanlube 829の油吸収値は、クロム酸ストロンチウムと同じ相対的範囲内にあり、それにより、クロム酸ストロンチウムを含有するMIL-C-8514製剤に対して非常にマイナーな修飾が可能となった。

#### 【0061】

開路電位(OCP)は、平衡状態での2つの半セル反応の結合電位を測定する(Jones, 1996:スキームIII)。



(スキームIII)

#### 【0062】

OCP測定値は、リン酸緩衝食塩水(PBS)及び白金照合電極で緩衝された5%(wt/wt)のNaCl電解質で充填されたクランプセルを使用して、0%、0.5%、及び5%(wt/wt)のDMCT充填を有するPVD樹脂を有するパネル上で集められた。これらの測定において、金属パネルが作用電極であった。OCPは、電位値が定常状態に達するまで一定期間測定された。

#### 【0063】

定常状態に達するまでの時間と抑制剤の充填の時間との間に相関が観察された。5%D

10

20

30

40

50

M c T のパネルは、定常状態に達するまで最も長い時間がかかった（約 100 k s ( 28 時間 )）。一方で、抑制剤を 0 % 又は 0 . 5 % 有するパネルは、定常状態に達するまでより短い時間 ( 25 k s 及び 50 k s ( 7 時間及び 14 時間 ) かかった ( 図 2 )。この相関により、腐食抑制剤を含む溶液を用いる L S V 実験よりも感応性の高い、パネル上の腐食抑制剤の性能の確実な測定をがもたらされる。

#### 【 0 0 6 4 】

表面に例示的な腐食抑制コーティングが施されたパネル基板上でクロノアンペロメトリーが実行された ( 図 3 A ~ E )。チオ含有腐食抑制剤が欠如した樹脂コーティングに比較して、酸触媒を含むコーティングは、酸触媒が欠如したコーティングよりも優れた性能を示した ( 図 3 A と 3 B を比較 )。コーティングの後にパネル基板をスクライピングすることにより、チオ含有腐食抑制剤が欠如したコーティングに比較して、チオ含有抑制コーティングを含むパネル基板のクロノアンペロメトリーで観察される性能の違いが明確にされた ( 図 3 C )。化合物 ( X I I I ) ( Cu ( I I ) D M c T ) は、 L S V 実験における対照溶液よりも優れた性能を示した ( 以上の表 5 )。それでも、この化合物は、腐食抑制剤が欠如した製剤に比べて、パネル基板上にコーティングされた腐食抑制剤において非効果的な腐食抑制剤であった ( 図 3 D )。P A N I コーティング製剤は、腐食抑制剤が欠如した製剤に比べて、腐食抑制剤としての性能が異なった ( 図 3 E )。クロノアンペロメトリーからの結果 ( 図 3 A ~ E ) を用いて、各抑制剤の効率 ( I . E . ) を計算するために方程式 2 が用いられた。

$$Inhibitor\ Efficiency\ (I.E.) = 1 - \frac{i_I}{i_0} \quad (\text{方程式 2})$$

ここで、  $i_I$  = 抑制剤を有するコーティングの平衡状態での電流 (  $\mu A$  ) であり、  $i_0$  = 抑制剤がないコーティングの平衡状態での電流 (  $\mu A$  ) である。表 6 では、例示的な腐食抑制剤及びコーティングのためのデータがまとめられている。

#### 【 0 0 6 5 】

表 6 . 例示的な腐食抑制剤及びコーティングに対する抑制剤の効率

10

20

コーティング <sup>1</sup>	$i_I$ (mA)	I. E. (%) <sup>2</sup>
実験 1 :		
PVB (抑制剤がない)	-546.8	0.0
0.5% Vanlube 829 —触媒なし	-641.3	-17.3
0.5% DMcT—触媒なし	-595.0	-8.8
5% DMcT—触媒なし	-559.4	-2.3
実験 2 :		
PVB (抑制剤がない)	-550.1	0.0
0.5% Vanlube 829	-385.6	29.9
0.5% DMcT	-383.1	30.4
5% DMcT	-343.4	37.6
5% Vanlube 829	-340.5	38.1
実験 3 :		
PVB (抑制剤がない) 一スクリイ ビング入り	-661.4	0.0
0.5% Vanlube 829 一スクリイビング入り	-500	24.4
0.5% DMcT一スクリイビン グ入り	-500	24.4
5% Vanlube 829一ス クリイビング入り	-433.1	34.5
5% DMcT一スクリイビング入	-67.7	89.8

10

20

30

40

コーティング <sup>1</sup>	$i_I$ (mA)	I. E. (%) <sup>2</sup>
り		
実験 4 :		
P V B (抑制剤がない)	- 5 4 7 . 4	0 . 0
0 . 5 % P A N I D M c T	- 4 4 8 . 9	1 0 . 7
5 % P A N I D M c T	- 5 0 5 . 6	7 . 6
5 % P A N I H C I	- 6 2 2 . 6	- 1 3 . 7
0 . 5 % P A N I H C I	- 6 3 9 . 9	- 1 6 . 9
5 % P A N I 系	- 5 9 7 . 5	- 9 . 2
0 . 5 % P A N I 系	- 6 7 8 . 3	- 2 3 . 9
実験 5 :		
0 . 5 % C u (D M c T) <sub>2</sub>	- 6 1 2 . 1	- 1 1 . 8

<sup>1</sup>方程式 2 に従って抑制剤効率 (I. E.) が計算された。

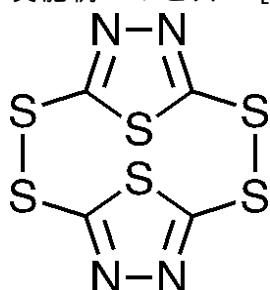
### 【0066】

表 6 で示された抑制剤効率の正値は、対照樹脂（例えば、P V B）と比べた場合に、コーティングとして効果的な腐食抑制剤を反映する。表 6 で示された抑制剤効率の負値は、対照樹脂（例えば、抑制剤のない P V B）と比べた場合に、コーティングとして効果的ではない腐食抑制剤を反映する。

### 【0067】

#### 実施例

実施例 1 . ピス - [ 2 , 5 ジチオ - 1 , 3 , 4 チアジアゾール ] ( I V ) の合成



( I V )

粉末の形態の 15 グラムの D M c T (0 . 1 モル) が、0 °C において 200 ml の水で懸濁された。懸濁液が精力的に攪拌されている間、反応温度が 50 °C を超過しないようにならなければならぬ。このとき、(ぜん動ポンプを使用して) 30 % の過酸化水素水 (14 グラム (0 . 1 モル)) がゆっくりと液滴で添加された。過酸化物の添加の一時間後、B D T D 生成物 (B D T D product) は、精製濾過され、脱イオン水で 3 回洗われ、50 °C で 12 時間にわたって乾燥された。

### 【0068】

実施例 2 . ポリ - [ 2 , 5 ジチオ - 1 , 3 , 4 チアジアゾール ] ( V ) の合成

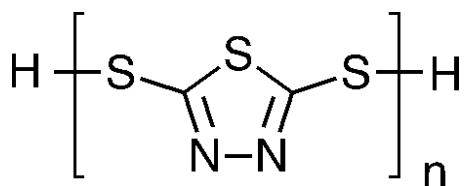
10

20

30

40

50

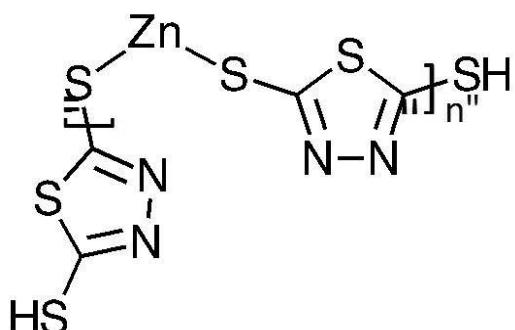


(V)

22グラムの二カリウム-1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジチオレート (di potassium 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiolate) (KDMcT) (0.1モル) が、20において200mlの水で溶解された。過硫酸アンモニウム (25.1グラム) が120mlの水で溶解された。KDMcT溶液が精力的に攪拌されている間、過硫酸塩溶液が、45分間にわたってぜん動ポンプを用いて液滴で添加された。溶液は、さらに一時間攪拌された (この期間に固形物が形成された)。結果として生じたPDTD生成物は、200mlの水で4回洗浄された。固形物は、ワーリング (登録商標) ブレンダーに移送され、200mlの水に分散され、pHを2.0にするために0.1M HClで酸性化された。この生成物は、再び水で洗浄され (250mlで6回)、真空デシケータ内で乾燥された。

