



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017020746-0 B1



(22) Data do Depósito: 31/03/2016

(45) Data de Concessão: 19/04/2022

(54) Título: MÉTODO PARA PROTEGER UM SUBSTRATO DA CORROSÃO, COMPOSIÇÃO PARA PROTEGER SUBSTRATOS DA CORROSÃO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO INIBIDORA DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO A UM SUBSTRATO, SUBSTRATO REVESTIDO, E, KIT

(51) Int.Cl.: C09D 5/08; C23F 11/10; C23F 11/18; C04B 14/36; C04B 16/00; (...).

(30) Prioridade Unionista: 31/03/2015 US 62/141084.

(73) Titular(es): COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION; THE BOEING COMPANY.

(72) Inventor(es): JAMES IVAN MARDEL; IVAN STUART COLE; PAUL ANDREW WHITE; ANTHONY EWART HUGHES; TRACEY ANNE MARKLEY; TIMOTHY GRAHAM HARVEY; JOSEPH OSBORNE; ERIK SAPPER.

(86) Pedido PCT: PCT AU2016050245 de 31/03/2016

(87) Publicação PCT: WO 2016/154680 de 06/10/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/09/2017

(57) Resumo: MÉTODO PARA PROTEGER UM SUBSTRATO DA CORROSÃO, COMPOSIÇÃO PARA PROTEGER SUBSTRATOS DA CORROSÃO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO INIBIDORA DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO A UM SUBSTRATO, SUBSTRATO REVESTIDO, E, KIT. A presente descrição é direcionada aos agentes, composições e métodos para inibir a corrosão em vários substratos, por exemplo em substratos metálicos. As composições para inibir a corrosão compreendem pelo menos um composto heterocíclico orgânico e pelo menos um sal de metal ou sal de metal misto selecionado de metais de terra rara, alcalinoterrosos e de transição.

“MÉTODO PARA PROTEGER UM SUBSTRATO DA CORROSÃO, COMPOSIÇÃO PARA PROTEGER SUBSTRATOS DA CORROSÃO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO INIBIDORA DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO A UM SUBSTRATO, SUBSTRATO REVESTIDO, E, KIT”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente descrição se refere a agentes, composições e métodos para inibir corrosão em vários substratos, por exemplo, em substratos metálicos. A presente descrição também se refere a composições para inibir corrosão compreendendo pelo menos um composto heterocíclico orgânico e pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto selecionado de metais de terra rara, alcalinoterrosos e de transição.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] Proteção de substratos, tais como substratos metálicos, contra corrosão atmosférica apresenta um difícil desafio e tem importância econômica significativa. Uma faixa de substratos metálicos que exige proteção contra corrosão tipicamente inclui ligas de alumínio usadas na indústria aeroespacial, metais ferrosos, metais de zinco e ligas usadas para revestimentos protetores.

[003] Inibidores de corrosão de grau de pigmento usados em iniciadores orgânicos são bem conhecidos por exigir espécies aniônicas com atividade inibitória que têm solubilidade limitada, mas efetiva, em água. Por esses motivos, espécies inibidoras de corrosão a base de cromato têm sido preferidas tanto em tecnologias de controle de corrosão aplicadas em alumínio para proteção contra corrosão atmosférica, por exemplo, provida em revestimentos de conversão, quanto iniciadores orgânicos de alto desempenho. O íon cromato hexavalente tem se mostrado um excelente inibidor de corrosão para muitos metais e sistemas de liga praticamente por uma década. Entretanto, a natureza tóxica e carcinogênica do íon cromato tem

sido entendida por algum tempo e tem havido extensiva pesquisa por praticamente 30 anos para encontrar sucedâneos ambientalmente aceitáveis.

[004] É em geral conhecido que, se forem considerados toxicidade, eficiência e preço, o número de espécies inorgânicas inibidoras de corrosão disponíveis para substituição de cromato é limitado essencialmente a umas poucas espécies aniônicas, incluindo molibdatos, fosfatos, boratos, silicatos e cianamidas. Em decorrência disto, todos os pigmentos inibidores de corrosão não cromato comerciais são molibdatos, fosfatos, boratos, silicatos ou cianamidas, ou combinações desses compostos. Em comparação com cromatos, limitações inerentes de seu mecanismo de prevenção de corrosão tornam as espécies aniônicas inibidores de corrosão menos efetivos, em geral e, especificamente, de corrosão atmosférica de alumínio. Consequentemente, parece que a química inorgânica é incapaz de produzir inibidores de corrosão atmosférica, que possam ser equiparavelmente uma alternativa efetiva e não tóxica do cromato hexavalente.

[005] Ao contrário, uma grande série de inibidores de corrosão orgânicos foi mais recentemente conhecida e aplicada em várias tecnologias de controle de corrosão. Excessiva solubilidade em água e/ou volatilidade da maioria dos inibidores orgânicos conhecidos são limitações, quando usados em tecnologias de revestimento de conversão e em revestimentos orgânicos.

[006] Progresso considerável foi feito com identificação de inibidores de corrosão alternativos e os sais de metal de transição e metais de terra rara oferecem possíveis alternativas para muitas aplicações, incluindo soluções de desoxidação e decapagem, compostos corrosivos, anodizante e revestimentos de conversão, tintas iniciadoras e vedantes. Por exemplo, cloreto de cério foi considerado no início dos anos oitenta (Hinton *et al.*) um excelente inibidor para ligas de alumínio. Foi também observado que sais de metais alcalinos de ácidos carboxílicos tais como cinamatos inibem efetivamente a corrosão de aço macio.

[007] Foi observado também que a combinação de íons de metais de terra rara com um inibidor orgânico efetivo suprime tanto reações anódicas quanto catódicas (isto é, um inibidor misto). Por exemplo, Behrouzvaziri *et al.* (2008) e Blin *et al.* (2007) mostraram com estudos eletroquímicos que hidróxi cinamato de lantânio fornece inibição de corrosão em soluções de cloreto. Para ligas de alumínio, Ho *et al.* (2006) e Markley *et al.* (2007) demonstraram que difenil fosfato de cério e dibutil fosfato de cério foram muito bons inibidores de corrosão de ligas de alumínio. Por exemplo, US5298148 descreve uma faixa de formulações de revestimento em pó selecionada do grupo que consiste em acetato de lantânio, butirato de lantânio, oxalato de lantânio, nitrato de lantânio, hidróxido de lantânio, óxido de lantânio e tungstato de lantânio.

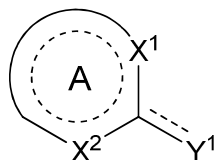
[008] Compostos orgânicos com caráter aromático tais como estruturas aromáticas carbocíclica e heterocíclica foram também consideradas efetivos inibidores de corrosão de alumínio e suas ligas, e, por exemplo, podem ser providos com sais metálicos ou na forma de um complexo metálico. Por exemplo, WO2004/085551 se refere a um revestimento inibidor de corrosão compreendendo um composto orgânico a base de terra rara e/ou uma combinação de um metal de terra rara e um composto orgânico para revestimentos compreendendo um 'iniciador de epóxi para a proteção contra corrosão de metais. A maioria dos inibidores de corrosão a base de cromato alternativos conhecidos apresentam vários problemas incluindo baixa atividade de inibição de corrosão ou incompatibilidade com várias composições de revestimento.

[009] Existe uma necessidade de identificar composições inibidoras de corrosão alternativas para proteger substratos, por exemplo, em substratos metálicos tais como ligas metálicas, que são composições inibidoras de corrosão sem cromato.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0010] Pesquisa foi realizada para identificar composições de revestimento e inibidores de corrosão sem cromato melhoradas para proteger vários substratos, tais como substratos metálicos, de corrosão. Durante esta pesquisa, foi identificado que compostos heterocíclicos orgânicos particulares compreendendo pelo menos um grupo enxofre exocíclico, tal como um grupo tiol ou tiona, poderia ser vantajosamente usado como um agente de inibição de corrosão em combinação com sais de metal de terra rara, alcalinoterroso e de transição, em uma composição de inibição de corrosão.

[0011] Em um aspecto, é provido um método para proteger um substrato de corrosão compreendendo aplicar uma composição inibidora de corrosão na superfície de um substrato, em que a composição inibidora de corrosão compreende: pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Ca, Sr, Ba, Sc e Zr; e pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 ou um sal do mesmo:



Fórmula 1

em que

A é um anel arila, heteroarila ou heterocíclico de 5 e ou 6 membros, que é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes e opcionalmente fundido com um ou mais anéis arila ou heteroarila, em que uma linha pontilhada representa uma ou mais ligações duplas opcionais;

Y^1 é selecionado de S ou SH, em que uma linha pontilhada representa uma ligação dupla quando Y^1 é S ou está ausente quando Y^1 é SH;

X^1 é selecionado de N, NH, O e S;

X^2 é selecionado de N, NR^5 , O, S, CR^6 e CR^7R^8 ;

R^5 é selecionado de hidrogênio, amino, alquila C_1 - C_{10} ,

alquenilaC₂-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

R⁶, R⁷ e R⁸, são cada qual independentemente selecionados de hidrogênio, halo, tiol, amino, alquilaC₁-C₁₀, alquenilaC₂-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído.

[0012] Para os compostos heterocíclicos orgânicos da Fórmula 1, R⁶, R⁷ e R⁸ são cada qual independentemente selecionados de hidrogênio, halo, amino, alquilaC₁-C₁₀, alquenilaC₂-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído.

[0013] Para os compostos heterocíclicos orgânicos da Fórmula 1, Y¹ pode ser SH. X¹ pode ser selecionado de N, NH, e S. X¹ pode ser selecionado de N e S. X¹ pode ser selecionado de N e NH. X² pode ser selecionado de N, NH, O, e S. X² pode ser selecionado de N, NH, e S. X² pode ser selecionado de N e NH. X¹ e X² podem ser cada qual independentemente selecionados de N, NH e S. X¹ e X² podem ser cada qual independentemente selecionados de N e NH. X¹ pode ser selecionado de N e NH, e X² pode ser selecionado de CR⁶ e CR⁷R⁸.

[0014] Para os compostos heterocíclicos orgânicos da Fórmula 1, Y¹ pode ser SH, e X¹ e X² podem cada qual ser independentemente selecionados de N, NH, e S. X¹ pode ser adicionalmente selecionado de N e S. X¹ pode ser adicionalmente selecionado de N e NH. X² pode ser adicionalmente selecionado de CR⁶ e CR⁷R⁸. X² pode ser adicionalmente selecionado de N, NH, e S. X² pode ser adicionalmente selecionado de N e NH. X¹ e X² cada qual pode ser adicionalmente independentemente selecionado de N e NH.

[0015] Os metais podem ser selecionados de pelo menos um de Zn, Pr e Ce.

[0016] O substrato pode ser um substrato metálico. Percebe-se que o substrato metálico pode incluir qualquer material de substrato com pelo menos uma porção de sua superfície sendo metálica. O substrato metálico pode compreender qualquer metal que exige proteção contra corrosão. O substrato metálico pode ser ligas contendo cobre, por exemplo, ligas de alumínio contendo cobre.

[0017] Em um outro aspecto, é provido um agente de inibição de corrosão para proteger substratos contra corrosão, em que o agente de inibição de corrosão é um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como aqui descrito, que pode incluir qualquer exemplo ou modalidade do mesmo.

[0018] Em um outro aspecto, é provido o uso de uma composição compreendendo pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Ca, Sr, Ba, Sc e Zr; e pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como aqui descrito, que pode incluir qualquer exemplo ou modalidade do mesmo, como um inibidor de corrosão, tais como substratos de proteção contra corrosão.

[0019] Em um outro aspecto, é provida uma composição inibidora de corrosão compreendendo pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Ca, Sr, Ba, Sc e Zr; e pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como aqui descrito, que pode incluir qualquer exemplo ou modalidade do mesmo.

[0020] A composição inibidora de corrosão pode compreender um polímero orgânico de formação de película. A composição pode ser uma composição de revestimento. A composição de revestimento pode ser uma composição de revestimento em pó, por exemplo, uma composição de revestimento em pó adequada para uso em revestimento em pó de vários aços. A composição de revestimento pode compreender uma ou mais resinas, por

exemplo, resinas a base de epóxi. A composição de revestimento pode ser uma composição de tinta, por exemplo, uma composição de tinta a base de resina de epóxi. A composição de revestimento pode ser uma composição de pulverização. Percebe-se que as composições podem incluir um ou mais aditivos, tais como pigmentos, cargas e extensores.

[0021] Em um outro aspecto, é provido um processo para preparar uma composição inibidora de corrosão para aplicação em um substrato compreendendo formar uma composição misturando um polímero orgânico de formação de película e uma composição inibidora de corrosão como aqui descrito, que pode incluir qualquer exemplo ou modalidade da mesma.

[0022] Em um outro aspecto, é provido um substrato revestido compreendendo um substrato revestido com uma composição inibidora de corrosão como aqui descrito, que pode incluir qualquer exemplo ou modalidade da mesma. O substrato revestido pode compreender uma ou mais camadas de revestimentos aplicadas ao substrato antes e/ou depois do revestimento da composição inibidora de corrosão. A composição inibidora de corrosão pode ser aplicada como um revestimento direto na superfície do substrato. A composição inibidora de corrosão pode compreender um polímero orgânico de formação de película. O substrato pode ser uma liga metálica. O substrato revestido pode ser um componente aeroespacial.

