

(19)日本国特許庁(JP)

**(12)特許公報(B2)**

(11)特許番号  
**特許第7260957号**  
**(P7260957)**

(45)発行日 令和5年4月19日(2023.4.19)

(24)登録日 令和5年4月11日(2023.4.11)

(51)国際特許分類

C 2 3 F	11/00 (2006.01)	F I	C 2 3 F	11/00	D
C 0 9 D	5/03 (2006.01)		C 0 9 D	5/03	
C 0 9 D	5/08 (2006.01)		C 0 9 D	5/08	
C 0 9 D	7/40 (2018.01)		C 0 9 D	7/40	
C 0 9 D	163/00 (2006.01)		C 0 9 D	163/00	

請求項の数 15 (全36頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-551067(P2017-551067)  
 (86)(22)出願日 平成28年3月31日(2016.3.31)  
 (65)公表番号 特表2018-515689(P2018-515689  
 A)  
 (43)公表日 平成30年6月14日(2018.6.14)  
 (86)国際出願番号 PCT/AU2016/050245  
 (87)国際公開番号 WO2016/154680  
 (87)国際公開日 平成28年10月6日(2016.10.6)  
 審査請求日 平成31年3月28日(2019.3.28)  
 審判番号 不服2021-12207(P2021-12207/J  
 1)  
 審判請求日 令和3年9月13日(2021.9.13)  
 (31)優先権主張番号 62/141,084  
 (32)優先日 平成27年3月31日(2015.3.31)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関 最終頁に続く

(73)特許権者 511307096  
 コモンウェルス サイエンティフィック  
 アンド インダストリアル リサーチ オ  
 ーガニゼーション  
 オーストラリア国 アクトン エーシーテ  
 ィー 2601, クルーニーズ ロス ス  
 トリート  
 (73)特許権者 500520743  
 ザ・ボーイング・カンパニー  
 The Boeing Company  
 アメリカ合衆国、60606-1596  
 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサ  
 イド・プラザ、100  
 (74)代理人 110002077  
 園田・小林弁理士法人 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板を腐食から保護する方法、腐食を抑制するための組成物、当該組成物を調製するための方法、当該組成物によるコーティング基板の製造方法、及び、当該組成物を含むキット

**(57)【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

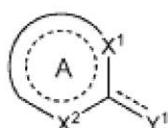
腐食抑制剤組成物を基板の表面に塗布することを含む、基板を腐食から保護する方法であって、

基板が銅、マグネシウム及びマンガンからなる群より選択される一又は複数の金属とアルミニウムの合金であり、

腐食抑制剤組成物が：

金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Sc、及びZrからなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩と；

式 1 :



式 1

[上式中、

A は、一又は複数の置換基で置換されていてもよく、且つ一又は複数のアリール又はヘ

テロアリール環と縮合している、5又は6員のヘテロアリール又は複素環式環であって、点線は、一又は複数の任意選択的な二重結合を表し；

$Y^1$  は、S又はSHから選択され、点線は、 $Y^1$ がSであるとき二重結合を表し、又は $Y^1$ がSHであるとき存在せず；

$X^1$  は、N、NH及びOから選択され；

$X^2$  は、N、NR<sup>5</sup>、O、CR<sup>6</sup>及びCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>から選択され；

$R^5$  は、水素、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；

$R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれが独立して、水素、ハロ、チオール、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよい】

の有機複素環式化合物から選択される少なくとも一の腐食抑制剤とを含み、

前記金属塩又は混合金属塩及び前記腐食抑制剤の各々は、腐食抑制剤組成物中の個別の成分として提供されたものであって予め形成された有機金属錯体ではなく、

腐食抑制剤組成物中の前記金属塩又は混合金属塩：前記腐食抑制剤の重量比率が、1：1から45：1の範囲内で提供される、方法。

#### 【請求項2】

$Y^1$ がSHである、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項3】

$X^1$ および $X^2$ がそれぞれ独立してN及びNHから選択される、請求項1または2に記載の方法。

#### 【請求項4】

金属がLa、Pr、Ce、Co、及びYの少なくとも一から、あるいはZn、Pr及びCeの少なくとも一から選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

#### 【請求項5】

基板が銅含有アルミニウム合金である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

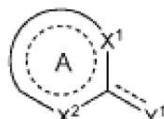
#### 【請求項6】

基板を腐食から保護するための腐食抑制剤組成物であって：

基板が銅、マグネシウム及びマンガンからなる群より選択される一又は複数の金属とアルミニウムの合金であり、

金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Sc、及びZrからなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩と；

式1：



式1

[上式中、

Aは、一又は複数の置換基で置換されていてもよく、且つ一又は複数のアリール又はヘテロアリール環と縮合している、5又は6員のヘテロアリール又は複素環式環であって、点線は、一又は複数の任意選択的な二重結合を表し；

$Y^1$ は、S又はSHから選択され、点線は、 $Y^1$ がSであるとき二重結合を表し、又は $Y^1$ がSHであるとき存在せず；

10

20

30

40

50

$X^1$  は、N、NH及びOから選択され；  
 $X^2$  は、N、NR<sup>5</sup>、O、CR<sup>6</sup>及びCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>から選択され；  
R<sup>5</sup> は、水素、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；  
R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれが独立して、水素、ハロ、チオール、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよい】  
の有機複素環式化合物から選択される少なくとも一の腐食抑制剤と  
を含み、

前記金属塩又は混合金属塩及び前記腐食抑制剤の各々は、腐食抑制剤組成物中の個別の成分として提供されたものであって予め形成された有機金属錯体ではなく、

腐食抑制剤組成物中の前記金属塩又は混合金属塩：前記腐食抑制剤の重量比率が、1：1から45：1の範囲内で提供される、腐食抑制剤組成物。

#### 【請求項7】

前記腐食抑制剤の濃度範囲が10<sup>-3</sup>Mから5×10<sup>-6</sup>Mである、請求項6に記載の腐食抑制剤組成物。

#### 【請求項8】

前記金属塩又は混合金属塩の濃度範囲が10<sup>-3</sup>Mから5×10<sup>-6</sup>Mである、請求項6または7に記載の腐食抑制剤組成物。

#### 【請求項9】

一又は複数のエポキシベースの樹脂を含む膜形成有機ポリマーを含むコーティング組成物である、請求項6から8のいずれか一項に記載の腐食抑制剤組成物。

#### 【請求項10】

パウダーコーティングにおける使用に適した一又は複数の添加剤を含むパウダーコーティング組成物である、請求項6に記載の腐食抑制剤組成物。

#### 【請求項11】

一又は複数の顔料、充填剤及び增量剤を含む一又は複数の添加剤をさらに含む、請求項6から9のいずれか一項に記載の腐食抑制剤組成物。

#### 【請求項12】

膜形成有機ポリマーと請求項6から8のいずれか一項に記載の腐食抑制剤組成物とを混合することにより組成物を形成することを含む、基板に塗布するための腐食抑制剤コーティング組成物を調製するための方法。

#### 【請求項13】

請求項6から9のいずれか一項に記載の腐食抑制剤組成物でコーティングされたコーティング基板の製造方法。

#### 【請求項14】

腐食抑制剤組成物が基板の表面に塗布されている、請求項13に記載のコーティング基板の製造方法。

#### 【請求項15】

(a) 請求項6から8のいずれか一項に記載の、基板を腐食から保護するための腐食抑制剤組成物と；

(b) コーティング組成物と  
を含むキット。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、様々な基板、例えば金属基板の腐食を抑制するための薬剤、組成物、及び方法に関する。本発明はまた、少なくとも一の有機複素環式化合物と、希土類、アルカリ土