## 【0069】

実施例3. ポリ [ Zn : 2,5-ジメルカプト - 1,3,4-チアジアゾール (1:1) ]、(n=2) (VII) の合成



20

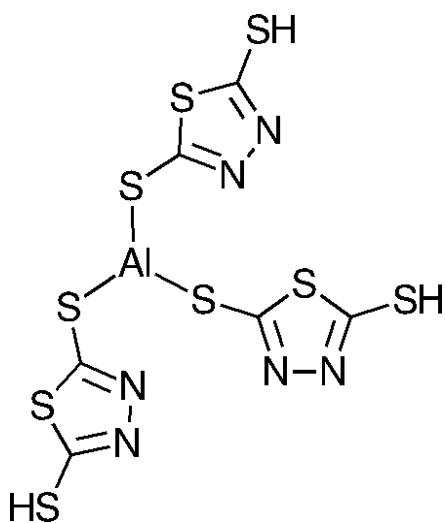
(VII)

30

15グラムのDMcT (0.1モル) が、20において250mlの水に分散された。100グラムの8%水酸化ナトリウムが、攪拌を伴ってゆっくりと添加された。澄んだ黄色の溶液が形成された。塩化亜鉛 (13.6グラム (0.1モル)) が、100mlの水で溶けて、黄色のDMcT溶液にゆっくりと添加された。結果として生じた溶液は、室温で一時間攪拌された。白い沈殿物が形成された。この沈殿物は、蒸留水で洗浄され、80において16時間乾燥された。

## 【0070】

実施例4. [Al : 2,5-ジメルカプト - 1,3,4-チアジアゾール (1:3)] (VIII) の合成



10

## (VIII)

[A1 : 2, 5 -ジメルカプト -1, 3, 4 -チアシアゾール (1 : 3)]については、75グラムのDMcT (0.5モル) が、1リットルの1.0 N NaOH (1モル) で溶解された。澄んだ琥珀黄色の溶液を得るためにすべてのDMcTが溶解された。薄い黄色の沈殿物が形成され始めた途端に、硝酸アルミニウム九水和物アルミニウム (62.5グラム (0.167モル)) が、攪拌を伴ってDMcT溶液にゆっくりと添加された。DMcT対アルミニウムのモル比が3 : 1である、結果として生じた混合物が、4時間にわたってゆっくりと攪拌された。ガラス電極を用いて測定されたスラリのpHは、5.44と判定された。減圧濾過を用いて、スラリは、Whatman (登録商標) 100-1 125定性濾紙で濾過され、250mlのMilliQ (登録商標) 水で3回洗浄された。風乾燥された後、18.4グラムの黄色粉末が回収された (クロップ1)。無色の濾液は、5.49のpH (容積 = 1.25リットル) を有した。pHを1.26に下げるために50mlの3.8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が濾液に添加された。酸が添加される間、濁った沈殿物が形成された。微妙な「硫黄」臭が検出された。この沈殿物は、真空濾過され、100mlのMilliQ (登録商標) 水で4回洗浄され、風乾燥された。13.2グラムの薄い黄色の生成物が回収された (クロップ2)。

20

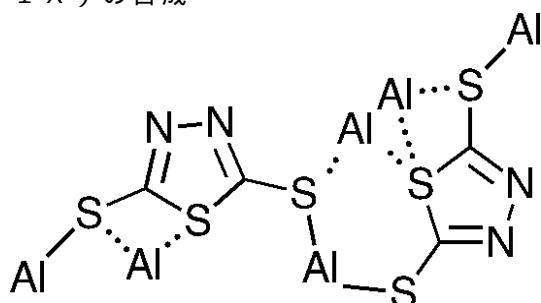
## 【0071】

[A1 : 2, 5 -ジメルカプト -1, 3, 4 -チアシアゾール (1 : 3)] (酸) 形態は、同一の態様で調製されたが、75グラムのDMcT (0.5モル) が1リットルの1.0 N NaOH (1モル) に溶解されるという初期工程は除かれた。その代わりに、75グラムのDMcT (0.5モル) が、1リットルの水で溶解され、上述のように、62.5グラム (0.167モル) の硝酸アルミニウム九水和物と反応した。

30

## 【0072】

実施例5. [A1 : 2, 5 -ジメルカプト -1, 3, 4 -チアシアゾール (3 : 1)] (IX) の合成



40

## (IX)

## 【0073】

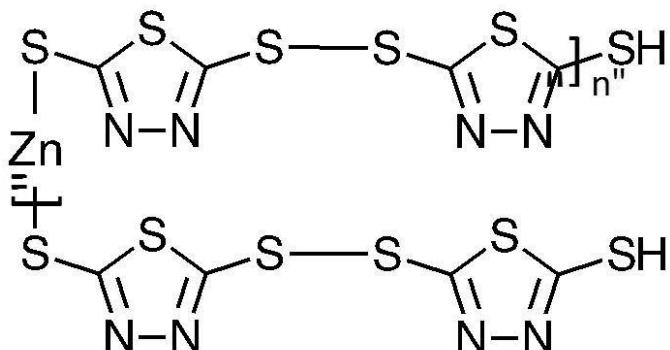
15グラム (0.1モル) のDMcTが、20において250mlの水に分散された

50

。100グラムの8%水酸化ナトリウムが、搅拌を伴ってゆっくりと添加された。澄んだ黄色の溶液が形成された。硝酸アルミニウム九水和物(112.54グラム(0.3モル))が、100mlの水で溶けて、黄色のDMCT溶液にゆっくりと添加された。結果として生じた溶液は、室温で一時間搅拌された。DI水で3回洗浄された固体沈殿物が形成された。

## 【0074】

実施例6.ポリ[Zn:ビス-(2,5ジチオ-1,3,4チアジアゾール)(1:1)、(n-2)(X)の合成



(X)

10

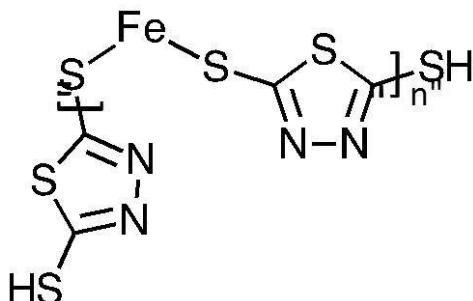
## 【0075】

Vanlube 829のDMCTダイマー(化合物(I)) (59.6グラム(0.2モル))が、N<sub>2</sub>スパージングを伴って周囲温度で400mlの1.0M NaOHで分散された。濁った黄色のスラリが形成された。27.2グラム(0.2モル)の固体塩化亜鉛が200mlの蒸留水で溶解された。塩化亜鉛溶液は、濁った黄色のスラリにゆっくりと添加された。淡黄色のスラリが直ぐに形成された。スラリは、N<sub>2</sub>スパージングを伴って室温で一晩搅拌された。減圧濾過を用いて、スラリは、0.45μmの細孔を有するナイロン濾過膜で濾過された。沈殿物Zn(ビス-DMCT)は、100mlの蒸留水で3回洗浄され、風乾燥され、その後、完全に乾燥させるために一晩真空デシケータ内に置かれた。

30

## 【0076】

実施例7.ポリ[Fe:2,5ジメルカブト-1,3,4チアジアゾール(1:1)]、(n-2)(XI)の合成



(XI)

40

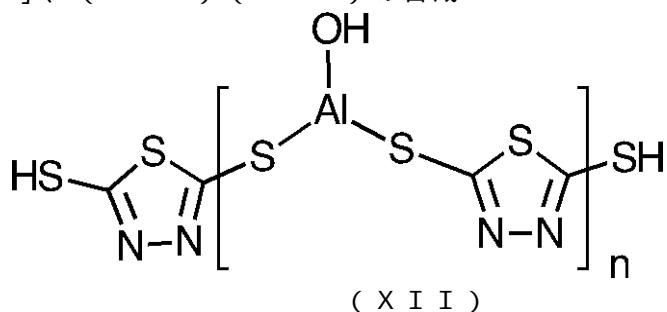
15グラム(0.1モル)のDMCTが、20において250mlの水に分散された。100グラムの8%水酸化ナトリウムが、搅拌を伴ってゆっくりと添加された。澄んだ黄色の溶液が形成された。27グラム(0.1モル)の硫酸第一鉄七水和物(FW=278.02)が、100mlの水で溶解され、黄色のNaDMCT溶液にゆっくりと添加された。結果として生じた溶液は、室温で一時間搅拌された。細かい黒色の沈殿物が形成された。この沈殿物は、100mlの蒸留水で3回洗浄され、80で真空乾燥された。