[0023] Percebe-se que qualquer uma ou mais das modalidades ou exemplos descritos anteriormente e aqui para um aspecto podem também se aplicar como modalidades a qualquer outro aspecto supradescrito.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0024] Algumas modalidades da presente descrição são descritas e ilustradas aqui, apenas a título de exemplo, com referência às Figuras anexas em que:

a Figura 1a é uma tabela de valores de corrosão para uma seleção de composições inibidoras de corrosão para liga de alumínio contendo

cobre, AA7075;

a **Figura 1b** é uma tabela de valores de corrosão para uma seleção de composições inibidoras de corrosão para liga de alumínio contendo cobre, AA7075;

a **Figura 2a** é uma tabela de valores de corrosão para uma seleção de composições inibidoras de corrosão para liga de alumínio contendo cobre, AA2024;

a **Figura 2b** é uma tabela de valores de corrosão para uma seleção de composições inibidoras de corrosão para liga de alumínio contendo cobre, AA2024; e

a **Figura 3** é um gráfico mostrando experimentos eletroquímicos de resistência de polarização feitos em uma liga de alumínio contendo cobre, AA2024, para uma seleção de composições inibidoras de corrosão.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0025] A presente descrição descreve os vários exemplos não limitantes seguintes, que se referem a investigações realizadas para identificar inibidores de corrosão sem cromato alternativos. Observou-se surpreendentemente que uma seleção de compostos heterocíclicos orgânicos compreendendo pelo menos um grupo tiol ou tiona exocíclico foi vantajosamente útil como agentes de inibição de corrosão em combinação com sais de metal de terra rara, alcalinoterroso e de transição, em uma composição de inibição de corrosão. Foi também surpreendentemente observado que uma seleção de compostos heterocíclicos orgânicos compreendendo um único grupo tiol ou tiona exocíclico foi vantajosamente útil como agentes de inibição de corrosão que poderia também ser adicionalmente vantajosamente combinado com sais de metal de terra rara, alcalinoterroso e de transição, em uma composição de inibição de corrosão. Adicionalmente, observou-se que a combinação de agente de inibição de

corrosão e sal de metal de terra rara, alcalinoterroso e de transição proporcionou resultados sinérgicos comparados com resultados obtidos quando componentes individuais foram usados separadamente na mesma concentração, permitindo que menores concentrações tanto do agente de inibição de corrosão quanto de sal de metal de terra rara, alcalinoterroso ou de transição sejam usadas como parte de uma composição de inibição de corrosão. Surpreendentemente, várias seleções de compostos heterocíclicos orgânicos como aqui descritas foram também consideradas menos tóxicas do que outros compostos heterocíclicos orgânicos de inibição de corrosão conhecidos.

TERMOS GERAIS

[0026] Na forma aqui usada, o termo “substrato” se refere a qualquer estrutura que pode exigir proteção contra corrosão e que pode ser limpa e/ou protegida e/ou modificada para prover propriedades exclusivas. O substrato pode compreender pelo menos uma porção de sua superfície que é metálica ou que é de qualquer outro material suscetível a corrosão. O substrato pode ser um substrato metálico.

[0027] Na forma aqui usada, a expressão “substrato metálico” se refere a uma estrutura com pelo menos uma porção de sua superfície sendo metálica que pode ser limpa e/ou protegida e/ou modificada para prover propriedades exclusivas. Um “substrato metálico” não está limitado a nenhum tipo particular de superfície metálica e, em termos de aplicação de um revestimento inibidor de corrosão, tais substratos metálicos tipicamente incluem ligas contendo cobre, por exemplo, ligas de alumínio contendo cobre.

[0028] Da forma aqui usada, a expressão “composição protetora” se refere a qualquer composição adequada para uso na provisão de alguma forma de proteção contra corrosão a um substrato. Por exemplo, uma composição protetora pode incluir uma composição de revestimento em pó para uso na proteção de aço contra corrosão, ou uma composição a base de polímero

orgânico de formação de película para proteger uma liga de alumínio contra corrosão.

[0029] Da forma aqui usada, o termo “extensor” ou “pigmento extensor” quando usado sem qualificação, se refere a um tipo de pigmento que é tipicamente incorporado em uma formulação de tinta para prover volume ao revestimento resultante final depois da cura da tinta, embora ele possa ser adicionado por outros motivos, tal como para redução de custo. Um extensor pode adicionalmente, ou alternativamente, ser um componente ativo para tornar um sistema total mais resistente a corrosão. Extensores que aumentam o volume são frequentemente referidos como “cargas” ou “extensores/cargas”.

[0030] Da forma aqui usada, o termo “revestimento” se refere a um material polimérico (orgânico ou inorgânico) que pode ser aplicado tanto como um líquido (por exemplo, tinta) quanto sólido (por exemplo, pó) a um substrato para formar uma película polimérica. Tais materiais poliméricos incluem, mas sem se limitar a revestimentos em pó, tintas, vedantes, polímeros condutores, géis sol (por exemplo, Boegel™ produzido pela Boeing Co. com escritórios em Chicago, III.), silicatos, silicones, zirconatos, titanatos, e similares. Um “revestimento” é compreendido de uma mistura complexa de aglutinantes, solventes, pigmentos e aditivos. Muitos revestimentos têm um ou mais substâncias de cada das quatro categorias. Propriedades do revestimento, tais como brilho e cor, são relacionadas à superfície da película, por exemplo, como uma entidade bidimensional. Entretanto, as propriedades gerais de um revestimento são relacionadas à sua estrutura tridimensional. A continuidade de fase é um conceito de volume, e o desempenho do revestimento depende da integridade da fase do aglutinante.

[0031] Da forma aqui usada, a expressão “polímero orgânico de formação de película” ou “material polimérico de formação de película” se refere a qualquer material polimérico que pode ser usado para produzir

revestimentos, incluindo monômeros, comonômeros, resinas ou polímeros. O material polimérico pode também ser referido como um “aglutinante”, e pode ser tanto orgânico quanto inorgânico. O material polimérico orgânico no geral tem uma espinha dorsal de carbono e o material polimérico inorgânico no geral tem uma espinha dorsal de silicone. Aglutinantes orgânicos são constituídos de monômeros e oligômeros orgânicos dos quais os aglutinantes geralmente derivam seus nomes. Exemplos desses seriam acrílico, epóxi, uretano, melamina, e assim por diante. Aglutinantes incluem aglutinantes de resina a base de epóxi tais como um sistema de epóxi-poliâmida redutível em água (para materiais poliméricos orgânicos) ou aglutinantes de resina a base de não epóxi tais como uretanos, ureias, acrilatos, alquidas, melaminas, poliésteres, vinilas, vinil ésteres, silicones, siloxanos, silicatos, sulfetos, polímeros de silicato, epóxidos novolac, fenólicos de epóxi, óleos de secagem, polímeros de hidrocarboneto, e similares.

[0032] Da forma aqui usada, a expressão “por cento em peso (% em peso)”, quando usada sem qualificação, tipicamente se refere à porcentagem em peso de um componente sólido particular, por exemplo, pigmento, extensor, etc., comparado com todos os componentes sólidos presentes, excluindo resinas poliméricas. Por exemplo, se o único componente sólido presente no revestimento for um pigmento de carbono de inibição de corrosão, considera-se que o pigmento de carbono de inibição de corrosão tem uma % em peso de 100.

[0033] Nesta especificação, a palavra “compreender”, ou variações tais como “compreende” ou “compreendendo”, serão entendidas implicando a inclusão de um elemento, parte inteira ou etapa declarada, ou grupo de elementos, partes inteiras ou etapas, mas não a exclusão de qualquer outro elemento, parte inteira ou etapa, ou grupo de elementos, partes inteiras ou etapas. As várias modalidades especificadas e descritas nesta especificação podem compreender, consistir, ou consistir essencialmente dos recursos e

características da maneira diferentemente descrita aqui. A palavra “compreender”, “compreende”, ou “compreendendo” incluir aquelas modalidades que “consistem em” ou “consistem essencialmente em” os recursos e características diferentemente descritos aqui.

[0034] Qualquer discussão de documentos, atos, materiais, dispositivos, artigos ou similares que foram incluídos na presente especificação tem o propósito único de prover um contexto para a presente descrição. Ela não deve ser considerada uma admissão de que qualquer ou todas essas matérias formam parte da base da técnica anterior ou eram conhecimento geral comum no campo relevante para a presente descrição como ela existia antes da data de prioridade de cada reivindicação deste pedido.

TERMOS QUÍMICOS

[0035] Como ficará entendido, um grupo aromático significa um grupo cíclico tendo $4m+2\pi$ elétrons, onde m é um número inteiro maior ou igual a 1. Da forma aqui usada, “aromático” é usado intercambiavelmente com “arila” para se referir a um grupo aromático, independentemente da valência do grupo aromático. Assim, arila se refere a grupos aromáticos monovalentes, grupos aromáticos bivalentes e grupos aromáticos de multivalência superior.

[0036] O termo “unido” se refere a um anel, fração ou grupo que é unido a pelo menos um outro anel, fração ou grupo por uma única ligação covalente.

[0037] O termo “fundido” se refere a um ou mais anéis que compartilham pelo menos dois átomos de anel comuns com um ou mais outros anéis.

[0038] Um grupo heteroaromático é um grupo ou anel aromático contendo um ou mais heteroátomos, tais como N, O, S, Se, Si ou P. Da forma aqui usada, “heteroaromático” é usado intercambiavelmente com

“heteroarila”, e um grupo heteroarila se refere a grupos aromáticos monovalentes, grupos aromáticos bivalentes e grupos aromáticos de multivalência superior contendo um ou mais heteroátomos.

[0039] A expressão “opcionalmente substituído” significa que um grupo é tanto substituído quanto não substituído, em qualquer posição disponível. Substituição pode ser com um ou mais grupos selecionados, por exemplo, de alquila, alquenila, alquinila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, heterociclila, heteroarila, formila, alcanoila, cicloalcanoila, aroila, heteroarila, carboxila, alcóxicarbonila, cicloalquiloxycarbonila, ariloxycarbonila, heterociclioxycarbonila, heteroariloxycarbonila, alquilaminocarbonila, cicloalquilaminocarbonila, arilaminocarbonila, heterocicliaminocarbonila, heteroarilaminocarbonila, ciano, alcóxi, cicloalcóxi, arilóxi, heterociclióxi, heteroarilóxi, alcanoato, cicloalcanoato, ariloato, heterocicliato, heteroariloato, alquilcarbonilamino, cicloalquilcarbonilamino, arilcarbonilamino, heterocicliilcarbonilamino, heteroarilcarbonilamino, nitro, hidroxila halo, haloalquila, haloarila, haloeterociclila, haloeteroarila, haloalcóxi, sililalquila, alquenisililalquila, alquinilsililalquila, e amino. A substituição opcional pode ser um ou mais grupos selecionados de halo, alquila, formila e amino. Os substituintes opcionais podem incluir sais dos grupos, por exemplo, sais de carboxilato. Percebe-se que outros grupos não especificamente descritos podem também ser usados.

[0040] “Alquila” quer usada sozinha, quer em palavras compostas, tais como alcóxi, alquiltio, alquilamino, dialquilamino ou haloalquila, representa hidrocarbonetos de cadeia reta ou ramificada variando no tamanho de um a cerca de 10 átomos de carbono, ou mais. Por meio disto, frações alquila incluem, a menos que explicitamente limitado a grupos menores, frações variando de tamanho, por exemplo, de um a cerca de 6 átomos de carbono ou mais, tais como, metila, etila, n-propila, iso-propila e/ou butila,

pentila, hexila, e isômeros superiores, incluindo, por exemplo, aqueles hidrocarbonetos de cadeia reta ou ramificada variando no tamanho de cerca de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, ou mais.

[0041] “Alquenila” quer usada sozinha, ou em palavras compostas tais como alquenilóxi ou haloalquenila, representa hidrocarbonetos de cadeia reta ou ramificada contendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono, incluindo, a menos que explicitamente limitado a grupos menores, frações variando no tamanho de dois a cerca de 6 átomos de carbono ou mais, tais como metileno, etileno, 1-propenila, 2-propenila e/ou butenila, pentenila, hexenila, e isômeros superiores, incluindo, por exemplo, aqueles hidrocarbonetos de cadeia reta ou ramificada variando de tamanho, por exemplo, de cerca de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, ou mais.

[0042] “Alquinila” quer usada sozinha, ou em palavras compostas tal como alquinilóxi, representa hidrocarbonetos de cadeia reta ou ramificada contendo pelo menos uma ligação tripla carbono-carbono, incluindo, a menos que explicitamente limitada a grupos menores, frações variando no tamanho, por exemplo, de dois a cerca de 6 átomos de carbono ou mais, tais como, etinila, 1-propinila, 2-propinila e/ou butinila, pentinila, hexinila, e isômeros superiores, incluindo, por exemplo, aqueles hidrocarbonetos de cadeia reta ou ramificada variando no tamanho, por exemplo, de cerca de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, ou mais.

[0043] “Cicloalquila” representa um sistema de anel mono ou policarbocíclico de tamanhos variados, por exemplo, de cerca de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, por exemplo, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila ou cicloeptila. O termo cicloalquilóxi representa os mesmos grupos ligados através de um átomo de oxigênio tais como ciclopentilóxi e cicloexilóxi. O termo cicloalquiltio representa os mesmos grupos ligados através de um átomo de enxofre tais como ciclopentilatio e cicloexilatio.

[0044] “Cicloalquenila” representa um sistema de anel mono ou

policarbocíclico não aromático, por exemplo, de cerca de 3 a cerca de 10 átomos de carbono contendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono, por exemplo, ciclopentenila, cicloexenila ou cicloeptenila. O termo “cicloalquenilóxi” representa os mesmos grupos ligados através de um átomo de oxigênio tais como ciclopentenilóxi e cicloexenilóxi. O termo “cicloalquenilatio” representa os mesmos grupos ligados através de um átomo de enxofre tais como ciclopenteniltio e cicloexeniltio.

[0045] Os termos “carbocíclica” e “carbociclila” representam um sistema de anel em que os átomos de anel são todos átomos de carbono, por exemplo, de cerca de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, e que podem ser aromáticos, não aromáticos, saturados, ou insaturados, e podem ser substituídos e/ou carregar anéis fundidos. Exemplos de tais grupos incluem benzeno, ciclopentila, cicloexila, ou fenila, naftila e fluorenila total ou parcialmente hidrogenados.

[0046] “Arila”, quer usada sozinha, ou em palavras compostas tais como arilalquila, arilóxi ou ariltio, representa: (i) uma fração carbocíclica aromática mono ou policíclica opcionalmente substituída, por exemplo, de cerca de 6 a cerca de 60 átomos de carbono, tais como fenila, naftila ou fluorenila; ou, (ii) um sistema de anel aromático carbocíclico policíclico parcialmente saturado opcionalmente substituído no qual um grupo arila e um cicloalquila ou cicloalquenila são fundidos entre si para formar uma estrutura cíclica tais como um anel tetraidronaftila, indenila, indanila ou fluoreno.

[0047] “Heterociclila” ou “heterocíclica” quer usada sozinha, ou em palavras compostas tais como heterocicililóxi representa: (i) um grupo cicloalquila ou cicloalquenila opcionalmente substituído, por exemplo, de cerca de 3 a cerca de 60 membros de anel, que pode conter um ou mais heteroátomos tais como nitrogênio, oxigênio ou enxofre (exemplos incluem pirrolidinila, morfolino, tiomorfolino, ou tienila, furila, pirrolila, tiazolila, oxazolila, oxazinila, tiazinila, piridila e azepinila) total ou parcialmente

hidrogenados; (ii) um sistema de anel policíclico parcialmente saturado opcionalmente substituído no qual um anel arila (ou heteroarila) e um grupo heterocíclico são fundidos entre si para formar uma estrutura cíclica (exemplos incluem cromanila, di-hidrobenzofurila e indolinila); ou (iii) um sistema de anel fundido policíclico total ou parcialmente saturado opcionalmente substituído que tem uma ou mais ligações (exemplos incluem quinuclidinila e di-hidro-1,4-epoxinaftila).