10

20

30

40

50

類及び遷移金属から選択される少なくとも一の金属塩又は混合金属塩とを含む、腐食を抑制するための組成物に関する。

#### 【背景技術】

##### 【0002】

金属基板のような基板の大気腐食からの保護は、困難な課題であり、大きな経済的重要性を有する。腐食からの保護を必要とする金属基板の範囲には、一般に、航空宇宙産業に使用されるアルミニウム合金、鉄合金、亜鉛金属及び保護コーティングに使用される合金が含まれる。

##### 【0003】

有機下塗り剤に使用される顔料級腐食抑制剤は、限定されているが有効な水への溶解度を有する抑制剤活性を持つアニオン種を必要とすることがよく知られている。このような理由により、クロム酸ベースの腐食抑制剤種は、例えば化成被覆及び高性能有機下塗り剤に提供される、大気腐食に対する保護のためにアルミニウムに塗布される腐食制御技術の両方において好ましかった。六価クロム酸イオンは、ほぼ十年前から、多くの金属及び合金系のための優良な腐食抑制剤であることが証明されている。しかしながら、しばらく前からクロム酸イオンに毒性及び発がん性の性質があることが分かっており、約30年にわたって環境的に許容される代替物の広範な研究が行われている。

10

##### 【0004】

一般に、毒性、効率及び価格が考慮される場合、クロム酸の代替物として利用可能な無機腐食抑制剤種の数は、モリブデート、ホスフェート、ボレート、シリケート及びシアナミドを含むわずかなアニオン種に基本的に限定される。結果として、市販の非クロム酸腐食抑制剤顔料のすべては、モリブデート、ホスフェート、ボレート、シリケート若しくはシアナミド、又はこれら化合物の組み合わせである。クロム酸と比較して、それらの腐食防止メカニズムに固有の限界により、一般に、腐食の抑制剤、特にアルミニウムの大気腐食の抑制剤としてのアニオン種の効果は小さい。その結果、無機化学は、比較的有効な六価クロム酸の非毒性代替物となりうる大気腐食の抑制剤を生成することができないと思われる。

20

##### 【0005】

対照的に、さらに近年では多くの有機腐食抑制剤が知られており、様々な腐食制御技術に適用されている。既知の有機抑制剤の多くが持つ水への過度の溶解度及び／又は揮発性は、化成被覆技術及び有機コーティングに使用されるときに制限となる。

30

##### 【0006】

代替的腐食抑制剤の同定により大きな進歩があり、遷移金属及び希土類金属の塩は、脱酸素化及び酸洗い溶液、エッティング液、陽極処理及び化成被覆、下塗り剤塗料及び密封剤を含む多くの用途のための代替物候補を提供する。例えば、塩化セリウムは、アルミニウム合金の良好な抑制剤であることが80年代初めに見出された(Hintonら)。シンナメートのようなカルボン酸のアルカリ金属塩も、軟鋼の腐食を効果的に抑制することが分かっている。

##### 【0007】

希土類金属イオンと有効な有機抑制剤の組み合わせも、アノード反応とカソード反応の両方を抑制することが分かった(即ち混合抑制剤)。例えば、Behrouzzavazirilā(2008)及びBlinā(2007)は、電気化学の研究により、ランタンヒドロキシシンナメートが塩化物溶液中において腐食を抑制することを示した。アルミニウム合金に関し、Hōlā(2006)及びMarkleylā(2007)は、セリウムジフェニルホスフェート及びセリウムジブチルホスフェートがアルミニウム合金の腐食の極めて優良な抑制剤であることを実証した。例えば、米国特許第5298148号には、酢酸ランタン、酪酸ランタン、シュウ酸ランタン、硝酸ランタン、水酸化ランタン、酸化ランタン、及びタンゲスタン酸ランタンからなる群より選択されるパウダーコーティングの配合組成の範囲が記載されている。

40

##### 【0008】

50

炭素環式及び複素環式芳香族構造といった芳香族特性を有する有機化合物も、アルミニウム及びその合金の腐食の有効な抑制剤であることが分かっており、例えば、金属塩又はその金属錯体の形態で提供することができる。例えば、国際公開第2004/085551号は、希土類ベースの有機化合物を含む腐食抑制コーティング及び/又は金属の腐食防止のためのエポキシ下塗り剤を含むコーティングのための希土類金属と有機化合物の組み合わせに関する。既知の代替的なクロム酸ベースの腐食抑制剤の多くは、不良な腐食抑制活性又は様々なコーティング組成物との不適合性を含む、様々な問題に起因する欠点を有する。

#### 【0009】

例えば金属合金などの金属基板において、基板を保護するための、クロム酸を含まない腐食抑制剤組成物である、代替的な腐食抑制剤組成物を同定することが求められている。10

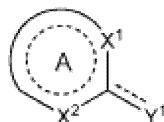
#### 【発明の概要】

#### 【0010】

金属基板などの様々な基板を腐食から保護するための、改善されたコーティング組成物及びクロム酸を含まない腐食抑制剤を同定するための研究が行われた。この研究の間に、少なくとも一の環外硫黄基、例えばチオール又はチオン基を含む特定の有機複素環式化合物が、腐食抑制組成物において、希土類、アルカリ土類及び遷移金属塩と組み合わせた腐食抑制剤として有利に使用できることが同定された。

#### 【0011】

一態様では、腐食抑制剤組成物を基板の表面に塗布することを含む、基板を腐食から保護する方法が提供され、この腐食抑制剤組成物は：金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc、及びZrからなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩と、式1：20



式1

30

[上式中、

Aは、一又は複数の置換基で置換されていてもよく、且つ一又は複数のアリール又はヘテロアリール環と縮合していてもよい、5又は6員のアリール、ヘテロアリール又は複素環式環であって、点線が一又は複数の任意選択的な二重結合を表し；

Y<sup>1</sup>は、S又はSHから選択され、点線は、Y<sup>1</sup>がSであるとき二重結合を表し、又はY<sup>1</sup>がSHであるとき存在せず；

X<sup>1</sup>は、N、NH、O、及びSから選択され；

X<sup>2</sup>は、N、NR<sup>5</sup>、O、S、CR<sup>6</sup>及びCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>から選択され；

R<sup>5</sup>は、水素、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；40

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれが独立して、水素、ハロ、チオール、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよい；

の少なくとも一の有機複素環式化合物又はその塩とを含む。

#### 【0012】

式1の有機複素環式化合物の場合、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれが独立して、水素、ハロ、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル50

、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよい。

**【 0 0 1 3 】**

式1の有機複素環式化合物の場合、Y<sup>1</sup>はSHでもよい。X<sup>1</sup>は、N、NH、及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>は、N及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>は、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>2</sup>は、N、NH、O、及びSから選択されてもよい。X<sup>2</sup>は、N、NH、及びSから選択されてもよい。X<sup>2</sup>は、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、N、NH及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>1</sup>は、N及びNHから選択されてもよく、X<sup>2</sup>は、CR<sup>6</sup>及びCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>から選択されてもよい。

10

**【 0 0 1 4 】**

式1の有機複素環式化合物の場合、Y<sup>1</sup>はSHでもよく、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、N、NH、及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>はさらに、N及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>はさらに、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>2</sup>はさらに、CR<sup>6</sup>及びCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>から選択されてもよい。X<sup>2</sup>はさらに、N、NH、及びSから選択されてもよい。X<sup>2</sup>はさらに、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれさらに独立して、N及びNHから選択されてもよい。

**【 0 0 1 5 】**

金属は、Zn、Pr及びCeの少なくとも一から選択される。

20

**【 0 0 1 6 】**

基板は金属基板でよい。金属基板は、その表面の少なくとも一部が金属製である任意の基板材料を含むことができると理解される。金属基板は、腐食からの保護を必要とするいすれかの金属を含みうる。金属基板は、銅含有合金、例えば銅含有アルミニウム合金とすることができる。