## 【0077】

実施例8.ポリ[Al:2,5ジメルカブト-1,3,4チアジアゾール(1:1)]

50

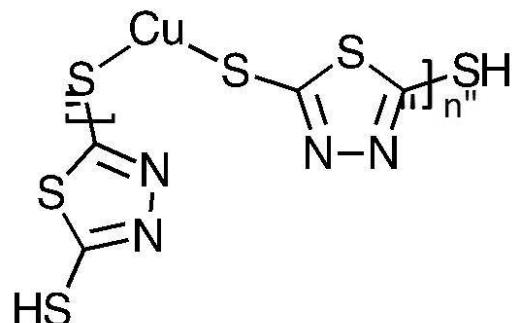
## ]、(n-2)(XIII)の合成



15グラム(0.1モル)のDMcTが、20において250mlの水に分散された。100グラムの8%水酸化ナトリウムが、搅拌を伴ってゆっくりと添加された。澄んだ黄色の溶液が形成された。硝酸アルミニウム九水和物(37.5グラム(0.1モル))が、100mlの水で溶けて、黄色のDMcT溶液にゆっくりと添加された。結果として生じた溶液は、室温で一時間搅拌された。D1水で3回洗浄され、粉末が生じるように風乾燥された固体沈殿物が形成された。

## 【0078】

実施例9. ポリ[Cu : 2, 5ジメルカブト-1, 3, 4チアジアゾール(1:1)]、(n-2)(XIII)の合成



(XIII)

15グラム(0.1モル)のDMcTが、20において250mlの水に分散された。100グラムの8%水酸化ナトリウムが、搅拌を伴ってゆっくりと添加された。澄んだ黄色の溶液が形成された。塩化銅(II)二水和物(17.0グラム(0.1モル))が、100mlの水で溶けて、黄色のDMcT溶液にゆっくりと添加された。結果として生じた溶液は、室温で一時間搅拌された。白い沈殿物が形成された。この沈殿物は、蒸留水で洗浄され、80において16時間乾燥された。

## 【0079】

実施例10. 線形掃引ボルタンメトリー及びクロノアンペロメトリーによるチオ含有腐食抑制剤の特性評価

電解質系。水溶液中の抑制剤を研究するための幾つかの電解質が検証され、以下の表7でその結果がまとめられた。これらのすべての溶液のイオン及びイオン濃度、並びにpH値が示されている。希薄ハリソン溶液(Dilute Harrison's solution)が、電気化学インピーダンス分光法(EIS)実験においてよく使用されている。航空機の重ね継手で発見された溶液に基づいて、「重ね継手模擬溶液」(lap joint simulant solution: LJSS)の特性も以下で示された(Ferrer, 2002年)。中性塩噴霧試験(ASTM B117)のための標準的な5%NaCl溶液も提示された。

## 【0080】

表7. チオ含有抑制剤の電気化学特性評価のための例示的な電解質

電解質系 <sup>1</sup>	A	B	C	D	E	F
pH	7.0	7.0	7.4	4.5	4.5	9.0
塩	% (w t / w t) [M (モル/L)]					
合計イオン	6.0 [1.05]	5.0 [0.90]	1.0 [0.15]	4.0 [0.36]	0.4 [0.14]	0.2 [0.03]
NaCl	5.8 [1.04]	5 [0.90]	0.8 [0.14]	0.5 [0.09]	0.05 [0.07]	0.1 [0.02]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	該当なし	該当なし	該当なし	3.5 [0.28]	0.35 [0.07]	該当なし
KCl	0.02 [0.0027]	該当なし	0.02 [0.0027]	該当なし	該当なし	該当なし
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.2 [0.01]	該当なし	0.2 [0.01]	該当なし	該当なし	該当なし
NaNO <sub>2</sub>	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	0.03 [0.004]
NaHCO <sub>3</sub>	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	0.03 [0.004]
NaF	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	該当なし	0.01 [0.002]
H <sub>2</sub> O	94.0	95.0	99.0	96.0	99.6	99.9

<sup>1</sup> 電解質系は以下の通りであった：Aは、5%NaCl-リン酸緩衝食塩水(PBS)であり、Bは、5%NaCl-中性塩噴霧チャンバであり、Cは、PBSであり、Dは、ハリソン溶液(電気化学電解質)であり、Eは、希釈ハリソン溶液(EIS)であり、Fは、重ね継手模擬溶液(LJSS)である。表の中の「該当なし」とは、指定された電解質系の中に塩成分が含まれていないことを反映している。

#### 【0081】

5% (Wt / Wt) の塩化ナトリウム溶液(すなわち、表7の電解質A)は、高腐食環境をシミュレートし、腐食を潜在的に促進させるために選択された。電解質を緩衝させて、pHの変化が抑制剤性能測定に影響を与えないようにした。海水に近いため、pH7が選択された。

#### 【0082】

5% (wt / wt) (0.9M) 塩化ナトリウム電解質溶液が、試薬用塩化ナトリウム

10

20

30

40

50

を < 18 M · cm 抵抗率で脱イオン水（1リットルの水に 52.6 グラム NaCl）に添加することにより生成された。この溶液は、Sigma Aldrich のリン酸緩衝食塩水タブレット（P4417-100TAB）（200ml の溶液につき 1 タブレット）を用いて中性 pH 7 に緩衝された。抑制剤を、リン酸緩衝食塩水で緩衝された 5% 塩化ナトリウム電解質に溶かし、pH を 7 に維持した。10 百万分率（10 ppm）の溶液が、既知の抑制剤の濃度がより高い一定量の溶液を希釈して 10 ppm の溶液を作製することにより、生成された。ほとんどの場合、より高い濃度の目標値は 50 ppm であった。最初の溶液は、1リットルのメスメスフラスコ内に 0.050 グラムの抑制剤を 5% NaCl 緩衝電解質に添加することにより生成された。すべての抑制剤が溶けたわけではないので、溶解性及び実際の濃度を計算するために溶液が濾過された。溶液は、攪拌子で一晩攪拌され、次いで、予め計量された 4.7 cm 直径、1.0 ミクロン細孔サイズのガラス纖維フィルタ（Whatman Grade GF/B 1821-047）及び Millipore のガラスフィルタ漏斗を使用して、濾過された。ガラスフィルタ及びクランプ漏斗（clamp funnel）は、ブーフナー漏斗及び濾紙を利用した以前の濾過方法に対する改善であった。濾液が回収された後、漏斗及び濾紙を脱イオン水で徹底的にすすぎ、それにより、電解質塩がフィルタに補足されず、フィルタ漏斗の側面の残存固体物が回収されることを確実にした。固体物を有するフィルタは、約 120 のオープンで一晩乾燥されて、デシケータ内で室温に至り、それから計量された。実際の溶液濃度は、実際に溶けた抑制剤に基づいて計算された。濃度の計算により、時々フィルタ内に依然として存在する残留塩についても説明がなされた。これらは、プランク試験によって測定された。50 ppm の溶液から一定量をとり、最終的に 10 ppm の溶液が生成された。

#### 【0083】

線形掃引ボルタンメトリー及びクロノアンペロメトリー実験。溶液内の様々な抑制剤の線形掃引ボルタンメトリー（LSV）が、シリーズ G - 750 ポテンシオスタット、750 microAmp バージョン（PCI4G750-47062）、白金の対向電極及びガラスカロメル Ag / AgCl 基準電極で、EG&G Princeton Applied Research Model 636 回転ディスク電極（RDE）回転子を 1000 rpm で使用して、実行された（図 6）。Gamry Framework のソフトウェアが使用された。読み取りの間に研磨された銅ディスク（1 cm<sup>2</sup>）作用電極が使用された。99% + 純銅ディスクの純度は、Baird DV4 アーク / スパーク発光分析装置を用いて 99 であることが確認された。

#### 【0084】

LSV を測定するために、10 mV / 秒の走査速度で、-0.3 から -1 ボルトの間で電位走査が行なわれた。-0.800 V の安定水準における電流値は、抑制剤の機能の指標であると判断された。定常状態での LSV 値は、時間の経過とともに値が変化しなくなるまで繰り返し走査することにより測定された。