[0048] “Heteroarila” ou “hetarila”, quer usada sozinha ou em palavras compostas tais como heteroarilóxi, representa: (i) uma fração orgânica aromática mono ou policíclica opcionalmente substituída, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 10 membros de anel no qual um ou mais dos membros de anel é/são elemento(s) sem ser carbono, por exemplo, nitrogênio, oxigênio, enxofre ou silício; o(s) heteroátomo(s) que interrompendo uma estrutura de anel carbocíclica e tendo um número suficiente de pi elétrons deslocalizados para prover caráter aromático, desde que os anéis não contenham átomos de oxigênio e/ou enxofre adjacentes. Grupos heteroarila de 6 membros típicos são pirazinila, piridazinila, pirazolila, piridila e pirimidinila. Todos regioisômeros são contemplados, por exemplo, 2-piridila, 3-piridila e 4-piridila. Anéis de heteroarila de 5 membros típicos são furila, imidazolila, oxazolila, isoxazolila, isotiazolila, oxadiazolila, pirrolila, 1,3,4-tiadiazolila, tiazolila, tienila, triazolila, e silol. Todos regioisômeros são contemplados, por exemplo, 2-tienila e 3-tienila. Grupos bicíclicos tipicamente são sistemas de anel fundido de benzo derivados do grupo heteroarilas supracitado, por exemplo, benzofurila, benzimidazolila, benzotiazolila, indolila, indolizinila, isoquinolila, quinazolinila, quinolila e benzotienila; ou, (ii) uma sistema de anel de heteroarila policíclica parcialmente saturado opcionalmente substituído no qual uma heteroarila e um grupo cicloalquila ou cicloalquenila são fundidos entre si para formar uma estrutura cíclica tal como um anel tetraidroquinolila ou pirindinila.

- [0049] “Formila” representa uma fração -CHO.
- [0050] “Alcanoila” representa um grupo -C(=O)-alquila no qual o grupo alquila é como anteriormente definido. Um grupo alcanoila pode variar no tamanho de cerca de C₂-C₂₀. Um exemplo é acila.
- [0051] “Aroila” representa um grupo -C(=O)-arila no qual o grupo arila é como anteriormente definido. Um grupo aroila pode variar no tamanho de cerca de C₇-C₂₀. Exemplos incluem benzoila e 1-naftoila e 2-naftoila.
- [0052] “Heterociclila” representa um grupo -C(=O)-heterociclila no qual o grupo heterocíclico é como anteriormente definido. Uma heterociclila pode variar no tamanho de cerca de C₄-C₂₀.
- [0053] “Heteroarila” representa um grupo -C(=O)-heteroarila no qual o grupo heteroarila é como anteriormente definido. Um grupo heteroarila pode variar no tamanho de cerca de C₆-C₂₀. Um exemplo é piridilacarbonila.
- [0054] “Carboxila” representa uma fração -CO₂H.
- [0055] “Oxicarbonila” representa um grupo de éster do ácido carboxílico -CO₂R que é ligado no resto da molécula através de um átomo de carbono.
- [0056] “Alcoxicarbonila” representa um grupo alquila -CO₂- no qual o grupo alquila é como anteriormente definido. Um grupo alcoxicarbonila pode variar no tamanho de cerca de C₂-C₂₀. Exemplos incluem metoxicarbonila e etoxicarbonila.
- [0057] “Ariloxicarbonila” representa um grupo arila -CO₂- no qual o grupo arila é como anteriormente definido. Exemplos incluem fenoxicarbonila e naftoxicarbonila.
- [0058] “Heterocicliloxicarbonila” representa um grupo -CO₂- heterociclila no qual o grupo heterocíclico é como anteriormente definido.
- [0059] “Heteroariloxicarbonila” representa um grupo -CO₂- heteroarila no qual o grupo heteroarila é como anteriormente definido.

[0060] “Aminocarbonila” representa um grupo amida do ácido carboxílico -C(=O)NHR ou -C(=O)NR_2 que é ligado no resto da molécula através de um átomo de carbono.

[0061] “Alquilaminocarbonila” representa um grupo -C(=O)NHR ou -C(=O)NR_2 no qual R é um grupo alquila como anteriormente definido.

[0062] “Arlaminocarbonila” representa um grupo -C(=O)NHR ou -C(=O)NR_2 no qual R é um grupo arila como anteriormente definido.

[0063] “Heterociclilaminocarbonila” representa um grupo -C(=O)NHR ou -C(=O)NR_2 no qual R é um grupo heterocíclico como anteriormente definido. NR_2 pode, por exemplo, ser um anel heterocíclico, que é opcionalmente substituído.

[0064] “Heteroarilaminocarbonila” representa um grupo -C(=O)NHR ou -C(=O)NR_2 no qual R é um grupo heteroarila como anteriormente definido. NR_2 pode, por exemplo, ser um anel heteroarila, que é opcionalmente substituído.

[0065] “Ciano” representa uma fração -CN .

[0066] “Hidroxila” representa uma fração -OH .

[0067] “Alcóxi” representa um grupo -O-alquila no qual o grupo alquila é como anteriormente definido. Exemplos incluem metóxi, etóxi, n-propóxi, iso-propóxi, e os diferentes isômeros butóxi, pentóxi, hexilóxi e superiores.

[0068] “Arlóxi” representa um grupo -O-arila no qual o grupo arila é como anteriormente definido. Exemplos incluem, sem limitação, fenóxi e naftóxi.

[0069] “Alquenilóxi” representa um grupo -O-alquenila no qual o grupo alquenila é como anteriormente definido. Um exemplo é alilóxi.

[0070] “Heterociclilóxi” representa um grupo -O-heterociclila no qual o grupo heterocíclico é como anteriormente definido.

[0071] “Heteroarilóxi” representa um grupo -O-heteroarila no qual o

grupo heteroarila é como anteriormente definido. Um exemplo é piridilóxi.

[0072] “Alcanoato” representa um grupo -OC(=O)-R no qual R é um grupo alquila como anteriormente definido.

[0073] “Ariloato” representa um grupo -OC(=O)-R no qual R é um grupo arila como anteriormente definido.

[0074] “Heterocicliloato” representa um grupo -OC(=O)-R no qual R é um grupo heterocíclico como anteriormente definido.

[0075] “Heteroariloato” representa um grupo -OC(=O)-R no qual P é um grupo heteroarila como anteriormente definido.

[0076] “Amino” representa uma fração -NH_2 .

[0077] “Alquilamino” representa um grupo -NHR ou -NR_2 no qual R é um grupo alquila como anteriormente definido. Exemplos incluem, sem limitação, metilamino, etilamino, n-propilamino, isopropilamino, e os diferentes isômeros butilamino, pentilamino, hexilamino e superiores.

[0078] “Arilamino” representa um grupo -NHR ou -NR_2 no qual R é um grupo arila como anteriormente definido. Um exemplo é fenilamino.

[0079] “Heterocicilamino” representa um grupo -NHR ou -NR_2 no qual R é um grupo heterocíclico como anteriormente definido. NR_2 pode, por exemplo, ser um anel heterocíclico, que é opcionalmente substituído.

[0080] “Heteroarilamino” representa um grupo -NHR ou -NR_2 no qual R é um grupo heteroarila como anteriormente definido. NR_2 pode, por exemplo, ser um anel heteroarila, que é opcionalmente substituído.

[0081] “Carbonilamino” representa um grupo amida do ácido carboxílico -NHC(=O)R que é ligado no resto da molécula através de um átomo de nitrogênio.

[0082] “Alquilcarbonilamino” representa um grupo -NHC(=O)R no qual R é um grupo alquila como anteriormente definido.

[0083] “Arilcarbonilamino” representa um grupo -NHC(=O)R no qual R é um grupo arila como anteriormente definido.

[0084] “Heterociclicilcarbonilamino” representa um grupo -NHC(=O)R grupo no qual R é um heterocíclico como anteriormente definido.

[0085] “Heteroarilcarbonilamino” representa um grupo -NHC(=O)R no qual R é um grupo heteroarila como anteriormente definido.

[0086] “Nitro” representa uma fração -NO_2 .

[0087] “Aldeído” representa um grupo -C(=O)H .

[0088] “Alcanal” representa um grupo alquil- (C=O)H no qual o grupo alquila é como anteriormente definido.

[0089] “Alquilsilila” representa um grupo alquila que é ligado no resto da molécula através do átomo de silício, que pode ser substituído com até três grupos alquila independentemente selecionado nos quais cada grupo alquila é como anteriormente definido.

[0090] “Alquenilsilila” apresenta um grupo alquenila que é ligado no resto da molécula através do átomo de silício, que pode ser substituído com até três grupos alquenila independentemente selecionados nos quais cada grupo alquenila é como anteriormente definido.

[0091] “Alquinilsilila” apresenta um grupo alquinila que é ligado no resto da molécula através do átomo de silício, que pode ser substituído com até três grupos alquinila independentemente selecionados nos quais cada grupo alquenila é como anteriormente definido.

[0092] O termo “halo” ou “halogênio” quer empregado sozinho ou em palavras compostas tais como haloalquila, haloalcóxi ou haloalquilsulfonila, representa flúor, cloro, bromo ou iodo. Adicionalmente, quando usada em palavras compostas tais como haloalquila, haloalcóxi ou haloalquilsulfonila, a alquila pode ser parcialmente halogenada ou totalmente substituída com átomos de halogênio que podem ser independentemente os mesmos ou diferentes. Exemplos de haloalquila incluem, sem limitação, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{-CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{-CH}_2\text{CHFCl}$. Exemplos de haloalcóxi incluem, sem limitação, -OCHF_2 , -OCF_3 , $\text{-OCH}_2\text{CCl}_3$, $\text{-OCH}_2\text{CF}_3$ e $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$. Exemplos de

haloalquilsulfonila incluem, sem limitação, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$, $-\text{SO}_2\text{CCl}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ e $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$.

[0093] Os termos “tiol”, “tio”, “mercapto” ou “mercaptano” se referem a qualquer grupo organoenxofre contendo uma fração sulfidril $-\text{SH}$, que inclui um grupo $\text{R}-\text{SH}$, onde R é uma fração contendo um átomo de carbono para coordenação na fração $-\text{SH}$, por exemplo, um grupo alquilenxofre como anteriormente definido. Por exemplo, o grupo tiol ou mercapto pode ser uma fração sulfidril $-\text{SH}$.

[0094] Os termos “tiona”, “tiocetonas” ou “tiocarbonilas” se referem a qualquer grupo organoenxofre contendo uma fração $-\text{C}=\text{S}$, que inclui um grupo $\text{R}-\text{C}=\text{S}$, por exemplo, onde R é um grupo alquila anteriormente definido. Por exemplo, o grupo tiona pode ser uma fração $-\text{C}=\text{S}$.

[0095] O termo “exocíclico” se refere a um átomo ou grupo que é anexado externamente a um sistema de anel cíclico de uma heteroarila ou composto heterocíclico, que contrasta com um átomo ou grupo “endocíclico” que está dentro do sistema de anel de maneira tal que os átomos formam uma parte do sistema de anel da heteroarila ou composto heterocíclico.

[0096] Os compostos descritos aqui podem incluir sais, solvatos, hidratos, isômeros, tautômeros, racematos, estereoisômeros, enantiômeros ou diastereoisômeros desses compostos. Por exemplo, sais podem incluir sódio, potássio, cálcio, nitratos, fosfatos, sulfato, e cloretos. Em uma modalidade, os compostos incluem sais do mesmo selecionados de sais de sódio.

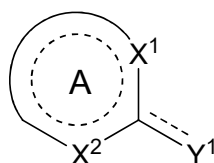
AGENTES DE INIBIÇÃO DE CORROSÃO

[0097] Os agentes de inibição de corrosão da presente descrição podem ser selecionados de pelo menos um composto heterocíclico orgânico compreendendo pelo menos um grupo enxofre exocíclico, por exemplo, um grupo tiol ou tiona. Os agentes de inibição de corrosão da presente descrição podem também ser selecionados de pelo menos um composto heterocíclico

orgânico compreendendo um único grupo enxofre exocíclico, por exemplo, um grupo tiol ou tiona. Os compostos heterocíclicos orgânicos podem ser cada qual opcionalmente substituídos e opcionalmente fundidos com um ou mais substituintes ou grupos. Os compostos heterocíclicos orgânicos podem ser selecionados de uma heteroarila ou composto heterocíclico opcionalmente substituído, opcionalmente fundido, compreendendo pelo menos um grupo tiol ou tiona exocíclico. O composto heterocíclico orgânico pode ser selecionado de heteroarila ou composto heterocíclico opcionalmente substituído compreendendo pelo menos um grupo tiol ou tiona exocíclico e pelo menos um heteroátomo endocíclico selecionado de N, O e S. O composto heterocíclico orgânico pode incluir sais de pelo menos um grupo tiol exocíclico, por exemplo, sal de sódio tiol.

[0098] O um ou mais compostos heterocíclicos orgânicos podem cada qual ser selecionados de um heteroarila ou composto heterocíclico mono ou bicíclico de 5 ou de 6 membros opcionalmente substituídos, opcionalmente fundidos, compreendendo pelo menos um grupo enxofre exocíclico selecionado de um tiol e tiona. O grupo enxofre exocíclico pode ser um tiol.

[0099] Pelo menos um composto heterocíclico orgânico pode ser selecionado de um composto da Fórmula 1 ou sal do mesmo:



Fórmula 1

em que

A é um anel arila, heteroarila ou heterocíclico de 5 e ou 6 membros, que é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes e opcionalmente fundido com um ou mais anéis arila ou heteroarila, em que uma linha pontilhada representa um ou mais ligações duplas opcionais;

Y^1 é selecionado de S ou SH, em que uma linha pontilhada

representa uma ligação dupla quando Y^1 é S ou está ausente quando Y^1 é SH;

X^1 é selecionado de N, NH, O e S;

X^2 é selecionado de N, NR^5 , O, S, CR^6 e CR^7R^8 ;

R^5 é selecionado de hidrogênio, amino, alquila C_1-C_{10} , alquenila C_2-C_{10} , alquinila C_2-C_{10} , arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

R^6 , R^7 e R^8 , são cada qual independentemente selecionados de hidrogênio, halo, tiol, amino, alquila C_1-C_{10} , alquenila C_2-C_{10} , alquinila C_2-C_{10} , arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído.