**【 0 0 1 7 】**

別の態様では、基板を腐食から保護するための腐食抑制剤が提供され、この腐食抑制剤は、本明細書に記載される式1の有機複素環式化合物であり、その任意の実施例又は実施態様を含む。

**【 0 0 1 8 】**

別の態様では、金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc、及びZrからなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩と；本明細書に記載される少なくとも一の式1の有機複素環式化合物とを含む組成物の使用が提供され、これには、基板を腐食から保護するなど、腐食抑制剤としてのその任意の実施例又は実施態様が含まれる。

30

**【 0 0 1 9 】**

別の態様では、金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc、及びZrからなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩と；本明細書に記載される少なくとも一の式1の有機複素環式化合物とを含む腐食抑制剤組成物が提供され、これにはその任意の実施例又は実施態様が含まれる。

40

**【 0 0 2 0 】**

腐食抑制剤組成物は、膜形成有機ポリマーを含みうる。組成物はコーティング組成物とすることができます。コーティング組成物は、パウダーコーティング組成物、例えば様々な鋼のパウダーコーティングにおける使用に適したパウダーコーティング組成物でもよい。コーティング組成物は、一又は複数の樹脂、例えばエポキシベースの樹脂を含んでもよい。コーティング組成物は、塗料組成物、例えばエポキシ樹脂ベースの塗料組成物でもよい。コーティング組成物は、スプレー組成物でもよい。組成物が、顔料、充填剤及び增量剤といった一又は複数の添加剤を含むことができることを理解されたい。

**【 0 0 2 1 】**

50

別の態様では、膜形成有機ポリマーと本明細書に記載の腐食抑制剤組成物とを混合することにより組成物を形成することを含む、基板に塗布するための腐食抑制剤組成物を調製するための方法が提供され、これには、その任意の実施例又は実施態様が含まれる。

#### 【0022】

別の態様では、本明細書に記載の腐食抑制剤組成物でコーティングされた基板を含むコーティング基板が提供され、これには、その任意の実施例又は実施態様が含まれる。コーティング基板は、腐食抑制剤組成物のコーティングの前及び／又は後に基板に塗布されるコーティングの一又は複数の層を含むことができる。腐食抑制剤組成物は、基板の表面に対する直接コーティングとして塗布することができる。腐食抑制剤組成物は、膜形成有機ポリマーを含みうる。基板は金属合金でもよい。コーティング基板は航空宇宙機のコンポーネントになりうる。

10

#### 【0023】

一態様に関して上記及び本明細書に記載される実施態様又は実施例のうちの任意の一又は複数が、上記の他のいずれかの態様にも実施態様として適用可能であることを理解されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0024】

本発明のいくつかの実施態様が、添付図面を参照し、例示のみを目的として、本明細書に記載及び例示される。

20

#### 【0025】

【図1a】銅含有アルミニウム合金AA7075用の腐食抑制剤組成物の選択に関する腐食値を示す表である。

【図1b】銅含有アルミニウム合金AA7075用の腐食抑制剤組成物の選択に関する腐食値を示す表である。

【図2a】銅含有アルミニウム合金AA2024用の腐食抑制剤組成物の選択に関する腐食値を示す表である。

【図2b】銅含有アルミニウム合金AA2024用の腐食抑制剤組成物の選択に関する腐食値を示す表である。

【図3】腐食抑制剤組成物の選択のために銅含有アルミニウム合金AA2024に対して実施された分極抵抗電気化学実験を示すグラフである。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0026】

本明細書は、クロム酸を含まない代替的な腐食抑制剤を同定するために実施された研究に関する以下の様々な非限定的実施例について記載する。驚くべきことに、少なくとも一の環外チオール又はチオン基を含む有機複素環式化合物を選択することが、有利なことに、腐食抑制組成物中において希土類、アルカリ土類及び遷移金属塩と組み合わせた腐食抑制剤として有用であることが見出された。また、驚くべきことに、単一の環外チオール又はチオン基を含む有機複素環式化合物を選択することが、有利なことに、腐食抑制組成物中において希土類、アルカリ土類及び遷移金属塩とさらに有利に組み合わせることのできる腐食抑制剤として有用であることが見出された。加えて、腐食抑制剤と、希土類、アルカリ土類及び遷移金属塩との組み合わせは、個々の構成要素が同じ濃度で別々に使用されたときに得られる結果と比較して相乗効果を提供し、腐食抑制組成物の一部として使用される腐食抑制剤と、希土類、アルカリ土類又は遷移金属塩の両方の濃度を低下させることを可能にした。

40

驚くべきことに、本明細書に記載の有機複素環式化合物の様々な選択は、他の既知の腐食抑制有機複素環式化合物より毒性が低いことも分かった。

#### 【0027】

#### 一般用語

本明細書において使用される用語「基板」は、腐食からの保護を要し、且つ固有の特性を提供するために洗浄及び／又は保護及び／又は修飾することのできる任意の基板を指す

50

。基板は、その表面の少なくとも一部が金属製であるか又は腐食し易い他のいずれかの材料からなる。基板は金属基板でよい。

#### 【 0 0 2 8 】

本明細書において使用される用語「金属基板」は、固有の特性を提供するために洗浄及び／又は保護及び／又は修飾することのできる、その表面の少なくとも一部が金属製である構造を指す。「金属基板」は、いずれかの特定の種類の金属製表面に限定されず、腐食抑制コーティングの塗布の観点から、このような金属基板は一般に銅含有合金、例えば銅含有アルミニウム合金を含む。

#### 【 0 0 2 9 】

本明細書において使用される用語「保護組成物」は、基板に対して何らかの腐食防止の形態を提供するうえで使用するのに適した任意の組成物を指す。例えば、保護組成物は、鋼の腐食からの保護に使用されるパウダーコーティング組成物、又はアルミニウム合金を腐食から保護するための膜形成有機ポリマーベースの組成物を含むことができる。

10

#### 【 0 0 3 0 】

本明細書において使用される場合、無条件で使用される場合、用語「增量剤」又は「体质顔料」は、一般に塗料の硬化後に得られる最終的なコーティングにかさを付与するために塗料配合に組み込まれる種類の顔料を指すが、これはコスト削減のためなど、他の理由で付加することもできる。これに加えて又は代えて、增量剤は、さらに高い腐食耐性を有する全体系をつくるうえでの活性成分とすることもできる。かさを付与する增量剤は、「充填剤」又は「增量剤／充填剤」と呼ばれることが多い。

20

#### 【 0 0 3 1 】

本明細書において使用される用語「コーティング」は、液体（例えば、塗料）又は固体（例えば、パウダー）として基板に塗布されてポリマー膜を形成することのできるポリマー材料（有機又は無機）を指す。このようなポリマー材料には、限定されないが、パウダーコーティング、塗料、密封剤、導電性ポリマー、ゾルゲル（例えばシカゴに事務所を有するBoeing Co.により作製されるBoeing<sup>TM</sup>、III.）、シリケート、シリコーン、ジルコネート、チタネートなどが含まれる。「コーティング」は、結合剤、溶媒、顔料及び添加剤の複合混合物からなる。多くのコーティングが、それら四つのカテゴリの各々に由来する—又は複数の物質を有する。光沢及び色といったコーティングの特性は、例えば二次元エンティティとしての膜表面に関連する。しかしながら、コーティングのバルク特性は、その三次元構造に関連する。相の連続性は体積の概念であり、コーティング性能は結合剤相の完全性に依存する。