#### 【0085】

クロノアンペロメトリーで測定するために、電位は -0.800 V に保持され、定常状態値が得られるまで経時的に電流が測定された。

#### 【0086】

##### 実施例 11. 腐食抑制剤及びコーティングの調製

PVB 樹脂への抑制剤の充填は、Gardner-Coleman 法による、顔料の吸油標準試験法 ASTM D1483-95 を用いて決定された限界顔料体積濃度に基づいた。計算に用いた顔料密度および比重値は、文献（Koleske (1995)、Vanderbilt Chemicals、LLC (2012)）で見付かったものである。DMCT 及び Vanlube 829 は、代表的な DMCT 系材料として試験された。コーティング内の各チオ含有腐食抑制剤の 2 つの濃度、5% 及び 0.5% は、吸油値から計算された臨界顔料体積濃度に基づいて目標とされた。—

#### 【0087】

表 1 の例示的な腐食抑制剤及びコーティングを調製するために、樹脂、酸性酸触、及

10

20

30

40

50

びチオ含有腐食抑制剤が調製された。

【0088】

樹脂。例示的な樹脂が以下のとおりに調製された。高せん断力の空気動力ミキサーを用いて、59グラムのポリビニルブチラールButvar-76が、405gのエタノール及び131gのN-ブタノールに溶解され、一晩混合され、10% (wt/wt) 樹脂溶液がもたらされた。

【0089】

酸性触媒。例示的な酸性触媒溶液が以下のとおりに調製された。20グラム (20g) のリン酸が、17グラムの脱イオン水及び73グラムのエタノールと混合され、18.2% (wt/wt) の酸性触媒溶液がもたらされた。

10

【0090】

表1の製剤11、39、67、95、及び123によって示されるような、0.4% (wt/wt) のチオ含有腐食抑制剤を含む製剤又はコーティングを調製するために、61.7グラムの樹脂 (10% (wt/wt)) 溶液が、高せん断THINKY (商標) ミキサーに取り付けられたTHINKY (商標) 混合カップに添加され、0.316グラムのチオ含有抑制剤が樹脂溶液に添加された。2000 RPMで21分間混合した後、13.1グラムの酸性触媒 (18.2% (wt/wt)) 溶液が、混合カップに添加され、得られた混合物が1分間混合された。得られた腐食抑制剤は、8.2% (wt/wt) の樹脂、3.2% (wt/wt) の酸性触媒、及び0.4% (wt/wt) のチオ含有腐食抑制剤を含む。

20

【0091】

追加の例示的な製剤及び基板コーティング

製剤11、39、67、95、及び123以外のチオ含有腐食抑制剤を含む、表1の残りの製剤は、以下のように調製される。表8の組成物を参照すると、指示された量の樹脂が、高せん断THINKY (商標) ミキサーに取り付けられたTHINKY (商標) 混合カップに添加され、指示された量のチオ含有抑制剤が樹脂に添加される。2000 RPMで21分間混合した後、指示された量の酸性触媒溶液、及び最終的に100グラムの重量の混合物を提供するのに十分な量の溶媒 (無水エタノール) が混合カップに添加され、得られた100グラムの混合物が1分間混合された。表8の各指定組成物は、上記の製剤11、39、67、95、及び123以外の、表1の対応する各製剤に対して規定された必須成分を提供する。

30

【0092】

表8 例示的な組成及び基板コーティング

組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
1	74.99	 (I)、0.01	10.0	15.0
2	79.99	 (I)、0.01	6.0	14.0
3	89.99	 (I)、0.01	4.0	6.0
4	98.99	 (I)、0.01	1.0	N/A <sup>c</sup>
5	74.9	 (I)、0.1	10.0	15.0
6	79.9	 (I)、0.1	6.0	14.0
7	89.9	 (I)、0.1	4.0	6.0
8	98.9	 (I)、0.1	1.0	N/A <sup>c</sup>
9	74.6	 (I)、0.4	10.0	15.0
10	50.0	 (I)、0.4	6.0	43.6
12	20.6	 (I)、0.4	1.0	78.0

10

20

30

40

組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
13	70.0	 (I)、5.0	10.0	15.0
14	74.4	 (I)、5.0	6.0	14.6
15	85.0	 (I)、5.0	4.0	6.0
16	94.0	 (I)、5.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
17	65.0	 (I)、10.0	10.0	15.0
18	75.0	 (I)、10.0	6.0	9.0
19	80.0	 (I)、10.0	4.0	6.0
20	89.0	 (I)、10.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
21	55.0	 (I)、20.0	10.0	15.0
22	65.0	 (I)、20.0	6.0	9.0
23	70.0	 (I)、20.0	4.0	6.0

10

20

30

40

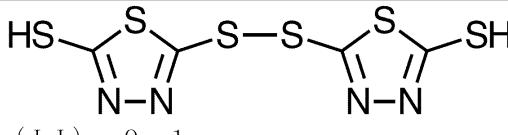
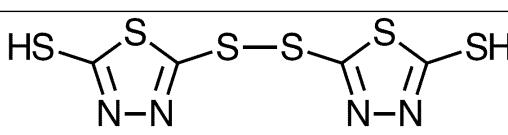
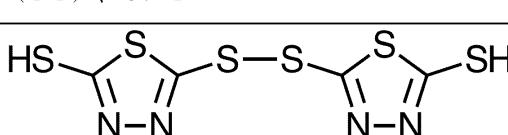
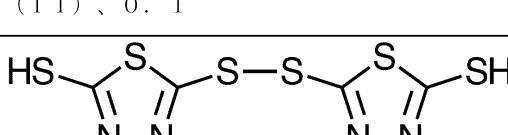
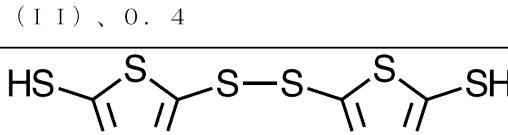
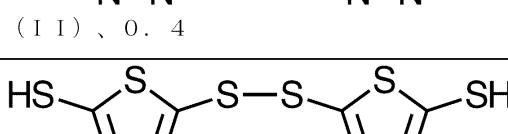
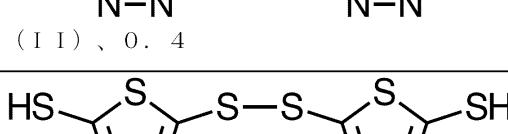
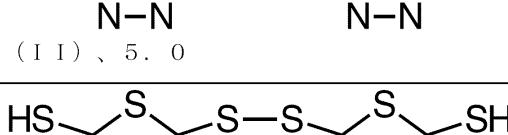
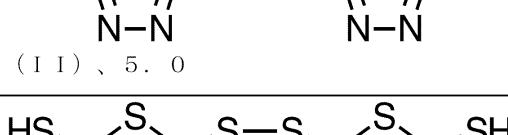
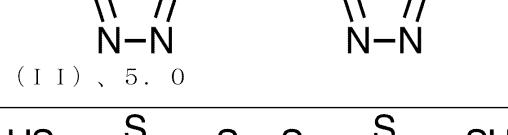
組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
24	79.0	 (I)、20.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
25	50.0	 (I)、30.0	10.0	10.0
26	55.0	 (I)、30.0	6.0	9.0
27	60.0	 (I)、30.0	4.0	6.0
28	69.0	 (I)、30.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
29	74.99	 (II)、0.01	10.0	15.0
30	84.99	 (II)、0.01	6.0	9.0
31	89.99	 (II)、0.01	4.0	6.0
32	98.99	 (II)、0.01	1.0	N/A <sup>c</sup>
33	74.9	 (II)、0.1	10.0	15.0

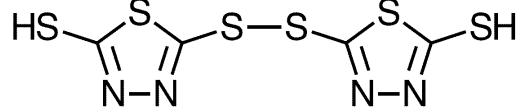
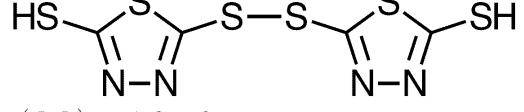
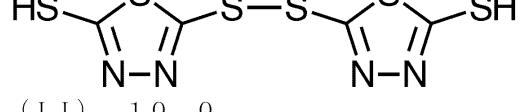
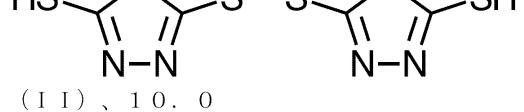
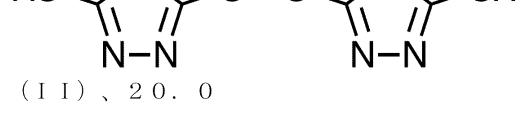
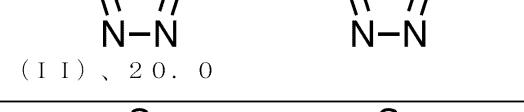
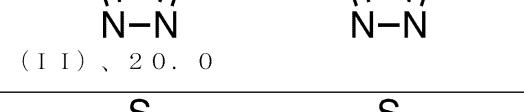
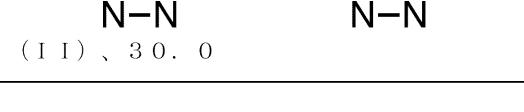
10