[00100] Para os compostos heterocíclicos orgânicos da Fórmula 1, Y^1 pode ser SH. X^1 pode ser selecionado de N, NH, e S. X^1 pode ser selecionado de N e S. X^1 pode ser selecionado de N e NH. X^2 pode ser selecionado de N, NH, O, e S. X^2 pode ser selecionado de N, NH, e S. X^2 pode ser selecionado de N e NH. X^1 e X^2 podem ser cada qual independentemente selecionados de N, NH e S. X^1 e X^2 podem ser cada qual independentemente selecionados de N e NH. X^1 pode ser selecionado de N e NH, e X^2 pode ser selecionado de CR^6 e CR^7R^8 .

[00101] Para os compostos heterocíclicos orgânicos da Fórmula 1, Y^1 pode ser SH, e X^1 e X^2 podem cada qual ser independentemente selecionados de N, NH, e S. X^1 pode ser adicionalmente selecionado de N e S. X^1 pode ser adicionalmente selecionado de N e NH. X^2 pode ser adicionalmente selecionado de CR^6 e CR^7R^8 . X^2 pode ser adicionalmente selecionado de N, NH, e S. X^2 pode ser adicionalmente selecionado de N e NH. X^1 e X^2 cada qual pode ser adicionalmente independentemente selecionado de N e NH.

[00102] Grupos opcionalmente fundidos de anel A podem ser monocíclicos ou policíclicos. Grupos fundidos opcionais do anel A podem ser anel arila, heteroarila ou heterocíclico mono- ou bicíclico opcionalmente

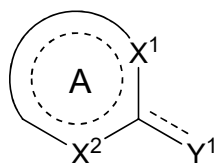
substituídos, por exemplo, onde um composto da Fórmula 1 é um composto bicíclico. Os grupos arila monocíclicos podem ser um anel de 6 membros opcionalmente substituído, tal como benzeno. Os grupos arila policíclicos podem ser dois ou mais anéis opcionalmente de 6 membros substituídos fundidos entre si, tais como naftaleno, antraceno, pireno, tetraceno e pentaceno. Os grupos heteroarila podem ser selecionados de anéis monocíclicos de 5 membros, tais como tiofeno, furano, pirrolo, silol, imidazol, 1,3-tiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, ou anéis de 6 membros, tais como piridina e triazina, em que cada anel pode ser opcionalmente substituído.

[00103] Substituintes opcionais do anel A podem ser selecionados de halo, ciano, amino, hidróxi, ácido alcanoico, sal de alcenoato, carbamoila, alquiloalcarbonilaC₁-C₁₀, alquilaC₁-C₁₀, haloalquilaC₁-C₁₀, alquilaminoC₁-C₁₀, cicloalquilaC₃-C₁₀, alquênicaC₂-C₁₀, cicloalquênicaC₃-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, cicloalquinilaC₃-C₁₀, arila e arilalquilaC₁-C₁₀, heteroarila e heteroarilalquilaC₁-C₁₀, alquilóxiC₁-C₁₀, cicloalquilóxiC₃-C₁₀ e em que amino, ácido alcanoico, sal alcanoico, alquiloalcarbonila, alquila, haloalquila, alquilamino, cicloalquila, alquênica, cicloalquênica, alquinila, cicloalquinila, arila, arilalquila, heteroarila, heteroarilalquila, alquilóxi e cicloalquilóxi em cada ocorrência pode ser opcionalmente substituído, por exemplo, adicionalmente substituído com um ou mais de halo, hidroxila amino, nitro, ácido carboxílico. A substituição opcional pode ser qualquer um ou mais grupos selecionados de halo, alquila, formila e amino. Os substituintes opcionais podem incluir sais dos grupos funcionais, por exemplo, sais de carboxilato.

[00104] O anel A pode ser heterocíclico, por exemplo, um composto heterocíclico insaturado. O anel A pode ser heteroaromático ou parcialmente insaturado. Por exemplo, o anel A pode conter uma ou mais ligações duplas entre átomos do anel. O anel A pode também conter um ou mais substituintes

opcionais e grupos fundidos opcionais. O anel A pode ser um anel heteroarila ou heterocíclico de 5 ou 6 membros monocíclicos. O anel A pode ser um anel bicíclico compreendendo dois anéis unidos entre si que são cada qual independentemente selecionados de anéis de 5 e 6 membros. O anel A pode ser um anel bicíclico compreendendo dois anéis fundidos entre si que são cada qual independentemente selecionados de anéis de 5 e 6 membros. O anel A pode ser um anel heteroarila ou heterocíclico bicíclico contendo um anel heterocíclico de 5 membros fundido a um anel arila, carbocíclico, heterocíclico ou heteroarila de 6 membros.

[00105] Uma vantagem adicional pode ser provida quando pelo menos um composto heterocíclico orgânico selecionado de um composto da Fórmula 1 ou sal do mesmo fornece um único grupo tiol ou tiona exocíclico. Por exemplo, pelo menos um composto heterocíclico orgânico pode ser selecionado de um composto da Fórmula 1 ou sal do mesmo:



Fórmula 1

em que

A é um anel arila, heteroarila ou heterocíclico de 5 e ou 6 membros, que é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes e opcionalmente fundido com um ou mais anéis arila ou heteroarila, em que uma linha pontilhada representa um ou mais ligações duplas opcionais;

Y^1 é selecionado de S ou SH, em que uma linha pontilhada representa uma ligação dupla quando Y^1 é S ou está ausente quando Y^1 é SH;

X^1 é selecionado de N, NH, O, e S;

X^2 é selecionado de N, NR^5 , O, S, CR^6 e CR^7R^8 ;

R^5 é selecionado de hidrogênio, amino, alquila C_1 - C_{10} , alquenila C_2 - C_{10} , alquinila C_2 - C_{10} , arila e heteroarila, nos quais cada grupo

amino, alquila, alquênila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

R^6 , R^7 e R^8 , são cada qual independentemente selecionados de hidrogênio, halo, amino, alquila C_1 - C_{10} , alquênila C_2 - C_{10} , alquinila C_2 - C_{10} , arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquênila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído.

[00106] Para os compostos heterocíclicos orgânicos da Fórmula 1, Y^1 pode ser SH. X^1 pode ser selecionado de N, NH, e S. X^1 pode ser selecionado de N e S. X^1 pode ser selecionado de N e NH. X^2 pode ser selecionado de N, NH, O, e S. X^2 pode ser selecionado de N, NH, e S. X^2 pode ser selecionado de N e NH. X^1 e X^2 podem ser cada qual independentemente selecionados de N, NH e S. X^1 e X^2 podem ser cada qual independentemente selecionados de N e NH. X^1 pode ser selecionado de N e NH e X^2 pode ser selecionado de CR^6 e CR^7R^8 .

[00107] Para os compostos heterocíclicos orgânicos da Fórmula 1, Y^1 pode ser SH, e X^1 e X^2 podem cada qual ser independentemente selecionados de N, NH, e S. X^1 pode ser adicionalmente selecionado de N e S. X^1 pode ser adicionalmente selecionado de N e NH. X^2 pode ser adicionalmente selecionado de CR^6 e CR^7R^8 . X^2 pode ser adicionalmente selecionado de N, NH, e S. X^2 pode ser adicionalmente selecionado de N e NH. X^1 e X^2 cada qual pode ser adicionalmente independentemente selecionado de N e NH.

[00108] Grupos opcionalmente fundidos do anel A podem ser monocíclicos ou policíclicos. Grupos fundidos opcionais do anel A podem ser anel arila, ou heteroarila ou heterocíclico mono ou bicíclico opcionalmente substituído, por exemplo, onde um composto da Fórmula 1a é um composto bicíclico. Os grupos arila monocíclicos podem ser um anel de 6 membros opcionalmente substituído, tal como benzeno. Os grupos arila policíclicos podem ser dois ou mais anéis de 6 membros opcionalmente substituído fundidos entre si, tais como naftaleno, antraceno, pireno, tetraceno e

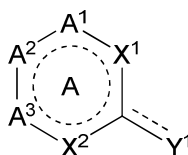
pentaceno. Os grupos heteroarila podem ser selecionados de anéis monocíclicos de 5 membros, tais como tiofeno, furano, pirrol, silol, imidazol, 1,3-tiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, ou anéis de 6 membros, tais como piridina e triazina, em que cada anel pode ser opcionalmente substituído.

[00109] Substituintes opcionais do anel A anel podem ser selecionados de halo, ciano, amino, hidróxi, ácido alcanoico, sal de alcenoato, carbamoila, alquiloalcarbonilaC₁-C₁₀, alquilaC₁-C₁₀, haloalquilaC₁-C₁₀, alquilaminoC₁-C₁₀, cicloalquilaC₃-C₁₀, alquênilaC₂-C₁₀, cicloalquênilaC₃-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, cicloalquinilaC₃-C₁₀, arila e arilalquilaC₁-C₁₀, heteroarila e heteroarilalquilaC₁-C₁₀, alquilóxiC₁-C₁₀, cicloalquilóxiC₃-C₁₀ e em que amino, ácido alcanoico, sal alcanoico, alquiloalcarbonila, alquila, haloalquila, alquilamino, cicloalquila, alquênila, cicloalquênila, alquinila, cicloalquinila, arila, arilalquila, heteroarila, heteroarilalquila, alquilóxi e cicloalquilóxi em cada ocorrência pode ser opcionalmente substituído, por exemplo, adicionalmente substituído com um ou mais de halo, hidroxil amino, nitro, ácido carboxílico. A substituição opcional pode ser qualquer um ou mais grupos selecionados de halo, alquila, formila, e amino. Os substituintes opcionais podem incluir sais dos grupos funcionais, por exemplo, sais de carboxilato.

[00110] O anel A pode ser heterocíclico, por exemplo, um composto heterocíclico insaturado. O anel A pode ser heteroaromático ou parcialmente insaturado. Por exemplo, o anel A pode conter uma ou mais ligações duplas entre átomos do anel. O anel A pode também conter um ou mais substituintes opcionais e grupos fundidos opcionais. O anel A pode ser um anel heteroarila ou heterocíclico de 5 ou 6 membros monocíclico. O anel A pode ser um anel bicíclico compreendendo dois anéis unidos entre si que são cada qual independentemente selecionados de anéis de 5 e 6 membros. O anel A pode ser um anel bicíclico compreendendo dois anéis fundido entre si que são cada qual independentemente selecionados de anéis de 5 e 6 membros. O anel A

pode ser um anel heteroarila bicíclico ou heterocíclico contendo um anel heterocíclico de 5 membros fundido em um anel arila ou heteroarila, carbocíclico, heterocíclico de 6 membros.

[00111] Pelo menos um composto heterocíclico orgânico pode ser selecionado de um composto da Fórmula 1(a) ou sais do mesmo:



Fórmula 1(a)

em que

A, Y¹, X¹ e X² são definidos de acordo com a Fórmula 1 como anteriormente descrito;

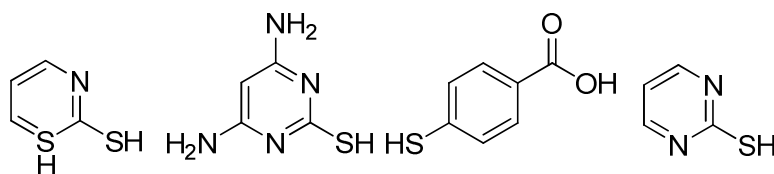
A¹, A² e A³ são cada qual independentemente selecionados de C=O, C=S, N, NR¹³, O, S, SO₂, CR¹⁴, CR¹⁵R¹⁶;

R¹³ é selecionado de hidrogênio, amino, alquilaC₁-C₁₀, alquenilaC₂-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

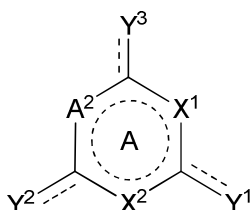
R¹⁴, R¹⁵ e R¹⁶ são cada qual independentemente selecionados de hidrogênio, halo, tiol, amino, alquilaC₁-C₁₀, alquenilaC₂-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído, e opcionalmente dois de R¹³, R¹⁴, R¹⁵ e R¹⁶ se unem para formar um anel arila ou heteroarila opcionalmente substituído fundido no anel A.

[00112] Em uma modalidade, A¹ e A³ são CR¹⁴. Em uma outra modalidade, R¹⁴ é selecionado de amino e tiol. Em uma outra modalidade, A¹ e A³ são cada qual independentemente selecionados de C-SH e C-NH₂. Em uma outra modalidade, A¹ e A³ são C-SH. Em uma outra modalidade, Y¹ é SH. Em uma outra modalidade, X¹ e X² são N. Em uma outra modalidade, A²

é N. Alguns exemplos específicos de compostos da Fórmula 1(a) são providos como se segue:



[00113] Pelo menos um composto heterocíclico orgânico pode ser selecionado de um composto da Fórmula 1(a)(i) ou sais do mesmo:



Fórmula 1(a)(i)

em que

A é um anel arila, heteroarila ou heterocíclico de 5 e ou 6 membros, que é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes e opcionalmente fundido com um ou mais anéis arila ou heteroarila, em que uma linha pontilhada representa uma ou mais ligações duplas opcionais;

A², X¹ e X² são cada qual independentemente selecionados de N, NH, O e S;

Y¹, Y² e Y³ são cada qual independentemente selecionados de S ou SH, em que a linha pontilhada representa uma ligação dupla quando Y¹ é S ou está ausente quando Y¹ é SH;

X¹ e X² são definidos de acordo com a Fórmula 1 como anteriormente descrito;

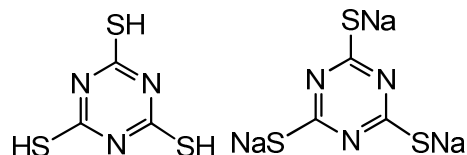
A¹, A² e A³ são cada qual independentemente selecionados de C=O, C=S, N, NR¹³, O, S, SO₂, CR¹⁴, CR¹⁵R¹⁶; e

R¹⁴, R¹⁵ e R¹⁶ são definidos de acordo com a Fórmula 1a como anteriormente descrito.

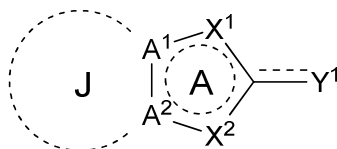
[00114] Em uma modalidade, A², X¹ e X² são N. Em uma outra

modalidade, Y^1 , Y^2 e Y^3 são SH.