30

#### 【 0 0 3 2 】

本明細書において使用される用語「膜形成有機ポリマー」又は「膜形成ポリマー材料」は、モノマー、コモノマー、樹脂又はポリマーを含む、コーティングを作成するために使用することのできる任意のポリマー材料を指す。ポリマー材料は、「結合剤」とも呼ばれ、有機でも無機でもよい。有機ポリマー材料は、一般に炭素骨格を有し、無機ポリマー材料は、一般にシリコーン骨格を有する。有機結合剤は、通常その名前の由来となる有機モノマーとオリゴマーから作製される。

40

これらの例は、アクリル、エポキシ、ウレタン、メラミンなどである。結合剤には、エポキシベースの樹脂結合剤、例えば水希釈性エポキシ・ポリアミド系（有機ポリマー材料用）又は非エポキシベースの樹脂結合剤、例えばウレタン、尿素、アクリレート、アルキド、メラミン、ポリエステル、ビニル、ビニルエステル、シリコーン、シロキサン、シリケート、スルフィド、シリケートポリマー、エポキシノボラック、エポキシフェノール、乾性油、炭化水素ポリマーなどが含まれる。

#### 【 0 0 3 3 】

本明細書において使用される場合、用語「重量パーセント（wt %）」は、品質認証なしで使用されるとき、通常は、ポリマー樹脂を除いて含まれるすべての固体成分と比較した、特定の固体成分、例えば、顔料、增量剤などの、重量パーセントに言及する。例えば、コーティング中に存在する唯一の固体成分が腐食抑制炭素顔料である場合、腐食抑制炭

50

素顔料は 100 の w t % を有していると考えられる。

#### 【 0 0 3 4 】

本明細書を通じて、「含む ( c o m p r i s e ) 」という語又はその変化形は、記述された要素、整数若しくはステップ、又は要素、整数、若しくはステップの組を含むだけでなく、任意の他の要素、整数若しくはステップ、又は要素、整数、若しくはステップの組を排除しない。本明細書において開示及び記載される様々な実施態様は、本明細書に様々な記載されるフィーチャ及び特性を含む、同フィーチャ及び特性からなる、又は本質的に同フィーチャ及び特性からなることができる。「含む」という語とその変化形には、様々な記載されるフィーチャ及び特性「からなる」又は同フィーチャ及び特性「から本質的になる」実施態様が含まれる。

10

#### 【 0 0 3 5 】

本明細書に含まれる文献、作用、材料、装置、物品などのいずれの記述も、本発明を説明することのみを目的としている。これら事項のいずれも、又はすべてが、先行技術の基礎の一部を形成すること、又は本出願の各請求項の優先日以前に存在したとして本発明の関連分野に共通の一般知識であったことを認めるものではない。

#### 【 0 0 3 6 】

##### 化学用語

理解されるように、芳香族基は  $4m + 2$  ( $m$  は 1 以上の整数) の電子を有する環状基を意味する。本明細書で使用される場合、「芳香族」は、芳香族基の原子価に関係なく、芳香族基を指すために「アリール」と互換可能に使用される。したがって、アリールは、一価の芳香族基、二価の芳香族基及びもっと高い多原子価芳香族基を指す。

20

#### 【 0 0 3 7 】

用語「結合された ( j o i n e d ) 」とは、環、部分又は基が、単一の共有結合により少なくとも一の他の環、部分又は基に結合されていることを意味する。

#### 【 0 0 3 8 】

用語「縮合した」とは、一又は複数の環が、少なくとも二の共通の環原子を一又は複数の他の環と共有していることを意味する。

#### 【 0 0 3 9 】

複素芳香族基は、N、O、S、Se、Si 又は P といった一又は複数のヘテロ原子を含有する芳香族基又は環である。本明細書で使用される場合、「複素芳香族」は、「ヘテロアリール」と互換可能に使用され、ヘテロアリール基は、一又は複数のヘテロ原子を含有する一価の芳香族基、二価の芳香族基及びそれよりも高い多原子価芳香族基を指す。

30

#### 【 0 0 4 0 】

用語「置換されていてもよい」とは、一の基が、任意の可能な位置において、置換されているか又は置換されていないことを意味する。置換は、例えば、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリール、ヘテロシクリル、ヘテロアリール、ホルミル、アルカノイル、シクロアルカノイル、アロイル、ヘテロアロイル、カルボキシル、アルコキシカルボニル、シクロアルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ヘテロシクリルオキシカルボニル、ヘテロアリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、シクロアルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニル、ヘテロシクリルアミノカルボニル、ヘテロアリールアミノカルボニル、シアノ、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロシクリルオキシ、ヘテロアリールオキシ、アルカノエート、シクロアルカノエート、アリーロエート ( a r y l o a t e ) 、ヘテロシクリロエート ( h e t e r o c y c l y l o a t e ) 、ヘテロアリーロエート ( h e t e r o a r y l o a t e ) 、アルキルカルボニルアミノ、シクロアルキルカルボニルアミノ、アリールカルボニルアミノ、ヘテロシクリルカルボニルアミノ、ヘテロアリールカルボニルアミノ、ニトロ、ヒドロキシル、ハロ、ハロアルキル、ハロアリール、ハロヘテロシクリル、ハロヘテロアリール、ハロアルコキシ、シリルアルキル、アルケニルシリルアルキル、アルキニルシリルアルキル、及びアミノから選択される一又は複数の基で行うことができる。任意選択的置換は、ハロ、アルキル、ホルミル、及びアミノから選択さ

40

50

れる一又は複数の基で行うことができる。

任意選択的置換基には、基の塩、例えばカルボキシレートの塩が含まれる。特に記載されていない他の基も使用できることを理解されたい。

#### 【0041】

単独で使用されるか、又はアルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ若しくはハロアルキルといった合成語で使用されるかを問わず、「アルキル」は、1から約10の炭素原子の大きさにわたるか又はそれより大きな直鎖状又は分岐鎖状炭化水素を表す。したがって、アルキル部分は、それより小さなグループに限定されると断らない限り、例えば、1から約6の炭素原子の大きさにわたるか又はそれより大きな部分、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル及び/又はブチル、ペンチル、ヘキシル、及びより高級の異性体を含み、これには例えば、約6から約10の炭素原子の大きさにわたるか又はそれより大きな直鎖状又は分岐鎖状炭化水素が含まれる。

10

#### 【0042】

単独で使用されるか、又はアルケニルオキシ若しくはハロアルケニルといった合成語で使用されるかを問わず、「アルケニル」は、それより小さなグループに限定されると断らない限り、2から約6の炭素原子の大きさにわたるか又はそれより大きな部分、例えばメチレン、エチレン、1-プロペニル、2-プロペニル、及び/又はブチニル、ペンテニル、ヘキセニル、及びより高次の異性体を含む、少なくとも一の炭素-炭素二重結合を含む直鎖状又は分岐鎖状炭化水素を表し、これには例えば、約6から約10の炭素原子の大きさにわたるか又はそれより大きな直鎖状又は分岐鎖状炭化水素が含まれる。

20

#### 【0043】

単独で使用されるか、又はアルキニルオキシといった合成語で使用されるかを問わず、「アルキニル」は、それより小さなグループに限定されると断らない限り、例えば2から約6の炭素原子の大きさにわたるか又はそれより大きな部分、例えばエチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、及び/又はブチニル、ペンチニル(pentynyl)、ヘキシニル(hexynyl)、及びより高次の異性体を含む、少なくとも一の炭素-炭素三重結合を含む直鎖状又は分岐鎖状炭化水素を表し、これには例えば、約6から約10の炭素原子の大きさにわたるか又はそれより大きな直鎖状又は分岐鎖状炭化水素が含まれる。