20

30

40

組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (% w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (% w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
3 4	84.9	 (III)、0.1	6.0	9.0
3 5	89.9	 (III)、0.1	4.0	6.0
3 6	98.9	 (III)、0.1	1.0	N/A <sup>c</sup>
3 7	74.6	 (III)、0.4	10.0	15.0
3 8	50.0	 (III)、0.4	6.0	43.6
4 0	20.6	 (III)、0.4	1.0	78.0
4 1	70.0	 (III)、5.0	10.0	15.0
4 2	74.4	 (III)、5.0	6.0	14.6
4 3	85.0	 (III)、5.0	4.0	6.0
4 4	94.0		1.0	N/A <sup>c</sup>

組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (% w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (% w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
		(II)、5.0		
45	65.0	 (II)、10.0	10.0	15.0
46	70.0	 (II)、10.0	6.0	14.0
47	80.0	 (II)、10.0	4.0	6.0
48	89.0	 (II)、10.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
49	55.0	 (II)、20.0	10.0	15.0
50	60.0	 (II)、20.0	6.0	14.0
51	70.0	 (II)、20.0	4.0	6.0
52	79.0	 (II)、20.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
53	50.0	 (II)、30.0	10.0	10.0

10

20

30

40

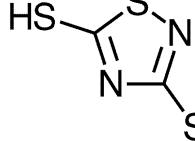
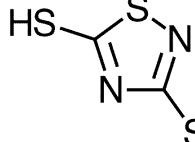
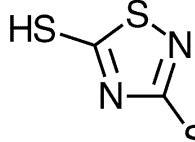
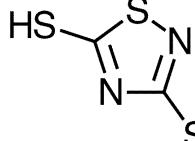
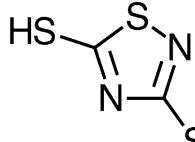
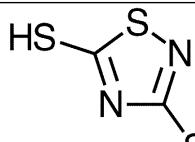
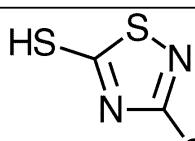
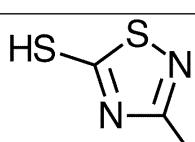
組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (% w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (% w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
54	55.0	 (III)、30.0	6.0	9.0
55	60.0	 (III)、30.0	4.0	6.0
56	69.0	 (III)、30.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
57	74.99		10.0	15.0
58	84.99		6.0	9.0
59	89.99		4.0	6.0
60	98.99		1.0	N/A <sup>c</sup>
61	74.9		10.0	15.0
62	84.9		6.0	9.0

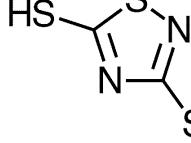
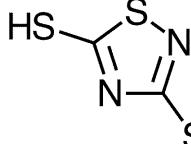
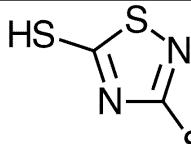
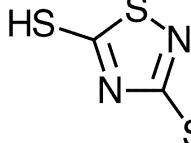
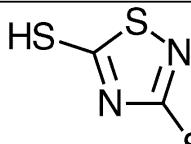
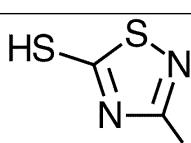
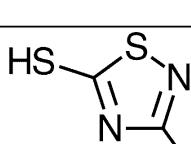
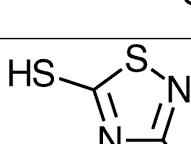
10

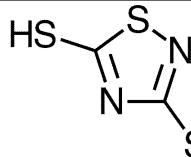
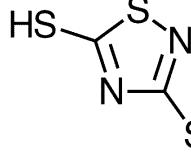
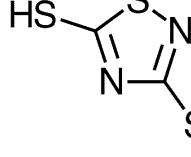
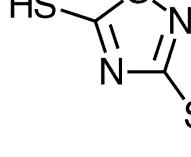
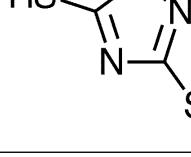
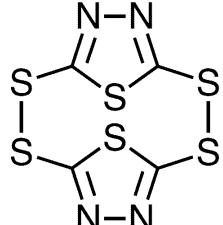
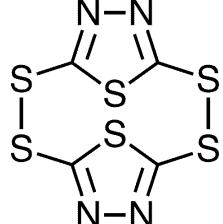
20

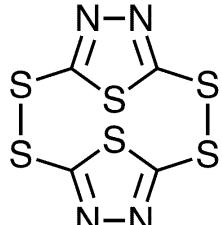
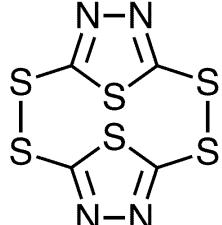
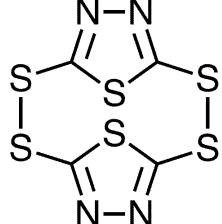
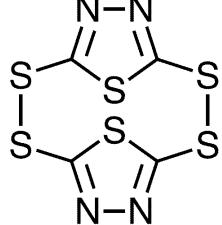
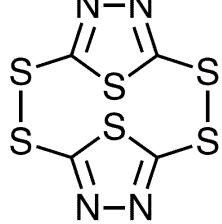
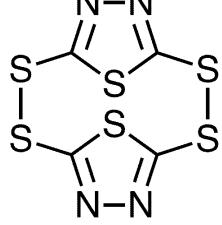
30

40

組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)	溶媒 <sup>b</sup> (g)	
6.3	89.9	 (III)、0.1	4.0	6.0	
6.4	98.9	 (III)、0.1	1.0	N/A <sup>c</sup>	10
6.5	74.6	 (III)、0.4	10.0	15.0	
6.6	50.0	 (III)、0.4	6	43.6	20
6.8	20.6	 (III)、0.4	1.0	78.0	
6.9	70.0	 (III)、5.0	10.0	15.0	30
7.0	74.4	 (III)、5.0	6.0	14.6	
7.1	85.0	 (III)、5.0	4.0	6.0	40

組成物	P V B <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
7 2	94.0	 (III)、5.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
7 3	65.0	 (III)、10.0	10.0	15.0
7 4	70.0	 (III)、10.0	6.0	14.0
7 5	80.0	 (III)、10.0	4.0	6.0
7 6	89.0	 (III)、10.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
7 7	55.0	 (III)、20.0	10.0	15.0
7 8	60.0	 (III)、20.0	6.0	14.0
7 9	70.0	 (III)、20.0	4.0	6.0

組成物	P V B <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (% w t / w t)	H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> (% w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
8 0	79. 0	 (III)、20. 0	1. 0	N/A <sup>c</sup>
8 1	50. 0	 (III)、30. 0	10. 0	10. 0
8 2	55. 0	 (III)、30. 0	6. 0	9. 0
8 3	60. 0	 (III)、30. 0	4. 0	6. 0
8 4	69. 0	 (III)、30. 0	1. 0	N/A <sup>c</sup>
8 5	74. 99	 (IV)、0. 01	10. 0	15. 0
8 6	84. 99	 (IV)、0. 01	6. 0	9. 0