[00115] Alguns exemplos específicos de compostos da Fórmula 1(a)(i) são providos como se segue:



[00116] Vantagens adicionais podem ser providas por um único grupo tiol ou tiona exocíclico, incluindo sais do mesmo. Em uma modalidade, pelo menos um composto heterocíclico orgânico pode ser selecionado de um composto da Fórmula 1(b) ou sal do mesmo:



Fórmula 1(b)

em que

o anel A é um anel heterocíclico de 5 membros opcionalmente substituído, em que uma linha pontilhada representa uma ou mais ligações duplas opcionais;

X^1 , X^2 e Y^1 são definidos de acordo com a Fórmula 1 como anteriormente descrito;

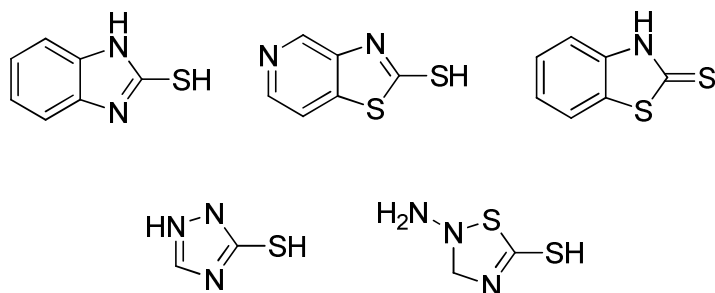
A^1 e A^2 são cada qual independentemente selecionados de C=O, C=S, N, NR^{13} , O, S, SO_2 , CR^{14} e $CR^{15}R^{16}$; e são opcionalmente unidos entre si para formar um anel arila, heteroarila ou heterocíclico J opcionalmente substituído que é fundido no anel A;

R^{13} é selecionado de hidrogênio, amino, alquila C_1-C_{10} , alquenila C_2-C_{10} , alquinila C_2-C_{10} , arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

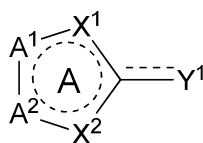
R^{14} , R^{15} e R^{16} são cada qual independentemente selecionados

de hidrogênio, halo, amino, alquila C_1-C_{10} , alquenila C_2-C_{10} , alquinila C_2-C_{10} , arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído, e opcionalmente dois de R^{13} , R^{14} , R^{15} e R^{16} se unem para formar um anel arila ou heteroarila opcionalmente substituído fundido no anel A.

[00117] Alguns exemplos específicos de compostos da Fórmula 1(b) são providos como se segue:



[00118] Pelo menos um composto heterocíclico orgânico pode ser selecionado de um composto da Fórmula 1(b)(i) ou sal do mesmo:



Fórmula 1(b)(i)

em que

o anel A é um anel heterocíclico de 5 membros opcionalmente substituído, em que uma linha pontilhada representa uma ou mais ligações duplas opcionais;

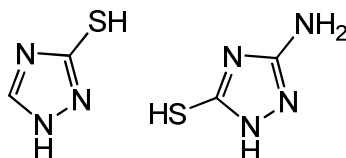
X^1 , X^2 e Y^1 são definidos de acordo com a Fórmula 1b como anteriormente descrito;

A^1 e A^2 são cada qual independentemente selecionados de N, NR^{13} , O, S, CR^{14} e $CR^{15}R^{16}$;

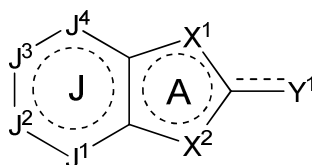
R^{13} é selecionado de hidrogênio, amino, alquila C_1-C_{10} , alquenila C_2-C_{10} , alquinila C_2-C_{10} , arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

R^{14} , R^{15} e R^{16} são definidos de acordo com a Fórmula 1b como anteriormente descrito.

[00119] Alguns exemplos específicos dos compostos da Fórmula 1(b)(i) são providos como se segue:



[00120] Pelo menos um composto heterocíclico orgânico pode ser selecionado de um composto da Fórmula 1(b)(ii) ou sal do mesmo:



Fórmula 1(b)(ii)

em que

o anel A é um anel heterocíclico de 5 membros opcionalmente substituído e o anel J é um anel arila ou heterocíclico de 6 membros opcionalmente substituído, em que uma linha pontilhada representa uma ou mais ligações duplas opcionais;

X^1 , X^2 e Y^1 são definidos de acordo com a Fórmula 1a como anteriormente descrito;

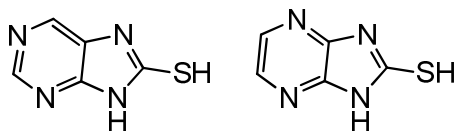
J^1 , J^2 , J^3 e J^4 são cada qual independentemente selecionados de N, NR^{13} , O, S, CR^{14} e $CR^{15}R^{16}$;

R^{13} é selecionado de hidrogênio, amino, alquila C_1-C_{10} , alquenila C_2-C_{10} , alquinila C_2-C_{10} , arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

R^{14} , R^{15} e R^{16} , são cada qual independentemente selecionados de hidrogênio, halo, amino, alquila C_1-C_{10} , alquenila C_2-C_{10} , alquinila C_2-C_{10} ,

arila e heteroarila, nos quais cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído.

[00121] Alguns exemplos específicos de compostos da Fórmula 1(b)(ii) são providos como se segue:



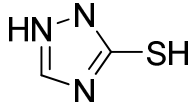
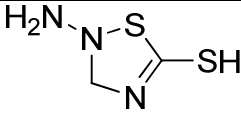
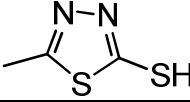
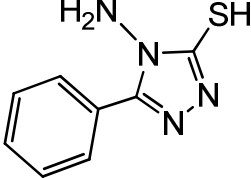
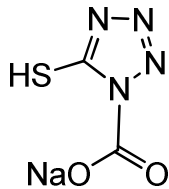
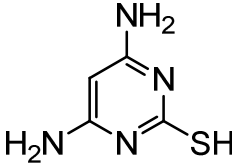

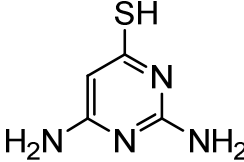
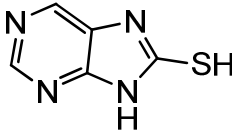
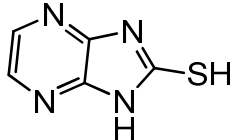
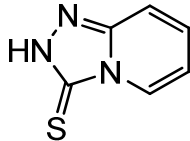
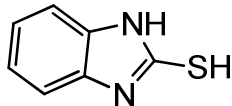
[00122] Percebe-se que qualquer das modalidades ou exemplos descritos anteriormente ou aqui para a Fórmula 1 pode também prover modalidades para qualquer composto da Fórmula 1(a), 1(a)(i), 1(b), 1(b)(i) ou 1(b)(ii).

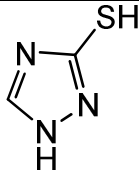
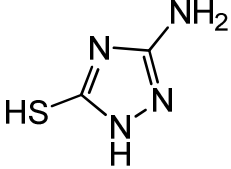
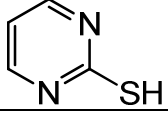
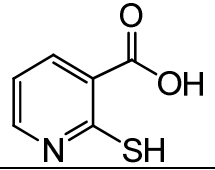
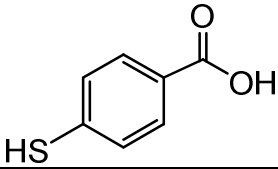
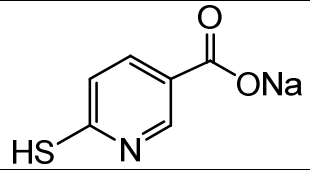
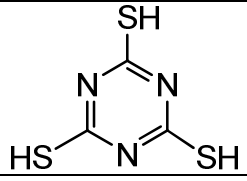
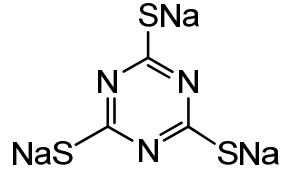
[00123] Os compostos orgânicos podem existir como um ou mais estereoisômeros. Os vários estereoisômeros podem incluir enantiômeros, diastereômeros e isômeros geométricos. Versados na técnica perceberão que um estereoisômero pode ser mais ativo do que o(s) outro(s). Além do mais, versados na técnica deve saber como separar tais estereoisômeros. Dessa maneira, a presente descrição compreende misturas, estereoisômeros individuais e misturas opticamente ativas dos compostos descritos aqui.

[00124] Alguns exemplos específicos de heteroarila e compostos orgânicos heterocíclicos da Fórmula 1 são mostrados na Tabela 1 como se segue:

Tabela 1

Ref. No.	Nome Químico	Estrutura Química
1	2-mercaptobenzimidazol (MBI)	
2	3a,4-di-hidrotiazol[4,5-c]piridina-2-tiol	
3	benzo[d]tiazol-2(3H)-tione	

4	1,2,4-triazol-3-tiol	
5	2-amino,5-mercapto-1,2,4-tiadiazol	
6	5-metil-2-mercapto-1,3,4-tiadazol	
7	4-amino-5-fenil-3-mercapto-1,2,4-triazol	
8	ácido 5-mercapto-1-tetrazol-1H-acético, sal de sódio	
9	4,6-diamino-2-mercaptopirimidina	
10	4-amino-2-mercaptopirimidina	
11	2,6-diamino-4-mercaptopirimidina	
12	9H-purina-8-tiol	
13	1H-imidazo[4,5-b]pirazina-2-tiol	
14	S-triazol-[4,3-a]-piridina-3-tiona	
15	2-mercaptobenzimidazol	

16	1,2,4-triazol-3-tiol	
17	3-amino-5-mercapto-1,2,4,-triazol	
18	2-mercaptopirimidina	
19	2-mercaptonicotinato, sal de sódio	
20	4-mercaptobenzoato, sal de sódio	
21	6-mercaptonicotinato, sal de sódio	
22	1,3,5-triazina-2,4,6-tritíol	
23	1,3,5-triazina-2,4,6-tritíol, trisal de sódio	

SAIS METÁLICOS

[00125] Os sais metálicos ou sais metálicos mistos das composições de inibição de corrosão podem ser selecionados de sais de metais alcalinos terrosos, metais de transição e metais de terra rara, por exemplo, um grupo que consiste em Zn, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ce, Co, Y, Bi, Cd, Pb, Ag, Sb, Sn, Cu, Fe, Ni, Li, Ca, Sr, Mg, Zr, Nd, Ba, Sc e qualquer combinação dos mesmos. As composições inibidoras de corrosão podem compreender pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em

que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Co, Y, Ca, Sr, Ba, Sc e Zr. Percebe-se que um sal metálico misto pode ser provido por uma combinação compreendendo dois ou mais metais. Por exemplo, o sal metálico misto pode compreender dois ou mais metais selecionados de quaisquer dois ou mais de Zn, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ce, Co, Y, Bi, Cd, Pb, Ag, Sb, Sn, Cu, Fe, Ni, Li, Ca, Sr, Mg, Zr, Nd, Ba e Sc. Os metais podem ser selecionados de pelo menos um de Zn, Pr e Ce. O metal pode ser Zn. O metal pode ser Ce. O metal pode ser Pr. Alguns exemplos de sais que podem ser usados são sais de nitrato, cloreto e acetato. Percebe-se que os metais podem ter diferentes estados de oxidação. Por exemplo, o estado de oxidação típico para Zn é +2. Os estados de oxidação típicos para Pr são +2, +3 e/ou +4. Os estados de oxidação típicos para Ce são +2, +3 e +4. Percebe-se que várias combinações e grupos dos sais metálicos ou sais metálicos mistos supramencionados podem ser usadas nas composições da presente descrição.

SUBSTRATOS PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

[00126] Substratos que podem ser protegidos contra corrosão pelos agentes de inibição de corrosão ou composições dos mesmos como descritos aqui podem ser substratos metálicos. Percebe-se que o substrato metálico pode incluir qualquer material de substrato com pelo menos uma porção de sua superfície sendo metálica, por exemplo, uma porção de sua superfície externa sendo metálica. O substrato metálico pode compreender qualquer metal que exige proteção contra corrosão. O substrato metálico pode compreender um metal ou liga selecionada de alumínio, por exemplo, ligas de alumínio. O substrato metálico pode ser uma liga de alumínio, por exemplo, ligas de alumínio com um ou mais metais selecionados do grupo que consiste em cobre, magnésio, manganês, silício, estanho e zinco. As ligas de alumínio podem ser uma liga compreendendo cobre. O substrato metálico pode ser uma liga contendo cobre, tal como uma liga de alumínio contendo cobre. A

quantidade de cobre na liga pode ser menos que cerca de 20%, menos que cerca de 18%, menos que cerca de 16%, menos que cerca de 14%, menos que cerca de 12%, menos que cerca de 10%, menos que cerca de 8%, ou menos que cerca de 6%. A liga de alumínio pode ser um liga aeroespacial, por exemplo, do tipo AA2XXX e AA7XXX. Por exemplo, a liga de alumínio pode ser do tipo AA2024 e AA7075. A liga de alumínio pode ser uma liga automotiva, por exemplo, do tipo AA6XXX. A liga de alumínio pode ser uma liga marítima, por exemplo, do tipo AA5XXX.

COMPOSIÇÕES E FORMULAÇÕES

[00127] A presente descrição também se refere a composições para inibir corrosão compreendendo (a) pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como descrito aqui e (b) pelo menos um metal selecionado de metais de terra rara, alcalinoterrosos e de transição, como descrito aqui, ou qualquer modalidade dos mesmos. Percebe-se que referência a qualquer combinação de (a) e (b) na composição descrita aqui se refere aos componentes individuais de (a) e (b) juntos em uma composição e não aos produtos de reação dos mesmos.

[00128] Por exemplo, as composições inibidoras de corrosão podem compreender (a) pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como descrito aqui ou qualquer modalidade do mesmo e (b) pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Ca, Sr, Ba, Sc e Zr. Por exemplo, pelo menos um metal pode ser qualquer um de Zn, Ce e Pr; pelo menos um metal pode ser Zn; pelo menos um metal pode ser Ce; ou pelo menos um metal pode ser Pr.

[00129] A composição inibidora de corrosão pode compreender (a) pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1(a) ou sal do mesmo, como descrito aqui ou qualquer modalidade do mesmo e (b) pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado

do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Ca, Sr, Ba, Sc e Zr.

[00130] A composição inibidora de corrosão pode compreender (a) pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1(a)(i) ou sal do mesmo, como descrito aqui ou qualquer modalidade do mesmo e (b) pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, Pr e Ce.

[00131] A composição inibidora de corrosão pode compreender (a) pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1(b) ou sal do mesmo, como descrito aqui ou qualquer modalidade do mesmo e (b) pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Ca, Sr, Ba, Sc e Zr.

[00132] A composição inibidora de corrosão pode compreender (a) pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1(b)(i) ou sal do mesmo, como descrito aqui ou qualquer modalidade do mesmo e (b) pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, Pr e Ce.