#### 【0044】

「シクロアルキル」は、例えば約3から約10の炭素原子まで大きさが変化する单炭素環式環系又は多炭素環式環系、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル又はシクロヘプチルを表す。用語シクロアルキルオキシは、シクロペンチルオキシ及びシクロヘキシルオキシといった酸素原子を介して結合された同じ基を表す。用語シクロアルキルチオは、シクロペンチルチオ及びシクロヘキシルチオといった硫黄原子を介して結合された同じ基を表す。

30

#### 【0045】

「シクロアルケニル」は、少なくとも一の炭素-炭素二重結合を含む、例えば約3から約10の炭素原子の、非芳香族单炭素環式環系又は多炭素環式環系、例えば、シクロペンテニル、シクロヘキセニル又はシクロヘプテニルを表す。用語「シクロアルケニルオキシ」は、シクロペンテニルオキシ及びシクロヘキセニルオキシといった酸素原子を介して結合された同じ基を表す。用語「シクロアルケニルチオ」は、シクロペンテニルチオ及びシクロヘキセニルチオといった硫黄原子を介して結合された同じ基を表す。

40

#### 【0046】

用語「炭素環式」及び「カルボシクリル」は、例えば約3から約10の炭素原子の、環原子がすべての炭素原子である環系であって、芳香族、非芳香族、飽和、又は不飽和でもよく、置換されていてもよく、及び/又は縮合環を担持していてもよい関係を表す。このような基の例には、ベンゼン、シクロペンチル、シクロヘキシル、又は完全に若しくは部分的に水素化されたフェニル、ナフチル及びフルオレニルが含まれる。

#### 【0047】

単独で使用されるか、又はアリールアルキル、アリールオキシ若しくはアリールチオと

50

いった合成語で使用されるかを問わず、「アリール」は：( i ) 例えば約 6 から約 60 の炭素原子の、置換されていてもよい単環式又は多環式芳香族炭素環式部分、例えばフェニル、ナフチル又はフルオレニル；又は、( ii ) アリール及びシクロアルキル又はシクロアルケニル基が互いに縮合してテトラヒドロナフチル、インデニル、インダニル又はフルオレン環のような環状構造を形成する、置換されていてもよい部分的に飽和した多環式炭素環式芳香環系を表す。

#### 【 0 0 4 8 】

単独で使用されるか、又はヘテロシクリルオキシといった合成語で使用されるかを問わず、「ヘテロシクリル」又は「複素環式」は：( i ) 窒素、酸素、又は硫黄といった一又は複数のヘテロ原子を含みうる、例えば約 3 から約 60 環員の、置換されていてもよいシクロアルキル又はシクロアルケニル基（例には、ピロリジニル、モルホリノ、チオモルホリノ、又は完全に若しくは部分的に水素化されたチエニル、フリル、ピロリル、チアゾリル、オキサゾリル、オキサジニル（oxazinyl）、チアジニル（thiazinyl）、ピリジル及びアゼピニルが含まれる）；( ii ) アリール（又はヘテロアリール）環及び複素環式の基が互いに縮合して環状構造を形成する、置換されていてもよい部分的に飽和した多環式環系（例には、クロマニル、ジヒドロベンゾフリル及びインドリニルが含まれる）；又は( iii ) 一又は複数の架橋を有する、置換されていてもよい、完全に又は部分的に飽和した多環式縮合環系（例には、キヌクリジニル及びジヒドロ - 1 , 4 - エポキシナフチルが含まれる）を表す。

10

#### 【 0 0 4 9 】

単独で使用されるか、又はヘテロアリールオキシといった合成語で使用されるかを問わず、「ヘテロアリール」又は「ヘタリール」は：( i ) 例えば約 1 から約 10 環員の、置換されていてもよい単環式又は多環式芳香族有機部分を表し、この場合、環員の一又は複数が炭素以外の元素、例えば窒素、酸素、硫黄又はケイ素であり；ヘテロ原子が、炭素環式環構造を中断し、芳香族特性をもたらすために十分な数の非局在化パイ電子を有し、但し環が隣接する酸素及び / 又は硫黄原子を含まないことを条件とする。典型的な 6 員のヘテロアリール基は、ピラジニル、ピリダジニル、ピラゾリル、ピリジル及びピリミジニルである。すべての位置異性体、例えば、2 - ピリジル、3 - ピリジル及び 4 - ピリジルが考慮される。典型的な 5 員のヘテロアリール環は、フリル、イミダゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、オキサジアゾリル、ピロリル、1 , 3 , 4 - チアジアゾリル、チアゾリル、チエニル、トリアゾリル、及びシロールである。すべての位置異性体、例えば、2 - チエニル及び 3 - チエニルが考慮される。二環式の基は、典型的には、上記に挙げたヘテロアリール基、例えば、ベンゾフリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、インドリル、インドリジニル（indolizinyl）、イソキノリル、キナゾリニル、キノリル及びベンゾチエニルに由来するベンゾ縮合環系；又は、( ii ) ヘテロアリール及びシクロアルキル又はシクロアルケニル基が互いに縮合してテトラヒドロキノリル又はピリンジニル（pyridinyl）環のような環状構造を形成する、置換されていてもよい部分的に飽和した多環式ヘテロアリール環系である。

20

#### 【 0 0 5 0 】

「ホルミル」は、- CHO 部分を表す。

40

#### 【 0 0 5 1 】

「アルカノイル」は、- C ( = O ) - アルキル基（アルキル基は上掲のように定義される）を表す。アルカノイル基は、約 C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> の大きさにわたりうる。一例はアシルである。

#### 【 0 0 5 2 】

「アロイル」は、- C ( = O ) - アリール基（アリール基は上掲のように定義される）を表す。アロイル基は、約 C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub> の大きさにわたりうる。例には、ベンゾイル及び 1 - ナフトイル及び 2 - ナフトイルが含まれる。

#### 【 0 0 5 3 】

「ヘテロシクロイル（heterocycloyl）」は、- C ( = O ) - ヘテロシク

50

リル基（複素環基は上掲のように定義される）を表す。ヘテロシクロイル（h e t e r o c y c l o y l）は、約C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub>の大きさにわたりうる。

【0054】

「ヘテロアロイル（h e t e r o a r o y l）」は、-C(=O)-ヘテロアリール基（ヘテロアリール基は上掲のように定義される）を表す。ヘテロアロイル（h e t e r o a r o y l）基は、約C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>の大きさにわたりうる。一例はピリジルカルボニルである。

【0055】

「カルボキシリ」は-CO<sub>2</sub>H部分を表す。

【0056】

「オキシカルボニル」は、炭素原子を介して分子の残りに結合したカルボン酸エステル基-CO<sub>2</sub>Rを表す。

10

【0057】

「アルコキシカルボニル」は、-CO<sub>2</sub>-アルキル基（アルキル基は上掲のように定義される）を表す。アルコキシカルボニル基は約C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>の大きさにわたりうる。

例には、メトキシカルボニル及びエトキシカルボニルが含まれる。

【0058】

「アリールオキシカルボニル」は、-CO<sub>2</sub>-アリール基（アリール基は上掲のように定義される）を表す。例には、フェノキシカルボニル及びナフトキシカルボニルが含まれる。

20

【0059】

「ヘテロシクリルオキシカルボニル」は、-CO<sub>2</sub>-ヘテロシクリル基（複素環式基は上掲のように定義される）を表す。

【0060】

「ヘテロアリールオキシカルボニル」は、-CO<sub>2</sub>-ヘテロアリール基（ヘテロアリール基は上掲のように定義される）を表す。

【0061】

「アミノカルボニル」は、炭素原子を介して分子の残りに結合したカルボン酸アミド基-C(=O)NHR又は-C(=O)NR<sub>2</sub>を表す。

【0062】

「アルキルアミノカルボニル」は、-C(=O)NHR又は-C(=O)NR<sub>2</sub>基（Rは上掲のように定義されるアルキル基である）を表す。

30

【0063】

「アリールアミノカルボニル」は、-C(=O)NHR又は-C(=O)NR<sub>2</sub>基（Rは上掲のように定義されるアリール基である）を表す。

【0064】

「ヘテロシクリルアミノカルボニル」は、-C(=O)NHR又は-C(=O)NR<sub>2</sub>基（Rは上掲のように定義される複素環式基である）を表す。NR<sub>2</sub>は、例えば複素環式環であり、置換されていてもよい。