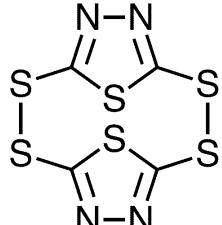
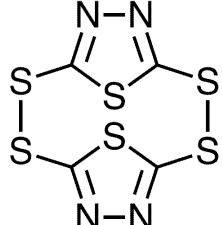
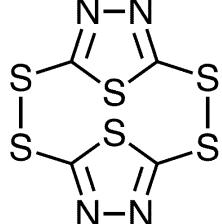
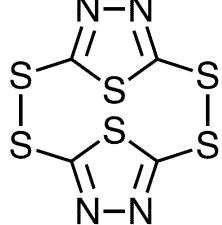
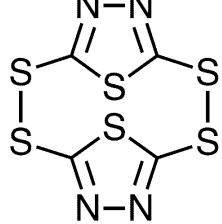
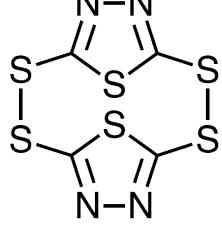
組成物	P V B <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (% w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (% w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
87	89.99	 <p>(IV)、0.01</p>	4.0	6.0
88	98.99	 <p>(IV)、0.01</p>	1.0	N/A <sup>c</sup>
89	74.9	 <p>(IV)、0.1</p>	10.0	15.0
90	84.9	 <p>(IV)、0.1</p>	6.0	9.0
91	89.9	 <p>(IV)、0.1</p>	4.0	6.0
92	98.9	 <p>(IV)、0.1</p>	1.0	N/A <sup>c</sup>

10

20

30

40

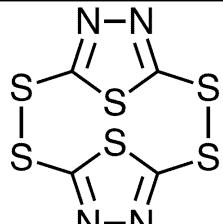
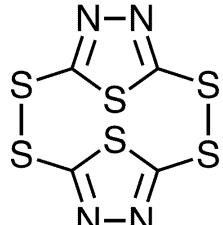
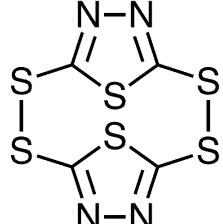
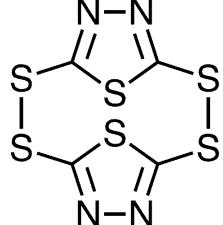
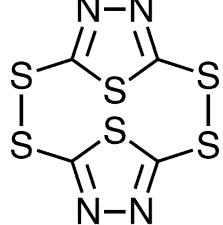
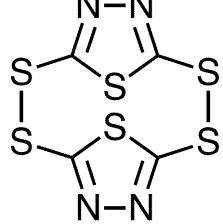
組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
9.3	74.6	 (IV)、0.4	10.0	15.0
9.4	50.0	 (IV)、0.4	6.0	43.6
9.6	20.6	 (IV)、0.4	1.0	78.0
9.7	70.0	 (IV)、5.0	10.0	15.0
9.8	74.4	 (IV)、5.0	6.0	14.6
9.9	85.0	 (IV)、5.0	4.0	6.0

10

20

30

40

組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
100	94.0	 (IV)、5.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
101	65.0	 (IV)、10.0	10.0	15.0
102	70.0	 (IV)、10.0	6.0	14.0
103	80.0	 (IV)、10.0	4.0	6.0
104	89.0	 (IV)、10.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
105	55.0	 (IV)、20.0	10.0	15.0

組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
106	60.0	 (IV)、20.0	6.0	14.0
107	70.0	 (IV)、20.0	4.0	6.0
108	79.0	 (IV)、20.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
109	50.0	 (IV)、30.0	10.0	10.0
110	55.0	 (IV)、30.0	6.0	9.0
111	60.0	 (IV)、30.0	4.0	6.0

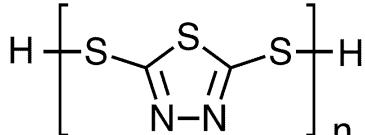
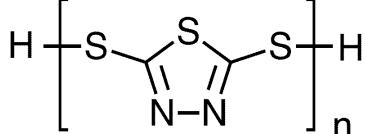
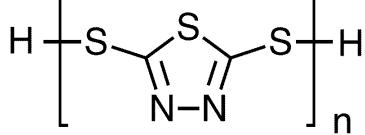
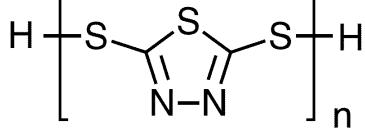
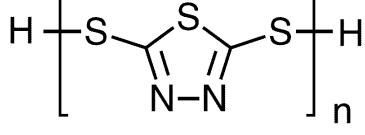
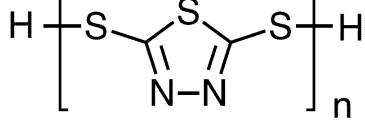
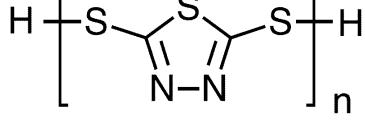
10

20

30

40

組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%wt / wt)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%wt / wt)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
112	69.0	<p>(IV)、30.0</p>	1.0	N/A <sup>c</sup>
113	74.99	<p>(V)、0.01</p>	10.0	15.0
114	84.99	<p>(V)、0.01</p>	6.0	9.0
115	89.99	<p>(V)、0.01</p>	4.0	6.0
116	98.99	<p>(V)、0.01</p>	1.0	N/A <sup>c</sup>
117	74.9	<p>(V)、0.1</p>	10.0	15.0
118	84.9	<p>(V)、0.1</p>	6.0	9.0

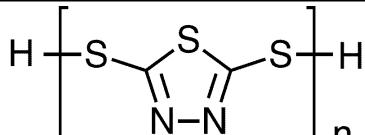
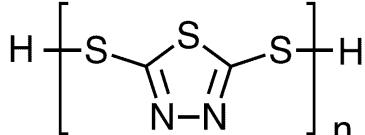
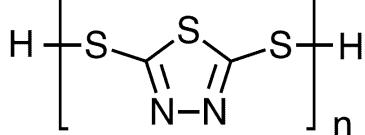
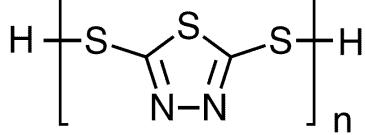
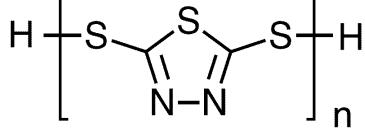
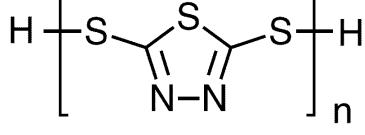
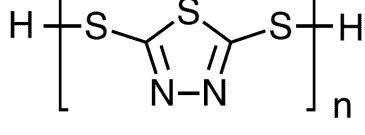
組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (% w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (% w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
119	89.9	 (V)、0.1	4.0	6.0
120	98.9	 (V)、0.1	1.0	N/A <sup>c</sup>
121	74.6	 (V)、0.4	10.0	15.0
122	50.0	 (V)、0.4	6.0	43.6
124	20.6	 (V)、0.4	1.0	78.0
125	70.0	 (V)、5.0	10.0	15.0
126	74.4	 (V)、5.0	6.0	14.6

10

20

30

40

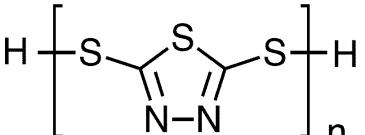
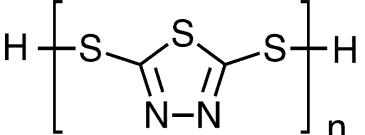
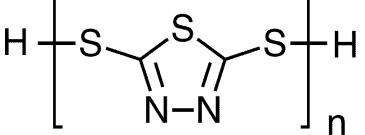
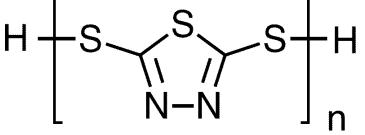
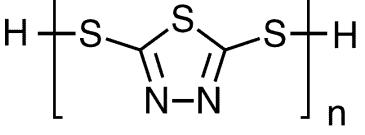
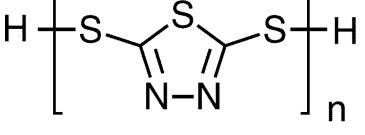
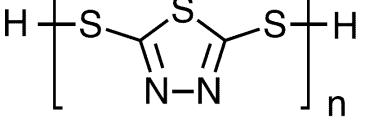
組成物	PVB <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (%w t / w t)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
127	85.0	 (V)、5.0	4.0	6.0
128	94.0	 (V)、5.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
129	65.0	 (V)、10.0	10.0	15.0
130	70.0	 (V)、10.0	6.0	14.0
131	80.0	 (V)、10.0	4.0	6.0
132	89.0	 (V)、10.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
133	55.0	 (V)、20.0	10.0	15.0