[00133] A composição inibidora de corrosão pode compreender (a) pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1(b)(ii) ou sal do mesmo, como descrito aqui ou qualquer modalidade do mesmo e (b) pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, Pr e Ce.

[00134] Vantagens adicionais podem ser alcançadas em que a concentração dos agentes de inibição de corrosão e sais metálicos ou sais metálicos mistos são providos a várias concentrações e faixas de razões. A concentração do agente de inibição de corrosão quando usado em combinação com um sal metálico ou sal metálico misto pode ser menos que cerca de 5×10^{-1} M, menos que cerca de 2×10^{-1} M, menos que cerca de 10^{-1} M, menos que

cerca de 5×10^{-2} M, menos que cerca de 2×10^{-2} M, menos que cerca de 10^{-2} M, menos que cerca de 5×10^{-3} M, menos que cerca de 2×10^{-3} M, ou menos que cerca de 10^{-3} M. A faixa de concentração do agente de inibição de corrosão quando usado em combinação com um sal metálico ou sal metálico misto pode ser de cerca de 5×10^{-1} M a cerca de 10^{-8} M, de cerca de 2×10^{-1} M a cerca de 2×10^{-8} M, de cerca de 10^{-1} M a cerca de 5×10^{-8} M, de cerca de 5×10^{-2} M a cerca de 10^{-7} M, de cerca de 2×10^{-2} M a cerca de 2×10^{-7} M, de cerca de 10^{-2} M a cerca de 5×10^{-7} M, de cerca de 5×10^{-3} M a cerca de 10^{-6} M, de cerca de 2×10^{-3} M a cerca de 2×10^{-6} M, de cerca de 10^{-3} M a cerca de 5×10^{-6} M, ou de cerca de 5×10^{-4} M a cerca de 10^{-5} M. A concentração do sal metálico ou sal metálico misto quando usado em combinação com um agente de inibição de corrosão pode ser menos que cerca de 5×10^{-1} M, menos que cerca de 2×10^{-1} M, menos que cerca de 10^{-1} M, menos que cerca de 5×10^{-2} M, menos que cerca de 2×10^{-2} M, menos que cerca de 10^{-2} M, menos que cerca de 5×10^{-3} M, menos que cerca de 2×10^{-3} M, ou menos que cerca de 10^{-3} M. A faixa de concentração do sal metálico ou sal metálico misto quando usado em combinação com um agente de inibição de corrosão pode ser de cerca de 5×10^{-1} M a cerca de 10^{-8} M, de cerca de 2×10^{-1} M a cerca de 2×10^{-8} M, de cerca de 10^{-1} M a cerca de 5×10^{-8} M, de cerca de 5×10^{-2} M a cerca de 10^{-7} M, de cerca de 2×10^{-2} M a cerca de 2×10^{-7} M, de cerca de 10^{-2} M a cerca de 5×10^{-7} M, de cerca de 5×10^{-3} M a cerca de 10^{-6} M, de cerca de 2×10^{-3} M a cerca de 2×10^{-6} M, de cerca de 10^{-3} M a cerca de 5×10^{-6} M, ou de cerca de 5×10^{-4} M a cerca de 10^{-5} M.

[00135] Em uma modalidade, a razão de sal metálico : agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão é provida com um excesso do sal metálico em comparação com o agente de inibição de corrosão. Por exemplo, a razão de sal metálico : agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão pode ser maior que cerca de 1:1, maior que cerca de 1,1:1, maior que cerca de 1,2:1, maior que cerca de 1,3:1, maior que

cerca de 1,4:1, maior que cerca de 1,5:1, maior que cerca de 1,6:1, maior que cerca de 1,7:1, maior que cerca de 1,8:1, maior que cerca de 1,9:1, maior que cerca de 2:1, maior que cerca de 3:1, maior que cerca de 4:1, maior que cerca de 5:1, maior que cerca de 6:1, maior que cerca de 7:1, maior que cerca de 8:1, maior que cerca de 9:1, ou mais maior que cerca de 10:1. A razão de sal metálico : agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão pode ser menos que cerca de 45:1, menos que cerca de 40:1, menos que cerca de 35:1, menos que cerca de 30:1, menos que cerca de 25:1, menos que cerca de 20:1, menos que cerca de 15:1, ou menos que cerca de 10:1. A razão de sal metálico : agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão pode ser provida em uma faixa maior que cerca de 1:1 a cerca de 45:1, cerca de 1.5:1 a cerca de 40:1, cerca de 2:1 a cerca de 35:1, cerca de 2.5:1 a cerca de 30:1, cerca de 3:1 a cerca de 25:1, cerca de 3.5:1 a cerca de 20:1, cerca de 4:1 a cerca de 15:1, ou cerca de 5:1 a cerca de 10:1. Por exemplo, a razão de sal metálico : agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão pode ser provido em um range de cerca de 1,1:1 a cerca de 45:1, cerca de 1,2:1 a cerca de 40:1, cerca de 1,3:1 a cerca de 35:1, cerca de 1,4:1 a cerca de 30:1, cerca de 1,5:1 a cerca de 25:1, cerca de 1,6:1 a cerca de 20:1, cerca de 1,7:1 a cerca de 15:1, cerca de 1,8:1 a cerca de 10:1, cerca de 1,9:1 a cerca de 9:1, ou cerca de 2:1 a cerca de 8:1.

[00136] As composições inibidoras de corrosão são adequadas para uso e aplicação em vários substratos, tais como substratos metálicos, e, por exemplo, podem ser providas como composições de revestimento. As composições podem incluir um ou mais outros aditivos ou agentes de inibição de corrosão adequados para uso particular com um tipo de substrato.

[00137] A composição de inibição de corrosão pode ser uma composição de revestimento compreendendo um polímero orgânico de formação de película. A composição de revestimento pode ser uma composição de tinta. A composição de revestimento pode compreender uma

ou mais resinas, por exemplo, resinas a base de epóxi. A composição de revestimento pode ser uma composição de tinta, por exemplo, uma composição de tinta a base de resina de epóxi.

[00138] A composição de revestimento pode ser uma composição de revestimento em pó, por exemplo, uma composição de revestimento em pó adequada para uso em revestimento em pó de vários substratos metálicos incluindo ligas de alumínio como descrito aqui ou aços.

[00139] A composição de revestimento pode ser uma composição de pulverização.

[00140] As composições de revestimento podem ser aplicadas a um substrato, tanto em uma condição molhada ou “não totalmente curada” que seca ou cura com o tempo, ou seja, o solvente evapora. Os revestimentos podem secar ou curar tanto naturalmente quanto por meios acelerados, por exemplo, um sistema de cura por luz ultravioleta para formar uma película ou tinta “curada”. Os revestimentos podem também ser aplicados em um estado semi ou totalmente curado, tal como um adesivo.

[00141] A composição de inibição de corrosão pode também ser uma composição de inibição de corrosão encapsulada. A composição de inibição de corrosão encapsulada pode compreender pelo menos uma película polimérica que encapsula pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como descrito aqui e pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado de metais de terra rara, alcalinoterrosos e de transição, como descrito aqui, ou qualquer modalidade do mesmo. Por exemplo, as composições inibidoras de corrosão encapsuladas podem compreender pelo menos uma película polimérica; pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Ca, Sr, Ba, Sc e Zr; e pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como descrito aqui ou qualquer modalidade do mesmo. A película

polimérica pode incluir uma espessura e permeabilidade predeterminadas para permitir difusão controlada dos íons de partícula mediante interação com água.

[00142] A composição de inibição de corrosão pode ser um kit de inibição de corrosão. O kit de inibição de corrosão pode compreender dois ou mais componentes e, por exemplo, incluir instruções que os compostos são misturados antes da aplicação em um substrato metálico. Por exemplo, um primeiro componente pode ser pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como descrito aqui e pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado de metais de terra rara, alcalinoterrosos e de transição, como descrito aqui, ou qualquer modalidade do mesmo; e um segundo componente pode ser uma composição de revestimento, por exemplo, uma composição de tinta. A composição de tinta pode ser uma composição de tinta a base de epóxi. Um terceiro componente pode ser um aditivo, por exemplo, um endurecedor para a resina ou qualquer aditivo descrito aqui.

[00143] As composições podem incluir uma lista de ingredientes, e/ou componentes, e podem também incluir uma lista de instruções para preparar e misturar os ingredientes e/ou componentes para produzir uma composição de revestimento.

[00144] Percebe-se que as composições podem incluir um ou mais aditivos, tais como pigmentos, cargas e extensores. Exemplos de aditivos adequados com os quais os inibidores de corrosão descritos aqui podem ser combinados incluem, por exemplo, aglutinantes, solventes, pigmentos (incluindo extensores, cargas, pigmentos de inibição de corrosão solúveis e não solúveis e similares), solventes, aditivos (por exemplo, agentes de cura, tensoativos, corantes, amino ácidos e similares), e assim por diante. Note que alguns aditivos podem também ser devidamente considerados um pigmento e vice-versa (por exemplo, agentes de fosqueamento). Mais especificamente,

esses “aditivos” incluem, mas sem se limitar a glicina, arginina, metionina e derivados de aminoácidos, tais como sulfóxido de metionina, sulfóxido de metila, e iodetos/iodatos, gelatina e derivados de gelatina, tais como gelatinas de animais e peixes, dextrinas lineares e cíclicas, incluindo ciclodextrina alfa e beta, ácido trifílico, triflatos, acetatos, talco, caolin, resinas de troca iônica de base orgânica, tais como resinas de troca catiônica e aniônica de base orgânica, resinas de troca iônica de base orgânica, tais como resinas de troca catiônica e aniônica de base orgânico, resinas de troca iônica de base orgânica que foram pré-trocadas ou reagidas com os sais, óxidos, e/ou material de óxidos de terra rara mistos, e sulfatos metálicos, tais como materiais de sulfatos de terra rara, sulfato de magnésio, sulfato de cálcio (formas anidras e hidratadas), sulfato estrôncio, sulfato de bário, e similares, e combinações dos mesmos.

[00145] Percebe-se que as composições podem compreender, ou consistir de qualquer um ou mais dos componentes ou aditivos descritos aqui.

[00146] As composições podem também incluir outros aditivos tais como modificadores de reologia, cargas, endurecedores, estabilizantes térmicos ou de UV, retardantes de chama, lubrificantes, agentes de superfície ativa. O(s) aditivo(s) é(são) normalmente presente(s) em uma quantidade de menos que cerca de 10% com base no peso total do tratamento de ativação ou a combinação de solvente(s), agente(s) e aditivo(s). Exemplos incluem:

(a) modificadores de reologia tais como celulose de hidroxipropil metila (por exemplo, Methocell 311, Dow), ureia modificada (por exemplo, Byk 411, 410) e amidas de ácido poli-hidróxicarboxílico (por exemplo, Byk 405);

(b) formadores de película tais como ésteres de diácido carboxílico (por exemplo, Lusolvan FBH, BASF) e glicol éteres (por exemplo, Dowanol, Dow);

(c) agentes umectantes tais como tensoativos fluorquímicos

(por exemplo, 3M Fluorad) e poli-dimetil-siloxano poliéter modificado (por exemplo, Byk 307, 333);

(d) tensoativos tais como derivados de ácido graxo (por exemplo, Bermadol SPS 2543, Akzo) e sais de amônio quaternário;

(e) dispersantes tais como tensoativos não iônicos a base de álcoois primários (por exemplo Merpol 4481, Dupont) e condensados de alquilfenol-formaldeído-bissulfeto (por exemplo, Clariants 1494);

(f) agentes antiespumantes;

(g) reagentes anticorrosão tais como ésteres de fosfato (por exemplo, ADD APT, Anticor C6), sal de alquilamônio (2-benzotiazolitio) ácido succínico (por exemplo, Irgacor 153 CIBA) e triazina ditiois;

(h) estabilizantes tais como derivados de benzimidazol (por exemplo, Bayer, Preventol BCM, proteção de película biocida);

(i) agentes de nivelamento tais como polímeros modificados por fluorocarboneto (por exemplo, EFKA 3777);

(j) pigmentos ou corantes tais como fluorescentes (Royale Pigment and Chemicals);

(k) corantes orgânicos e inorgânicos tal como fluorosceína; e

(l) ácidos de Lewis tais como cloreto de lítio, cloreto de zinco, cloreto de estrôncio, cloreto de cálcio e cloreto de alumínio.

(m) retardantes de chama adequados que retardam a propagação de chama, liberação de calor e/ou geração de fumaça que podem ser adicionados singularmente ou opcionalmente incluem:

- derivados de fósforo tais como moléculas contendo grupos funcionais fosfato, polifosfato, fosfitos, fosfazina e fosfina, por exemplo, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, polifosfato de melamina, fosfato de amônia, polifosfato de amônia, fosfato de pentaeritritol, fosfito de melamina e trifetil fosfina.

- Nitrogênio contendo derivados tais como melamina,

cianurato de melamina, ftalato de melamina, ftalimida de melamina, melam, melem, melon, cianurato de melam, cianurato de melem, cianurato de melon, hexametileno tetramina, imidazol, adenina, guanina, citosina e timina.

- Moléculas contendo grupos funcionais borato tais como borato de amônia e borato de zinco.
- Moléculas contendo dois ou mais grupos álcool tais como pentaeritritol, álcool de polietileno, poliglicóis e carboidratos, por exemplo, glicose, sacarose e amido.
- Moléculas que liberam endotermicamente gases de decomposição não combustíveis, tais como, hidróxidos de metal, por exemplo, hidróxido de magnésio e hidróxido de alumínio.
- Grafite expansível.

MÉTODO PARA SELECIONAR COMPOSIÇÕES INIBIDORAS DE CORROSÃO

[00147] A presente descrição também se refere a um método para selecionar composições inibidoras de corrosão para inibir corrosão.

[00148] A meta principal no método é estabelecer uma seleção de (a) pelo menos um composto heterocíclico orgânico da Fórmula 1 como descrito aqui; e (b) pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto, em que o metal é selecionado de metais de terra rara, alcalinoterrosos e de transição, como descrito aqui, ou qualquer modalidade do mesmo, usando uma técnica de classificação de alta produção.

[00149] O método de rápida classificação proporciona as seguintes vantagens: (1) ele é rápido, por exemplo, reduz o tempo por experimento e aumenta o número de experimentos por unidade de tempo, (2) reduz o tempo de preparação por experimento e também reduz o tempo que se leva para a análise de resultados e (3) correlaciona com os padrões de corrosão ou métodos de teste existentes. De um ponto de vista ambiental, a quantidade de material e soluções usadas e que exigem disposição é significativamente

reduzida usando o método de classificação rápida descrito.