【0065】

「ヘテロアリールアミノカルボニル」は、-C(=O)NHR又は-C(=O)NR<sub>2</sub>基（Rは上掲のように定義されるヘテロアリール基である）を表す。NR<sub>2</sub>は、例えばヘテロアリール環であり、置換されていてもよい。

40

【0066】

「シアノ」は-CN部分を表す。

【0067】

「ヒドロキシリ」は-OH部分を表す。

【0068】

「アルコキシ」は、-O-アルキル基（アルキル基は上掲のように定義される）を表す。例には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソ-プロポキシ、及び異なるブтокシ

50

シ、ペントキシ、ヘキシリオキシ及びより高次の異性体が含まれる。

【0069】

「アリールオキシ」は、-O-アリール基（アリール基は上掲のように定義される）を表す。例には、限定されないが、フェノキシ及びナフトキシが含まれる。

【0070】

「アルケニルオキシ」は、-O-アルケニル基（アルケニル基は上掲のように定義される）を表す。例にはアリルオキシが含まれる。

【0071】

「ヘテロシクリルオキシ」は、-O-ヘテロシクリル基（複素環式基は上掲のように定義される）を表す。

10

【0072】

「ヘテロアリールオキシ」は、-O-ヘテロアリール基（ヘテロアリール基は上掲のように定義される）を表す。一例はピリジルオキシである。

【0073】

「アルカノエート」は-O C (=O) -R 基（Rは上掲のように定義されるアルキル基である）を表す。

【0074】

「アリーロエート（aryloate）」は、-O C (=O) -R 基（Rは上掲のように定義されるアリール基である）を表す。

【0075】

「ヘテロシクリロエート（heterocyclicloate）」は、-O C (=O) -R 基（Rは上掲のように定義される複素環式基である）を表す。

20

【0076】

「ヘテロアリーロエート（arylcate）」は、-O C (=O) -R 基（Rは上掲のように定義されるヘテロアリール基である）を表す。

【0077】

「アミノ」は-NH<sub>2</sub>部分を表す。

【0078】

「アルキルアミノ」は、-NHR又は-NR<sub>2</sub>基（Rは上掲のように定義されるアルキル基である）を表す。例には、限定されないが、メチルアミノ、エチルアミノ、n-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、及び異なるブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシリアミノ及びより高次の異性体が含まれる。

30

【0079】

「アリールアミノ」は、-NHR又は-NR<sub>2</sub>基（Rは上掲のように定義されるアリール基である）を表す。一例はフェニルアミノである。

【0080】

「ヘテロシクリルアミノ」は、-NHR又は-NR<sub>2</sub>基（Rは上掲のように定義される複素環式基である）を表す。NR<sub>2</sub>は、例えば複素環式環であり、置換されていてもよい。

40

【0081】

「ヘテロアリールアミノ」は、-NHR又は-NR<sub>2</sub>基（Rは上掲のように定義されるヘテロアリール基である）を表す。NR<sub>2</sub>は、例えばヘテロアリール環であり、置換されていてもよい。

【0082】

「カルボニルアミノ」は、窒素原子を介して分子の残りに結合されたカルボン酸アミド基-NHC(=O)Rを表す。

【0083】

「アルキルカルボニルアミノ」は、-NHC(=O)R基（Rは上掲のように定義されるアルキル基である）を表す。

【0084】

「アリールカルボニルアミノ」は、-NHC(=O)R基（Rは上掲のように定義され

50

るアリール基である)を表す。

【0085】

「ヘテロシクリカルボニルアミノ」は、-NHC(=O)R基(Rは上掲のように定義される複素環式基である)を表す。

【0086】

「ヘテロアリールカルボニルアミノ」は、-NHC(=O)R基(Rは上掲のように定義されるヘテロアリール基である)を表す。

【0087】

「ニトロ」は-NO<sub>2</sub>部分を表す。

【0088】

「アルデヒド」は-C(=O)H基を表す。

【0089】

「アルカナール」は、アルキル-(C=O)H基(アルキル基は上掲のように定義される)を表す。

【0090】

「アルキルシリル」は、ケイ素原子を介して分子の残りに結合したアルキル基を表し、独立して選択された最大三のアルキル基(各アルキル基は上掲のように定義される)で置換されうる。

【0091】

「アルケニルシリル」は、ケイ素原子を介して分子の残りに結合したアルケニル基を表し、独立して選択された最大三のアルケニル基(各アルケニル基は上掲のように定義される)で置換されうる。

【0092】

「アルキニルシリル」は、ケイ素原子を介して分子の残りに結合したアルキニル基を表し、独立して選択された最大三のアルキニル基(各アルキニル基は上掲のように定義される)で置換されうる。

【0093】

単独で用いられるか、又はハロアルキル、ハロアルコキシ若しくはハロアルキルスルホニルといった合成語で用いられるかを問わず、用語「ハロ」又は「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素を表す。さらに、ハロアルキル、ハロアルコキシ又はハロアルキルスルホニルといった合成語で使用されるとき、アルキルは、部分的にハロゲン化されても、独立して同じでも異なってもよいハロゲン原子で完全に置換されていてもよい。

ハロアルキルの例には、限定されないが、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>及び-CH<sub>2</sub>CHFC<sub>1</sub>が含まれる。ハロアルコキシの例には、限定されないが、-OCHF<sub>2</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>及び-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>が含まれる。ハロアルキルスルホニルの例には、限定されないが、-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-SO<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>、-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>及び-SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>が含まれる。

【0094】

用語「チオール」、「チオ」、「メルカブト」又は「メルカプタン」は、サルファーヒドリル(sulphurhydryl)部分-SHを含む任意の有機硫黄基を指し、これには、R-SH基(Rは、-SH部分への配位のための炭素原子を含む部分である)、例えば上掲のように定義されるアルキルサルファー(alkylsulphur)基が含まれる。例えば、チオール又はメルカブト基は、サルファーヒドリル(sulphurhydryl)部分-SHである。

【0095】

用語「チオン」、「チオケトン」又は「チオカルボニル」は、-C=S部分を含む任意の有機硫黄基を指し、これには、R-C=S基(例えばRは上掲に定義されたアルキル基である)が含まれる。例えば、チオン基は-C=S部分である。

【0096】

用語「環外」は、ヘテロアリール環状環系の外部又は複素環式化合物の外部に結合して

10

20

30

40

50

いる一の原子又は基を指し、環系の内部に位置する「環内」の一の原子又は基と対照をなし、それら原子はヘテロアリール又は複素環式化合物の環系の一部を形成する。

#### 【0097】

本明細書に記載の化合物には、それら化合物の塩、溶媒和物、水和物、異性体、互変異性体、ラセミ体、立体異性体、光学異性体又はジアステレオ異性体が含まれうる。例えば塩には、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ニトレート、ホスフェート、サルフェート及びクロライドが含まれる。一実施態様では、化合物は、ナトリウム塩から選択されるその塩を含む。