10

20

30

40

組成物	P V B <sup>a</sup> (g)	チオ含有腐食抑制剤 (% w t / w t)	H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> (% w t / w t)	溶媒 <sup>b</sup> (g)
134	60.0	 (V)、20.0	6.0	14.0
135	70.0	 (V)、20.0	4.0	6.0
136	79.0	 (V)、20.0	1.0	N/A <sup>c</sup>
137	50.0	 (V)、20.0	10.0	10.0
138	55.0	 (V)、30.0	6.0	9.0
139	60.0	 (V)、30.0	4.0	6.0
140	69.0	 (V)、30.0	1.0	該当なし <sup>c</sup>

<sup>a</sup> P V B、ポリビニルピチラールは、Eastman Chemical Co. (米国テネシー州キングスポート) から得られた。

<sup>b</sup> 溶液はエタノールである。

<sup>c</sup> 混合物が既に100グラム(つまり、100% (w t / w t))であるので、該当しない。

## 実施例 1 2 線形掃引ボルタンメトリー及びクロノアンペロメトリーによるコーティング 製剤の特性評価

パネル基板の調製。樹脂の適用のために選択されたパネル基板は、むき出しのアルミニウム 7075-T6 であった。なぜなら、この材料は、六価クロム含有下塗り剤が見付かる航空機内部構造部品で広く使用されているからである。BAC5663、タイプI、クラス1、グレードBに従ってアルミニウムパネルが調製され、これは、溶媒洗浄、赤色スコッチブリットパッド (Scotch-brite pad) を用いた湿式研磨、続いて、Pace B-82 と水との1:7の溶液内での洗浄を含む。パネルを水道水ですすぎ、水が抜けない表面であることが確認された。溶射被膜されたパネルは、4" × 6"、7075-T6 の裸合金であった。パネルは、溶媒洗浄され、湿式研磨され、3つの異なる Dmc t 濃度を有する PV B 樹脂でコーティングされた。パネルをメチルエチルケトン溶媒で洗浄し、パネルを石鹼と水で研磨して洗浄 (PACE B-82 : 水を1:8、ハンドサンダー上のスコッチブリットパッド) し、パネルを水ですすいでパネルを風乾させることにより、追加のアルミニウムパネル (むき出しのアルミニウム 7075-T6、4" × 4" × 0.04") が、スピンドルコーティング用に調製された。

### 【0094】

コーティングの適用と硬化。PV B コーティングは、Devilbiss EXL スプレーガンを用いて、温度及び湿度を制御した塗装ブースで噴霧された。コーティングはブタノール溶媒で希釈されて、滑らかな噴霧が可能となった。コーティングは、約 160 °F で 2 時間、続いて周囲温度で 7 日間硬化された。コーティングの厚さは、ISO SCOPE を用いて測定された。これらのパネルは、中性塩噴霧曝露に使用された。パネル上のコーティング厚さは、噴霧方法を使用した場合に一貫性がなく、スプレーガンの使用を可能にするために大幅に希釈しなければならなかった。

### 【0095】

スプレーと比較して、スピンドルコーティングは、表面上により均一なコーティングの分布をもたらした。その後、4" × 4" のパネルが、Chemate Technology の KW-4 A スピンドルコーティング装置を用いてスピンドルコーティングされた。パラメータは、最初は 10 秒間にわたって 500 RPM であり、次いで、40 秒間にわたって 2000 RPM であった。

### 【0096】

スピンドルコーティングされたパネルは、2 時間にわたって、~250 °F で硬化された。

### 【0097】

コーティングの開路電位 - 作用電極としてのパネル。0%、0.5%、及び 5% の DMC T が充填された PV B コーティングがスプレー塗布されたパネルに対して開路電位が測定された。円形ガラスセルがパネルの表面に固定され、リン酸緩衝液 (NaCl (5% (wt / wt)) - リン酸緩衝食塩水 (PBS)) で緩衝された 5% (wt / wt) の NaCl 電解質で充填された。パネルが作用電極のように機能するように、作用電極のコネクタがパネルに接続された。カロメル Ag / AgCl 基準電極及び白金の対向電極が電解質内に置かれた。線形掃引ボルタンメトリー又は他の印加電位実験は、コーティングの破壊を防ぐため、これらの実験の前に実行されなかった。

### 【0098】

線形掃引ボルタンメトリー及びクロノアンペロメトリー実験。回転ディスク電極を使用する線形掃引ボルタンメトリー (LSV) およびクロノアンペロメトリーは、コーティングの腐食抑制性能を分析するために使用された。

### 【0099】

パネルは、クランプセル構成を用いて、リン酸緩衝食塩水 (5% (wt / wt) NaCl - PBS) 中の 5% (wt / wt) 塩化ナトリウムに曝された。線形掃引ボルタンメトリー (LSV) 及びクロノアンペロメトリーが、シリーズ G-750 ポテンシオスタット、750 microAmp バージョン (PCI 4G750-47062)、白金の対向電極、銀塩化銀電極基準電極、及び 99% + 純銅ディスク (1 cm<sup>2</sup>) 回転作用電極で、Pine Model AFM SRC E 回転ディスク電極回転子を 1000 rpm で使用し

て、5つのコーティングされたパネルに対して実施された。並行して、シリーズG - 750ポテンシオスタット、750 micro Ampバージョン（PCI4300 - 33026）で、EG&G Princeton Applied Research Mode 1 636回転ディスク電極（RDE）回転子が使用された。LSV及びクロノアンペロメトリーのための測定ツールとして、Gamry Frameworkのソフトウェアが使用された。

#### 【0100】

LSVは、10mV/秒の走査速度で、-0.3から-1ボルトの間で作用電極と基準電極との間に適用される電位走査を用いて実行された。作用電極電位を-0.8ボルトに設定することによりクロノアンペロメトリーが行われ、電極の得られた電流は、1800秒（0.5時間）測定された。

10

#### 【0101】

LSVおよびクロノアンペロメトリーは、各試料につき、測定の間に1時間挟んで、2～3回繰り返された。パネルの上部の5%（wt/wt）NaCl/PBSの導電率、溶解酸素、及びpHの測定は、LSVとクロノアンペロメトリーのすべての繰り返しの前と後に一度ずつ行われた。

#### 【0102】

##### 参照による組み込み

本明細書に記載のすべての刊行物、特許文献、及び特許出願は、個々の刊行物、特許文献、又は特許出願が、具体的かつ個別に参照により組み込まれるよう示されるように、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。矛盾が生じた場合には、本明細書中の任意の定義を含む本出願が優位に立つ。

20

#### 【0103】

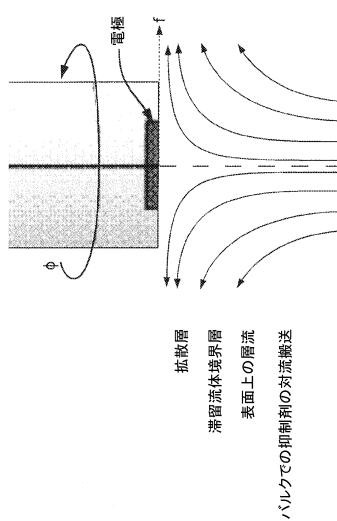
本明細書で使用される用語は、特定の実施形態を説明するためのものにすぎず、限定することを目的としない。本明細書で、実質的にいかなる複数形及び/又は単数形の用語を使用しても、当業者は、文脈及び/又は用途に適切であるように、複数形に解釈することが可能である。明確性のために、様々な単数形/複数形の置換が本明細書に明示的に記載され得る。

#### 【0104】

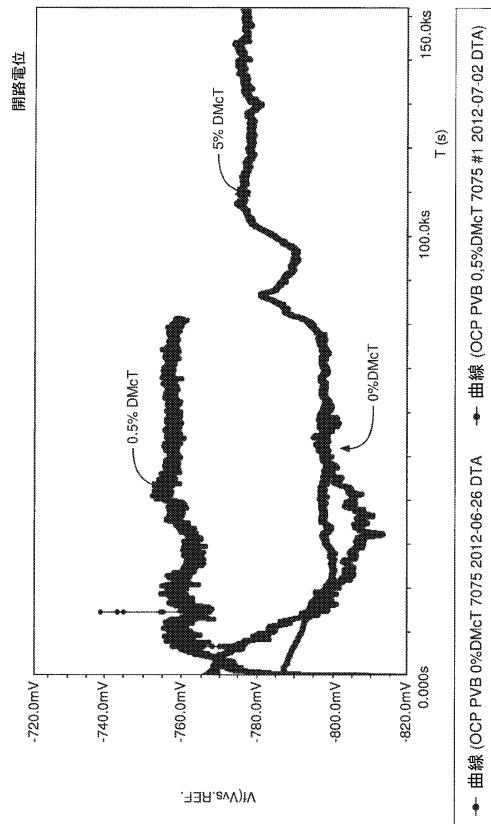
特定の実施形態を参照しながら本発明を説明してきたが、当業者であれば、本発明の範囲から逸脱することなく、様々な変形が可能であることと、均等物に置換することが可能であることを理解するだろう。加えて、本発明の範囲から逸脱することなく、本発明の教示に特定の状況又は材料を適合させるために、多数の修正を加えることが可能である。したがって、本発明は、開示された特定の実施形態又は実施例に限定されるものではなく、本発明は、請求の範囲に含まれるすべての実施形態を含むことが意図されている。