[00150] A classificação rápida de composições inibidoras de corrosão pode ocorrer em uma solução de cloreto de sódio (NaCl) e à temperatura ambiente por 24 horas em um bloco de polidimetilasiloxano de oitenta e oito poços (PDMS) posto em contato com a superfície de um substrato metálico. O substrato metálico pode ser uma liga contendo cobre, tal como a liga de alumínio contendo cobre. As soluções de NaCl podem ser preparadas a concentrações de cerca de 10^{-1} a cerca de 10^{-6} M.

[00151] O teste de classificação rápida permite análise de corrosão das composições inibidoras de corrosão por meio de formação de imagem. O processamento da imagem é importante para esta técnica em virtude da necessidade de capturar todo o dano pela corrosão em uma imagem para processamento. A técnica de análise de imagem semiquantitativa analisa simultaneamente a corrosão de forma a corresponder à corrosão observada visualmente. Duas fotografias da amostra em diferentes condições de iluminação são combinadas usando imagens em camadas e inversas em Adobe PhotoShop® para converter a corrosão resultante em um valor de brilho e então imagens de máscara de amostra e máscara de fundo são criadas para análise. A corrosão observada é convertida em valores de corrosão em uma escala de 0–10 com repetições em 4 placas e múltiplas repetições por placa consistentemente dentro de 10% uma da outra.

EXEMPLOS

[00152] A fim de que a presente descrição possa ser mais claramente entendida, modalidades da descrição são descritas em detalhes adicionais a seguir pela referência aos materiais experimentais, metodologias e exemplos seguintes não limitantes.

Procedimento Geral para a rápida classificação de composições inibidoras de corrosão

[00153] As composições inibidoras de corrosão incluem uma mistura

de pelo menos um sal metálico ou sal metálico misto com pelo menos um agente de inibição de corrosão, como descrito aqui. Cada sal metálico ou sal metálico misto foi adicionado a uma solução de NaCl 0,1 M em água deionizada a uma concentração de 10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 2×10^{-4} M, 10^{-4} M, 5×10^{-5} M, 2×10^{-5} M, e 10^{-5} M. Cada agente de inibição de corrosão foi adicionado a uma solução de NaCl 0,1 M em água deionizada a uma concentração de 10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 2×10^{-4} M, 10^{-4} M, 5×10^{-5} M, 2×10^{-5} M, e 10^{-5} M.

[00154] Um volume final de 200 μ L da composição inibidora de corrosão foi adicionado a um bloco de polidimetilassiloxano de oitenta e oito poços (PDMS) posto em contato com uma superfície de um substrato metálico. As composições inibidoras de corrosão compreendem várias combinações de sal metálico ou sal metálico misto com agente de inibição de corrosão, em que as faixas incluem entre 1:1 a 45:1 de sal metálico : agente de inibição de corrosão.

[00155] Os experimentos de corrosão se deram naturalmente por 24 horas à temperatura ambiente (20 °C). Durante o experimento, os furos foram folgadoamente cobertos com uma película de plástico para impedir que as composições inibidoras de corrosão evaporem, ainda permitindo difusão de ar.

[00156] No final do período de 24 horas, o conjunto foi invertido, as composições inibidoras de corrosão descartadas e cada poço lavado com água deionizada. O conjunto foi desmontado e a borracha de PDMS removida. Os círculos de corrosão na placa foram lavados novamente e o líquido em excesso removido com ar comprimido. O substrato metálico foi deixado secar por 12 horas em um dessecador contendo sílica gel autoindicativa à temperatura ambiente antes da formação de imagem.

[00157] Duas fotografias da amostra em diferentes condições de iluminação são combinadas usando imagens em camadas e inversas em Adobe PhotoShop[®] para converter a corrosão resultante em um valor de

brilho e então imagens de máscara de amostra e máscara de fundo são criadas para análise. Os valores de brilho foram classificados de 0 (mais escuro, menor quantidade de corrosão) a 100 (mais brilhante, máxima quantidade de corrosão). A corrosão observada é convertida em valores de corrosão em uma escala de 0–10 com repetições em 4 placas e múltiplas repetições por placa consistentemente dentro de 10% uma da outra. Tipicamente, um valor de 0 representa a menor quantidade de corrosão e um valor de 10 representa a máxima quantidade de corrosão.

[00158] Na Figura 1a e Figura 1b, uma tabela de valores de corrosão em uma escala de 0-10 do método de classificação rápida de poços de 24 hora para várias composições inibidoras de corrosão é mostrada. A seleção de composição inibidora de corrosão é selecionada de (a) agentes de inibição de corrosão da Fórmula 1, compostos 12, 13, 16 e 17, e (b) sal metálico ou sal metálico misto, Ce e Zn, como descrito aqui, e provido a várias concentrações. Os valores de corrosão de comparação são também mostrados para a mesma seleção de agentes de inibição de corrosão e sais metálicos ou sais metálicos mistos. A Figura 1a e Figura 1b mostram o método de classificação rápida realizado na liga de alumínio contendo cobre, AA7075. As concentrações dos sais metálicos mostrada na Figura 1b são as mesmas da concentração dos sais metálicos mostrados na Figura 1a.

[00159] Na Figura 2a e Figura 2b, uma tabela de valores de corrosão em uma escala de 0-10 do método de classificação rápida de poços de 24 hora para várias composições inibidoras de corrosão é mostrada. A seleção da composição inibidora de corrosão é feita de (a) agentes de inibição de corrosão da Fórmula 1, compostos 12, 13, 16 e 17, e (b) sais metálicos, Ce e Zn como descrito aqui, e provido a várias concentrações. Valores de corrosão de comparação são também mostrados para a mesma seleção de agentes de inibição de corrosão e sal metálico ou sal metálico misto. A Figura 2a e Figura 2b mostram o método de classificação rápida realizado em uma liga de

alumínio contendo cobre, AA2024. A concentração dos sais metálicos mostrada na Figura 2b é a mesma concentração dos sais metálicos mostrada na Figura 2a.

Exemplo 1a

[00160] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 16 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA7075, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 1a mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 1b

[00161] ZnCl_2 e o Composto 16 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA7075, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 1a mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 2a

[00162] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 17 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA7075, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 1a mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 2b

[00163] ZnCl_2 e o Composto 17 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA7075, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 1a mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens

proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 3a

[00164] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e Composto 12 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA7075, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 1b mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 3b

[00165] ZnCl_2 e o Composto 12 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA7075, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 1b mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 4a

[00166] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 13 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA7075, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 1b mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 4b

[00167] ZnCl_2 e o Composto 13 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA7075, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 1b mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas

várias faixas de concentração.

Exemplo 5a

[00168] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e Composto 16 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA2024, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 2a mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 5b

[00169] ZnCl_2 e o Composto 16 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA2024, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 2a mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 6a

[00170] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 17 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA2024, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 2a mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 6b

[00171] ZnCl_2 e o Composto 17 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA2024, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 2a mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 7a

[00172] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 12 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA2024, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 2b mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 7b

[00173] ZnCl_2 e Composto 12 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA2024, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 2b mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 8a

[00174] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 13 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA2024, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 2b mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Exemplo 8b

[00175] ZnCl_2 e o Composto 13 foram preparados e transferidos para o PDMS de oitenta e oito poços posto em contato com o substrato metálico tipo AA2024, e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. A Figura 2b mostra que a combinação fornece resultados que suportam as vantagens proporcionadas pela combinação, que são particularmente sinérgicas nas várias faixas de concentração.

Procedimento Geral para os testes eletroquímicos de resistência de

polarização

[00176] A composição inibidora de corrosão inclui uma mistura de pelo menos um metal com pelo menos um agente de inibição de corrosão da Fórmula 1, como descrito aqui. Cada metal foi adicionado à solução de NaCl 0,1 M em água deionizada a uma concentração de 10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 2×10^{-4} M, 10^{-4} M, 5×10^{-5} M, 2×10^{-5} M, e 10^{-5} M. Cada agente de inibição de corrosão foi adicionado a uma solução de NaCl 0,1 M em água deionizada a uma concentração de 10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 2×10^{-4} M, 10^{-4} M, 5×10^{-5} M, 2×10^{-5} M e 10^{-5} M.

[00177] O substrato metálico (3 cm x 3 cm de área superficial) sofreu abrasão usando 3M Scotchbrite grau fino. Substratos metálicos, por exemplo, AA2024 e AA7075, foram lavados com água deionizada e secos ao ar. Uma malha de titânio e o eletrodo calomel saturado (SCE) constituíram os contraeletrodos e eletrodos de referência, respectivamente, a ser acoplados com o eletrodo de trabalho para formar uma célula de 3 eletrodos padrão. Cada composição inibidora de corrosão foi deixada em um potencial de circuito aberto (OCP) por um período de 5 minutos antes de iniciar a varredura de polarização. Polarização linear foi medida em uma faixa de potencial de ± 10 mV vs. OCP a uma velocidade de varredura de 0,167 mV/s a cada hora por 168 horas. Valores de resistência de polarização, R_p , foram deduzidos da inclinação da densidade de corrente vs. linhas de potencial ajustada. Os testes foram realizados em soluções de 180 mL abertas ao ar por 168 horas. Os experimentos de polarização foram realizados usando um 16 canais-VMP3 (potenciostato multicanais variável) com o software v10.4 EC-lab.

Exemplo 9

[00178] ZnCl_2 e o Composto 17 foram preparados e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. O substrato metálico foi AA2024 e preparado como anteriormente descrito. A Figura 3 mostra que a

combinação fornece um resultado sinérgico surpreendente em relação aos componentes individuais.

Exemplo 10

[00179] ZnCl_2 e o Composto 17 foram preparados e analisados de acordo com o processo geral supradescrito. O substrato metálico foi AA7075 e preparado como anteriormente descrito.

Exemplo 11

[00180] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e Composto 23 foram preparados a uma concentração de 10^{-4} M e analisados de acordo com o procedimento geral aqui descrito. $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 23 foram preparados a uma concentração de 10^{-4} M e analisados de acordo com o procedimento geral aqui descrito. O substrato metálico foi AA2024 e preparado como anteriormente descrito. As combinações foram comparadas com o inibidor de corrosão padrão da indústria, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, solução de NaCl 0,1 M a 10^{-4} M. Os resultados observados das combinações mostraram ter propriedades de inibição de corrosão significativamente melhorados em relação ao inibidor de corrosão padrão da indústria.

Exemplo 12

[00181] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 23 foram preparados a uma concentração de 10^{-4} M e analisados de acordo com o procedimento geral aqui descrito. $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o Composto 23 foram preparados a uma concentração de 10^{-4} M e analisados de acordo com o procedimento geral aqui descrito. O substrato metálico foi AA7075 e preparado como anteriormente descrito. As combinações foram comparadas com o inibidor de corrosão padrão da indústria, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, solução de NaCl 0,1 M a 10^{-4} M. Os resultados observados das combinações mostraram ter propriedades de inibição de corrosão significativamente melhorados em relação ao inibidor de corrosão padrão da indústria.

Exemplo 13

[00182] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi preparado a uma concentração de 10^{-4} M e o Composto 23 foi preparado a uma concentração de 2×10^{-5} M, e analisado de acordo com o procedimento geral aqui descrito. $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparado a uma concentração de 10^{-4} M e o Composto 23 foi preparado a uma concentração de 2×10^{-5} M, e analisado de acordo com o procedimento geral aqui descrito. O substrato metálico foi AA2024 e preparado como anteriormente descrito. As combinações foram comparadas com o inibidor de corrosão padrão da indústria, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, solução de NaCl 0,1 M a 10^{-4} M. Os resultados observados das combinações mostraram ter propriedades de inibição de corrosão significativamente melhoradas em relação ao inibidor de corrosão padrão da indústria.

Exemplo 14

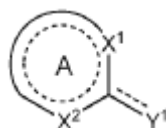
[00183] $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi preparado a uma concentração de 10^{-4} M e o Composto 23 foi preparado a uma concentração de 2×10^{-5} M, e analisado de acordo com o procedimento geral aqui descrito. $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparado a uma concentração de 10^{-4} M e o Composto 23 foi preparado a uma concentração de 2×10^{-5} M, e analisado de acordo com o procedimento geral aqui descrito. O substrato metálico foi AA7075 e preparado como anteriormente descrito. As combinações foram comparadas com o inibidor de corrosão padrão da indústria, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, solução de NaCl 0,1 M a 10^{-4} M. Os resultados observados das combinações mostraram ter propriedades de inibição de corrosão significativamente melhorados em relação ao inibidor de corrosão padrão da indústria.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para proteger um substrato da corrosão, caracterizado pelo fato de que compreende aplicar uma composição inibidora de corrosão a uma superfície de um substrato, em que a composição inibidora de corrosão compreende:

pelo menos um sal de metal ou sal de metal misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Sc, e Zr; e

pelo menos um agente inibidor de corrosão selecionado de um composto heterocíclico orgânico de Fórmula 1:



Fórmula 1

em que

A é um anel arila, heteroarila ou heterocíclico de 5 ou 6 membros, que é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes e opcionalmente fundido com um ou mais anéis arila ou heteroarila, em que uma linha pontilhada representa uma ou mais ligações duplas opcionais;

Y^1 é selecionado de S ou SH, em que a linha pontilhada representa uma ligação dupla quando Y^1 é S ou está ausente quando Y^1 é SH;

X^1 é selecionado de N, NH, O, e S;

X^2 é selecionado de N, NR^5 , O, S, CR^6 e CR^7R^8 ;

R^5 é selecionado de hidrogênio, amino, alquila C_1 - C_{10} , alquenila C_2 - C_{10} , alquinila C_2 - C_{10} , arila e heteroarila, em que cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

R^6 , R^7 e R^8 são, cada um, independentemente selecionados de hidrogênio, halo, tiol, amino, alquila C_1 - C_{10} , alquenila C_2 - C_{10} , alquinila C_2 - C_{10} , arila e heteroarila, em que cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila,

arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído,

em que cada um de sal de metal ou sal de metal misto e o agente inibidor de corrosão são providos como componentes individuais na composição,

a faixa de concentração do agente de inibição de corrosão é de 10^{-3} M a 5×10^{-6} M, e

a razão de sal metálico:agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão é provida com um excesso do sal metálico em comparação com o agente de inibição de corrosão.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão de sal metálico:agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão é de 2:1 até 45:1.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o anel A é selecionado de um anel heteroarila ou heterocíclico monocíclico de 5 ou 6 membros opcionalmente substituído ou um anel heteroarila ou heterocíclico bicíclico opcionalmente substituído, em que o anel bicíclico tem dois anéis independentemente selecionados de anéis de 5 e 6 membros.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que Y^1 é SH.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que X^1 e X^2 são cada selecionados de N, NH e S.