#### 【0098】

##### 腐食抑制剤

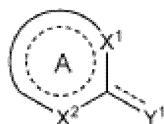
本発明の腐食抑制剤は、少なくとも一の環外硫黄基、例えばチオール又はチオン基を含む少なくとも一の有機複素環式化合物から選択することができる。本発明の腐食抑制剤は、単一の環外硫黄基、例えばチオール又はチオン基を含む少なくとも一の有機複素環式化合物から選択されてもよい。有機複素環式化合物は、各々が置換されていてもよく、且つ一又は複数の置換基又は基と縮合していてもよい。有機複素環式化合物は、少なくとも一の環外チオール又はチオン基を含む、置換されていてもよく、縮合していてもよい、ヘテロアリール又は複素環式化合物から選択することができる。有機複素環式化合物は、少なくとも一の環外チオール又はチオン基と、N、O及びSから選択される少なくとも一の環内ヘテロ原子とを含む、置換されていてもよいヘテロアリール又は複素環式化合物から選択することができる。有機複素環式化合物は、少なくとも一の環外チオール基の塩、例えば、チオールナトリウム塩を含みうる。

#### 【0099】

一又は複数の有機複素環式化合物は、それぞれ、チオール及びチオンから選択される少なくとも一の環外硫黄基を含む、置換されていてもよく、且つ縮合していてもよい、5又は6員の単環式又は二環式のヘテロアリール又は複素環式化合物から選択することができる。環外硫黄基はチオールとすることができます。

#### 【0100】

少なくとも一の有機複素環式化合物は、式1の化合物又はその塩から選択することができ：



式1

上式中、

Aは、一又は複数の置換基で置換されていてもよく、且つ一又は複数のアリール又はヘテロアリール環と縮合していてもよい、5又は6員のアリール、ヘテロアリール又は複素環式環であって、点線が一又は複数の任意選択的二重結合を表わし；

Y<sup>1</sup>は、S又はSHから選択され、点線は、Y<sup>1</sup>がSであるとき二重結合を表し、又はY<sup>1</sup>がSHであるとき存在せず；

X<sup>1</sup>は、N、NH、O、及びSから選択され；

X<sup>2</sup>は、N、NR<sup>5</sup>、O、S、CR<sup>6</sup>及びCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>から選択され；

R<sup>5</sup>は、水素、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれが独立して、水素、ハロ、チオール、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロ

10

20

30

40

50

アリール基はそれぞれ置換されていてもよい。

**【0101】**

式1の有機複素環式化合物の場合、Y<sup>1</sup>はSHでもよい。X<sup>1</sup>は、N、NH、及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>は、N及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>は、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>2</sup>は、N、NH、O、及びSから選択されてもよい。X<sup>2</sup>は、N、NH、及びSから選択されてもよい。X<sup>2</sup>は、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、N、NH及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>1</sup>は、N及びNHから選択されてもよく、X<sup>2</sup>は、CR<sup>6</sup>及びCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>から選択されてもよい。

**【0102】**

式1の有機複素環式化合物の場合、Y<sup>1</sup>はSHでもよく、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、N、NH、及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>はさらに、N及びSから選択されてもよい。X<sup>1</sup>はさらに、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>2</sup>はさらに、CR<sup>6</sup>及びCR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>から選択されてもよい。X<sup>2</sup>はさらに、N、NH、及びSから選択されてもよい。X<sup>2</sup>はさらに、N及びNHから選択されてもよい。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はさらに、それぞれ独立してN及びNHから選択されてもよい。

10

**【0103】**

環Aの縮合していてもよい基は、単環式でも多環式でもよい。A環の縮合していてもよい基は、置換されていてもよい、単環式又は二環式アリール、ヘテロアリール又は複素環式環でよく、この場合例えば式1の化合物は二環式化合物である。単環式アリール基は置換されていてもよい6員環、例えばベンゼンでもよい。多環式アリール基は、二以上の置換されていてもよい互いに縮合した6員環、例えばナフタレン、アントラセン、ピレン、テトラセン、及びペンタセンでもよい。ヘテロアリール基は、5員の单環式環、例えばチオフェン、フラン、ピロール、シロール、イミダゾール、1,3-チアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、又は6員環、例えばピリジン及びトリアジンから選択することができ、この場合各環は置換されていてもよい。

20

**【0104】**

環A環の任意選択的置換基は、ハロ、シアノ、アミノ、ヒドロキシ、アルカン酸、アルカノエート塩、カルバモイル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルオキシカルボニル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアミノ、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキニル、アリール及びアリールC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、ヘテロアリール及びヘテロアリールC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルオキシ、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキルオキシから選択することができ、この場合発生するアミノ、アルカン酸、アルカノエート塩、アルキルオキシカルボニル、アルキル、ハロアルキル、アルキルアミノ、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、シクロアルキニル、アリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、アルキルオキシ及びシクロアルキルオキシは、それぞれ置換されていてもよく、例えばハロ、ヒドロキシリ、アミノ、ニトロ、カルボン酸の一又は複数によりさらに置換されていてもよい。任意選択的置換は、ハロ、アルキル、ホルミル、及びアミノから選択されるいずれかの一又は複数の基で行うことができる。任意選択的置換基には、官能基の塩、例えばカルボキシレートの塩が含まれる。

30

**【0105】**

環Aは、複素環式、例えば不飽和複素環式化合物とすることができます。環Aは、複素芳香族でも部分的に不飽和でもよい。例えば、環Aは、環原子間に一又は複数の二重結合を含みうる。環Aは、一又は複数の任意選択的置換基及び任意選択的縮合基も含みうる。環Aは、単環式の5又は6員のヘテロアリール又は複素環式環である。環Aは、各々が独立して5及び6員環から選択される、互いに結合した二の環を含む二環式の環でもよい。環Aは、各々が独立して5及び6員環から選択される、互いに縮合した二の環を含む二環式の環でもよい。環Aは、6員のアリール、炭素環式、複素環式又はヘテロアリール環に縮

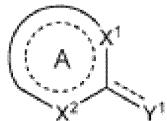
40

50

合した 5 員の複素環式環を含む、二環式ヘテロアリール又は複素環式の環でもよい。

**【0106】**

式 1 の化合物又はその塩から選択される少なくとも一の有機複素環式化合物が单一の環外チオール又はチオン基を提供するとき、さらなる利点が得られる。例えば、少なくとも一の有機複素環式化合物は、式 1 の化合物又はその塩から選択することができ：



式 1

10

上式中、

A は、一又は複数の置換基で置換されていてもよく、且つ一又は複数のアリール又はヘテロアリール環と縮合していてもよい、5 又は 6 員のアリール、ヘテロアリール又は複素環式環であって、点線が一又は複数の任意選択的二重結合を表わし；

Y¹ は、S 又は SH から選択され、点線は、Y¹ が S であるとき二重結合を表し、又は Y¹ が SH であるとき存在せず；

X¹ は、N、NH、O、及び S から選択され；

X² は、N、NR⁵、O、S、CR⁶ 及び CR⁷R⁸ から選択され；

20

R⁵ は、水素、アミノ、C₁ - C₁₀ アルキル、C₂ - C₁₀ アルケニル、C₂ - C₁₀ アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；

R⁶、R⁷ 及び R⁸ は、各々が独立して水素、ハロ、アミノ、C₁ - C₁₀ アルキル、C₂ - C₁₀ アルケニル、C₂ - C₁₀ アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよい。

**【0107】**

式 1 の有機複素環式化合物の場合、Y¹ は SH でもよい。X¹ は、N、NH、及び S から選択されてもよい。X¹ は、N 及び S から選択されてもよい。X¹ は、N 及び NH から選択されてもよい。X² は、N、NH、O、及び S から選択されてもよい。X² は、N、NH、及び S から選択されてもよい。X² は、N 及び NH から選択されてもよい。X¹ 及び X² は、それぞれ独立して、N、NH 及び S から選択されてもよい。X¹ 及び X² は、それぞれ独立して、N 及び NH から選択されてもよい。X¹ は、N 及び NH から選択されてもよく、X² は、CR⁶ 及び CR⁷R⁸ から選択されてもよい。