30

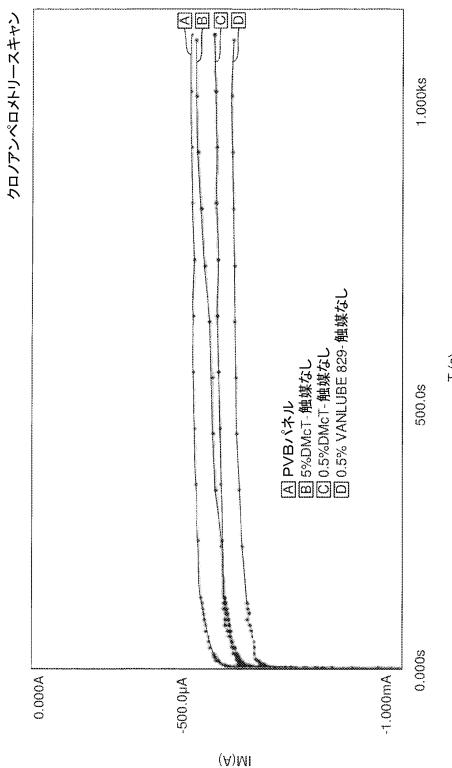
【図1】



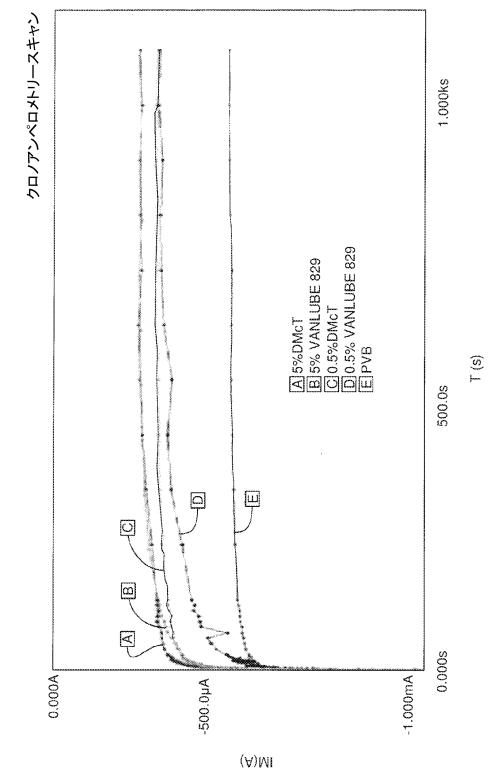
【図2】



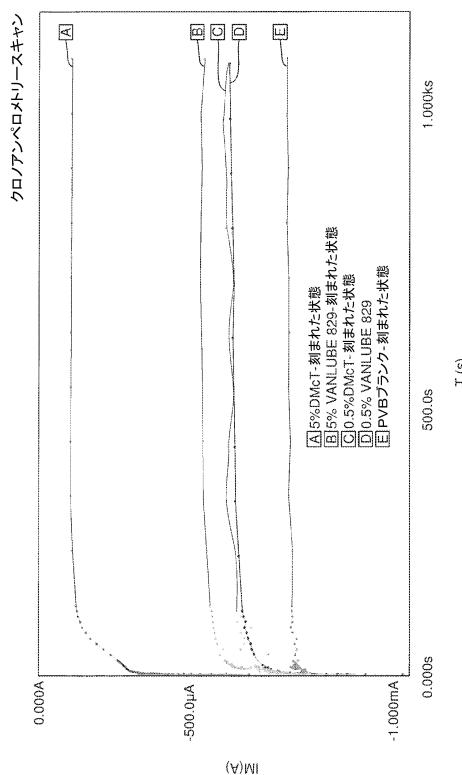
【図3 A】



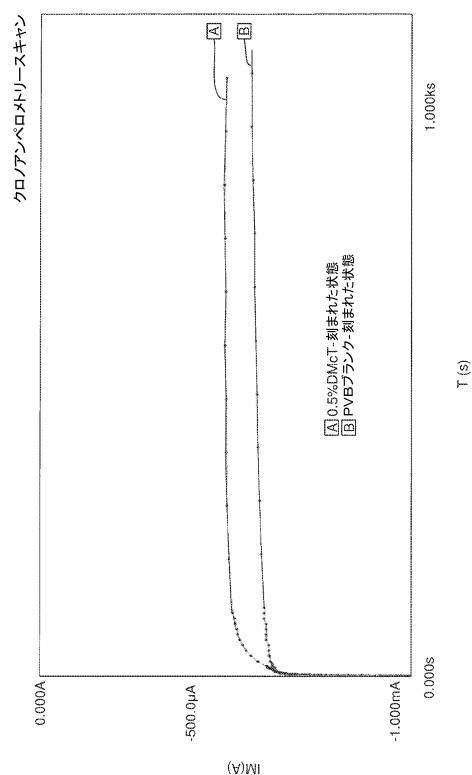
【図3 B】



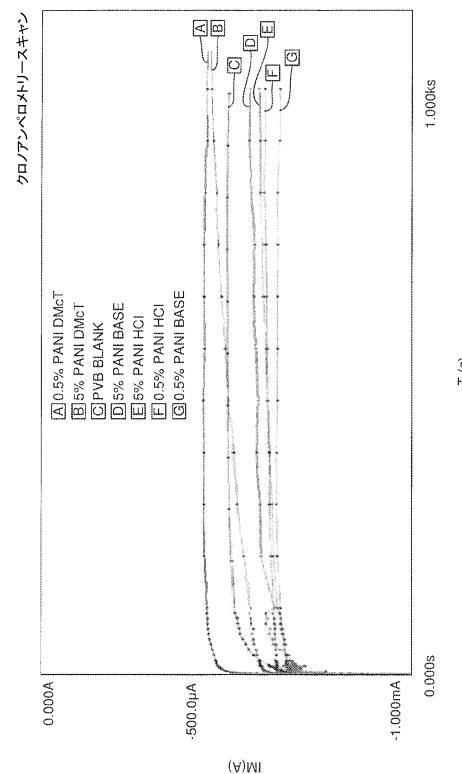
【図3C】



【図3D】



【図3E】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 G 75/04	(2016.01) C 0 8 G 75/04
C 2 3 F 11/00	(2006.01) C 2 3 F 11/00 D
C 0 9 D 175/04	(2006.01) C 0 9 D 175/04
C 0 9 D 133/00	(2006.01) C 0 9 D 133/00
C 0 9 D 125/04	(2006.01) C 0 9 D 125/04
C 0 9 D 129/14	(2006.01) C 0 9 D 129/14
C 0 9 D 7/63	(2018.01) C 0 9 D 7/63

(72)発明者 クレマー，メリッサ ディー。

アメリカ合衆国 ワシントン 98108，シアトル，イースト マージナル ウェイ サウス 7755

(72)発明者 ジャクソン，アイリーン ケー。

アメリカ合衆国 ワシントン 98108，シアトル，イースト マージナル ウェイ サウス 7755

(72)発明者 アルベス，オフェル

アメリカ合衆国 ワシントン 98108，シアトル，イースト マージナル ウェイ サウス 7755

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開昭56-032555(JP,A)

特開昭56-032556(JP,A)

特開昭56-070062(JP,A)

特開2009-215477(JP,A)

特開2002-086613(JP,A)

特開2001-335964(JP,A)

特開2003-105554(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 2 0 1 / 0 0

C 0 8 G 7 5 / 0 4

C 0 8 K 3 / 3 2

C 0 8 K 5 / 4 6

C 0 8 L 8 1 / 0 0

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0

C 0 9 D 7 / 6 3

C 0 9 D 1 2 5 / 0 4

C 0 9 D 1 2 9 / 1 4

C 0 9 D 1 3 3 / 0 0

C 0 9 D 1 7 5 / 0 4

C 2 3 F 1 1 / 0 0