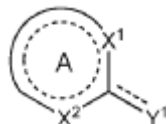
6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado de pelo menos um de La, Pr, Ce, Co, e Y ou pelo menos um de Zn, Pr e Ce.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o substrato é um substrato metálico contendo cobre.

8. Composição para proteger substratos da corrosão, caracterizada pelo fato de que a composição compreende:

pelo menos um sal de metal ou sal de metal misto, em que o metal é selecionado do grupo que consiste em Zn, La, Pr, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Co, Y, Sc, e Zr; e

pelo menos um agente inibidor de corrosão selecionado de um composto heterocíclico orgânico de Fórmula 1:



Fórmula 1

em que

A é um anel arila, heteroarila ou heterocíclico de 5 ou 6 membros, que é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes e opcionalmente fundido com um ou mais anéis arila ou heteroarila, em que uma linha pontilhada representa uma ou mais ligações duplas opcionais;

Y¹ é selecionado de S ou SH, em que a linha pontilhada representa uma ligação dupla quando Y¹ é S ou está ausente quando Y¹ é SH;

X¹ é selecionado de N, NH, O, e S;

X² é selecionado de N, NR⁵, O, S, CR⁶ e CR⁷R⁸;

R⁵ é selecionado de hidrogênio, amino, alquilaC₁-C₁₀, alquenilaC₂-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, arila e heteroarila, em que cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído; e

R⁶, R⁷ e R⁸ são, cada um, independentemente selecionados de hidrogênio, halo, tiol, amino, alquilaC₁-C₁₀, alquenilaC₂-C₁₀, alquinilaC₂-C₁₀, arila e heteroarila, em que cada grupo amino, alquila, alquenila, alquinila, arila ou heteroarila pode ser opcionalmente substituído,

em que cada um de sal de metal ou sal de metal misto e o agente inibidor de corrosão são providos como componentes individuais na composição,

a faixa de concentração do agente de inibição de corrosão é de

10^{-3} M a 5×10^{-6} M, e

a razão de sal metálico:agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão é provida com um excesso do sal metálico em comparação com o agente de inibição de corrosão.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a razão de sal metálico:agente de inibição de corrosão na composição inibidora de corrosão é de 2:1 até 45:1.

10. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a composição é:

(a) uma composição de revestimento compreendendo um polímero orgânico formador de filme, opcionalmente em que o polímero orgânico formador de filme compreende uma ou mais resinas de base epóxi; ou

(b) uma composição de revestimento em pó compreendendo um ou mais aditivos adequados para uso em revestimentos em pó.

11. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de compreender ainda um ou mais aditivos compreendendo um ou mais pigmentos, cargas e extensores.

12. Processo para preparar uma composição de revestimento inibidora de corrosão para aplicação a um substrato, o processo caracterizado pelo fato de que compreende formar uma composição por mistura de um polímero orgânico formador de filme e uma composição inibidora de corrosão como definida na reivindicação 8.

13. Substrato revestido, caracterizado pelo fato de que compreende um substrato revestido com uma composição inibidora de corrosão como definida na reivindicação 8, opcionalmente em que:

(a) a composição inibidora de corrosão é aplicada como um revestimento direto a uma superfície do substrato e/ou

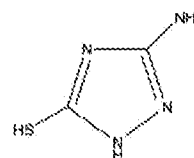
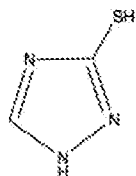
(b) o substrato é um substrato metálico contendo cobre.

14. Kit, caracterizado pelo fato de que compreende:

- (a) uma composição inibidora de corrosão para proteger substratos da corrosão como definida na reivindicação 8 ou 9; e
- (b) uma composição de revestimento.

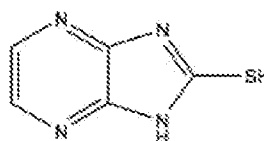
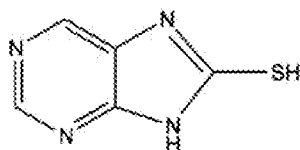
Figura 1a

7075



			10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁹	10 ⁻²⁰	10 ⁻²¹	10 ⁻²²	10 ⁻²³	10 ⁻²⁴	10 ⁻²⁵	10 ⁻²⁶	10 ⁻²⁷	10 ⁻²⁸	10 ⁻²⁹	10 ⁻³⁰	10 ⁻³¹	10 ⁻³²	10 ⁻³³	10 ⁻³⁴	10 ⁻³⁵	10 ⁻³⁶	10 ⁻³⁷	10 ⁻³⁸	10 ⁻³⁹	10 ⁻⁴⁰	10 ⁻⁴¹	10 ⁻⁴²	10 ⁻⁴³	10 ⁻⁴⁴	10 ⁻⁴⁵	10 ⁻⁴⁶	10 ⁻⁴⁷	10 ⁻⁴⁸	10 ⁻⁴⁹	10 ⁻⁵⁰	10 ⁻⁵¹	10 ⁻⁵²	10 ⁻⁵³	10 ⁻⁵⁴	10 ⁻⁵⁵	10 ⁻⁵⁶	10 ⁻⁵⁷	10 ⁻⁵⁸	10 ⁻⁵⁹	10 ⁻⁶⁰	10 ⁻⁶¹	10 ⁻⁶²	10 ⁻⁶³	10 ⁻⁶⁴	10 ⁻⁶⁵	10 ⁻⁶⁶	10 ⁻⁶⁷	10 ⁻⁶⁸	10 ⁻⁶⁹	10 ⁻⁷⁰	10 ⁻⁷¹	10 ⁻⁷²	10 ⁻⁷³	10 ⁻⁷⁴	10 ⁻⁷⁵	10 ⁻⁷⁶	10 ⁻⁷⁷	10 ⁻⁷⁸	10 ⁻⁷⁹	10 ⁻⁸⁰	10 ⁻⁸¹	10 ⁻⁸²	10 ⁻⁸³	10 ⁻⁸⁴	10 ⁻⁸⁵	10 ⁻⁸⁶	10 ⁻⁸⁷	10 ⁻⁸⁸	10 ⁻⁸⁹	10 ⁻⁹⁰	10 ⁻⁹¹	10 ⁻⁹²	10 ⁻⁹³	10 ⁻⁹⁴	10 ⁻⁹⁵	10 ⁻⁹⁶	10 ⁻⁹⁷	10 ⁻⁹⁸	10 ⁻⁹⁹	10 ⁻¹⁰⁰	10 ⁻¹⁰¹	10 ⁻¹⁰²	10 ⁻¹⁰³	10 ⁻¹⁰⁴	10 ⁻¹⁰⁵	10 ⁻¹⁰⁶	10 ⁻¹⁰⁷	10 ⁻¹⁰⁸	10 ⁻¹⁰⁹	10 ⁻¹¹⁰	10 ⁻¹¹¹	10 ⁻¹¹²	10 ⁻¹¹³	10 ⁻¹¹⁴	10 ⁻¹¹⁵	10 ⁻¹¹⁶	10 ⁻¹¹⁷	10 ⁻¹¹⁸	10 ⁻¹¹⁹	10 ⁻¹²⁰	10 ⁻¹²¹	10 ⁻¹²²	10 ⁻¹²³	10 ⁻¹²⁴	10 ⁻¹²⁵	10 ⁻¹²⁶	10 ⁻¹²⁷	10 ⁻¹²⁸	10 ⁻¹²⁹	10 ⁻¹³⁰	10 ⁻¹³¹	10 ⁻¹³²	10 ⁻¹³³	10 ⁻¹³⁴	10 ⁻¹³⁵	10 ⁻¹³⁶	10 ⁻¹³⁷	10 ⁻¹³⁸	10 ⁻¹³⁹	10 ⁻¹⁴⁰	10 ⁻¹⁴¹	10 ⁻¹⁴²	10 ⁻¹⁴³	10 ⁻¹⁴⁴	10 ⁻¹⁴⁵	10 ⁻¹⁴⁶	10 ⁻¹⁴⁷	10 ⁻¹⁴⁸	10 ⁻¹⁴⁹	10 ⁻¹⁵⁰	10 ⁻¹⁵¹	10 ⁻¹⁵²	10 ⁻¹⁵³	10 ⁻¹⁵⁴	10 ⁻¹⁵⁵	10 ⁻¹⁵⁶	10 ⁻¹⁵⁷	10 ⁻¹⁵⁸	10 ⁻¹⁵⁹	10 ⁻¹⁶⁰	10 ⁻¹⁶¹	10 ⁻¹⁶²	10 ⁻¹⁶³	10 ⁻¹⁶⁴	10 ⁻¹⁶⁵	10 ⁻¹⁶⁶	10 ⁻¹⁶⁷	10 ⁻¹⁶⁸	10 ⁻¹⁶⁹	10 ⁻¹⁷⁰	10 ⁻¹⁷¹	10 ⁻¹⁷²	10 ⁻¹⁷³	10 ⁻¹⁷⁴	10 ⁻¹⁷⁵	10 ⁻¹⁷⁶	10 ⁻¹⁷⁷	10 ⁻¹⁷⁸	10 ⁻¹⁷⁹	10 ⁻¹⁸⁰	10 ⁻¹⁸¹	10 ⁻¹⁸²	10 ⁻¹⁸³	10 ⁻¹⁸⁴	10 ⁻¹⁸⁵	10 ⁻¹⁸⁶	10 ⁻¹⁸⁷	10 ⁻¹⁸⁸	10 ⁻¹⁸⁹	10 ⁻¹⁹⁰	10 ⁻¹⁹¹	10 ⁻¹⁹²	10 ⁻¹⁹³	10 ⁻¹⁹⁴	10 ⁻¹⁹⁵	10 ⁻¹⁹⁶	10 ⁻¹⁹⁷	10 ⁻¹⁹⁸	10 ⁻¹⁹⁹	10 ⁻²⁰⁰	10 ⁻²⁰¹	10 ⁻²⁰²	10 ⁻²⁰³	10 ⁻²⁰⁴	10 ⁻²⁰⁵	10 ⁻²⁰⁶	10 ⁻²⁰⁷	10 ⁻²⁰⁸	10 ⁻²⁰⁹	10 ⁻²¹⁰	10 ⁻²¹¹	10 ⁻²¹²	10 ⁻²¹³	10 ⁻²¹⁴	10 ⁻²¹⁵	10 ⁻²¹⁶	10 ⁻²¹⁷	10 ⁻²¹⁸	10 ⁻²¹⁹	10 ⁻²²⁰	10 ⁻²²¹	10 ⁻²²²	10 ⁻²²³	10 ⁻²²⁴	10 ⁻²²⁵	10 ⁻²²⁶	10 ⁻²²⁷	10 ⁻²²⁸	10 ⁻²²⁹	10 ⁻²³⁰	10 ⁻²³¹	10 ⁻²³²	10 ⁻²³³	10 ⁻²³⁴	10 ⁻²³⁵	10 ⁻²³⁶	10 ⁻²³⁷	10 ⁻²³⁸	10 ⁻²³⁹	10 ⁻²⁴⁰	10 ⁻²⁴¹	10 ⁻²⁴²	10 ⁻²⁴³	10 ⁻²⁴⁴	10 ⁻²⁴⁵	10 ⁻²⁴⁶	10 ⁻²⁴⁷	10 ⁻²⁴⁸	10 ⁻²⁴⁹	10 ⁻²⁵⁰	10 ⁻²⁵¹	10 ⁻²⁵²	10 ⁻²⁵³	10 ⁻²⁵⁴	10 ⁻²⁵⁵	10 ⁻²⁵⁶	10 ⁻²⁵⁷	10 ⁻²⁵⁸	10 ⁻²⁵⁹	10 ⁻²⁶⁰	10 ⁻²⁶¹	10 ⁻²⁶²	10 ⁻²⁶³	10 ⁻²⁶⁴	10 ⁻²⁶⁵	10 ⁻²⁶⁶	10 ⁻²⁶⁷	10 ⁻²⁶⁸	10 ⁻²⁶⁹	10 ⁻²⁷⁰	10 ⁻²⁷¹	10 ⁻²⁷²	10 ⁻²⁷³	10 ⁻²⁷⁴	10 ⁻²⁷⁵	10 ⁻²⁷⁶	10 ⁻²⁷⁷	10 ⁻²⁷⁸	10 ⁻²⁷⁹
--	--	--	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Figura 1b

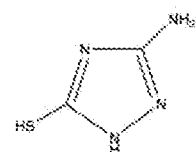
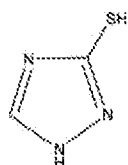
[illegible]

Ce

Zn

Figura 2a

2024



Ce

Zn

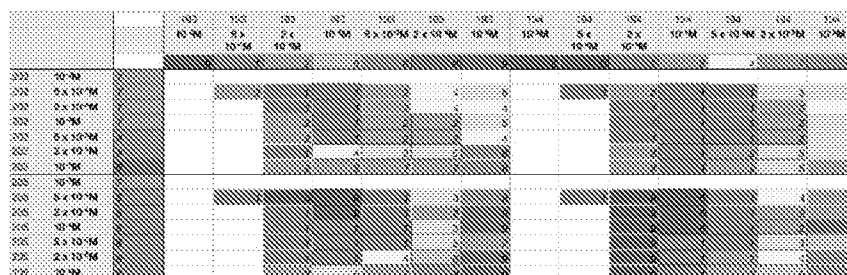
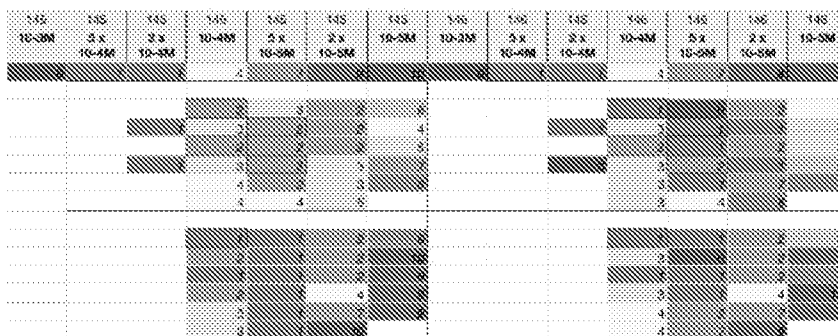
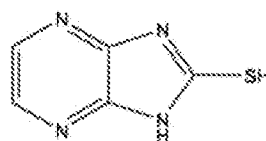
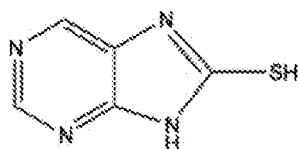


Figura 2b



Ce

Zn

Figura 3