30

**【0108】**

式 1 の有機複素環式化合物の場合、Y¹ は SH でもよく、X¹ 及び X² は、それぞれ独立して、N、NH、及び S から選択されてもよい。X¹ はさらに、N 及び S から選択されてもよい。X¹ はさらに、N 及び NH から選択されてもよい。X² はさらに、CR⁶ 及び CR⁷R⁸ から選択されてもよい。X² はさらに、N、NH、及び S から選択されてもよい。X² はさらに、N 及び NH から選択されてもよい。X¹ 及び X² はさらに、それぞれ独立して N 及び NH から選択されてもよい。

40

**【0109】**

環 A の縮合していてもよい基は、単環式でも多環式でもよい。A 環の縮合していてもよい基は、置換されていてもよい、単環式又は二環式アリール、ヘテロアリール又は複素環式環でよく、この場合例えば式 1 a の化合物は二環式化合物である。単環式アリール基は置換されていてもよい 6 員環、例えばベンゼンでもよい。多環式アリール基は、二以上の置換されていてもよい互いに縮合した 6 員環、例えばナフタレン、アントラセン、ピレン、テトラセン、及びペンタセンでもよい。ヘテロアリール基は、5 員の単環式環、例えばチオフェン、フラン、ピロール、シロール、イミダゾール、1、3 - チアゾール、1、3

50

、4-オキサジアゾール、1、3、4-チアジアゾール、又は6員環、例えばピリジン及びトリアジンから選択することができ、この場合各環は置換されていてもよい。

#### 【0110】

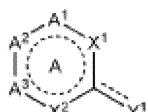
環A環の任意選択的置換基は、ハロ、シアノ、アミノ、ヒドロキシ、アルカン酸、アルカノエート塩、カルバモイル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルオキシカルボニル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ハロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアミノ、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキニル、アリール及びアリールC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、ヘテロアリール及びヘテロアリールC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルオキシ、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキルオキシから選択することができ、この場合発生するアミノ、アルカン酸、アルカン塩、アルキルオキシカルボニル、アルキル、ハロアルキル、アルキルアミノ、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、シクロアルキニル、アリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、アルキルオキシ及びシクロアルキルオキシは、それぞれ置換されていてもよく、例えばハロ、ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、カルボン酸のうちの一又は複数でさらに置換されていてもよい。任意選択的置換は、ハロ、アルキル、ホルミル、及びアミノから選択されるいずれかの一又は複数の基で行うことができる。任意選択的置換基には、官能基の塩、例えばカルボキシレートの塩が含まれる。

#### 【0111】

環Aは、複素環式の、例えば不飽和複素環式化合物とすることができる。環Aは、複素芳香族でも部分的に不飽和でもよい。例えば、環Aは、環原子間に一又は複数の二重結合を含みうる。環Aは、一又は複数の任意選択的置換基及び任意選択的縮合基も含みうる。環Aは、単環式の5又は6員のヘテロアリール又は複素環式環である。環Aは、各々が独立して5及び6員環から選択される、互いに結合した二の環を含む二環式の環でもよい。環Aは、各々が独立して5及び6員環から選択される、互いに縮合した二の環を含む二環式の環でもよい。環Aは、6員のアリール、炭素環式、複素環式又はヘテロアリール環に縮合した5員の複素環式環を含む、二環式ヘテロアリール又は複素環式の環でもよい。

#### 【0112】

少なくとも一の有機複素環式化合物は式1(a)の化合物又は塩から選択することができ：



式1 (a)

上式中、

A、Y<sup>1</sup>、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、上述の式1に従って定義され；

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>及びA<sup>3</sup>は、各々が独立して、C=O、C=S、N、NR<sup>13</sup>、O、S、SO<sub>2</sub>、CR<sup>14</sup>、CR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>から選択され；

R<sup>13</sup>は、水素、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；

R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は、各々が独立して、水素、ハロ、チオール、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基は、それぞれ置換されていてもよく、任意選択的に、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>のうちの二が互いに結合して、A環に縮合した置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール環を形成する。

10

20

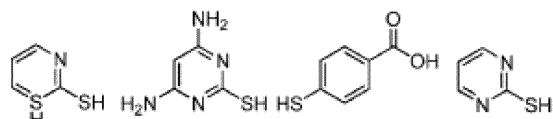
30

40

50

## 【0113】

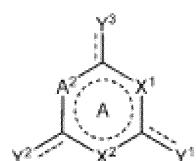
一実施態様では、A<sup>1</sup>及びA<sup>3</sup>はCR<sup>1~4</sup>である。別の実施態様では、R<sup>1~4</sup>はアミノ及びチオールから選択される。別の実施態様では、A<sup>1</sup>及びA<sup>3</sup>は、各々が独立してC-SH及びC-NH<sub>2</sub>から選択される。別の実施態様では、A<sup>1</sup>及びA<sup>3</sup>はC-SHである。別の実施態様では、Y<sup>1</sup>はSHである。別の実施態様では、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はNである。別の実施態様では、A<sup>2</sup>はNである。式1(a)の化合物のいくつかの特異的な例を以下に挙げる：



10

## 【0114】

少なくとも一の有機複素環式化合物は、式1(a)(i)の化合物又はその塩から選択することができる：



20

式1(a)(i)

上式中、

Aは、一又は複数の置換基で置換されていてもよく、且つ一又は複数のアリール又はヘテロアリール環と縮合していてもよい、5又は6員のアリール、ヘテロアリール又は複素環式環であって、点線は、一又は複数の任意選択的二重結合を表わし；

A<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、各々が独立して、N、NH、O、及びSから選択され；

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びY<sup>3</sup>は、各々が独立して、S又はSHから選択され、点線は、Y<sup>1</sup>がSであるとき二重結合を表し、又はY<sup>1</sup>がSHであるとき存在せず；

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、上述の式1に従って定義され；

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>及びA<sup>3</sup>は、各々が独立して、C=O、C=S、N、NR<sup>1~3</sup>、O、S、SO<sub>2</sub>、CR<sup>1~4</sup>、CR<sup>1~5</sup>R<sup>1~6</sup>から選択され；

R<sup>1~4</sup>、R<sup>1~5</sup>及びR<sup>1~6</sup>は、上述の式1に従って定義される。

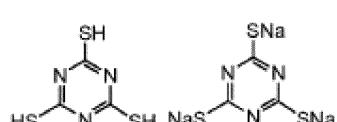
30

## 【0115】

一実施態様では、A<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はNである。別の実施態様では、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びY<sup>3</sup>はSHである。

## 【0116】

式1(a)(i)の化合物のいくつかの特異的な例を以下に挙げる：



40

## 【0117】

その塩を含む单一の環外チオール又はチオン基により、さらなる利点が提供される。一実施態様では、少なくとも一の有機複素環式化合物は、式1(b)の化合物又はその塩から選択される：

50



式1 (b)

上式中、

A環は、置換されていてもよい5員の複素環式環であり、点線は、一又は複数の任意選択的二重結合を表し；

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は、上述の式1に従って定義され；

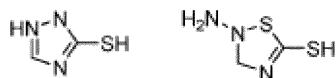
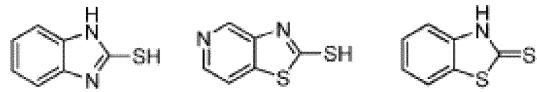
A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、各々が独立して、C=O、C=S、N、NR<sup>13</sup>、O、S、SO<sub>2</sub>、CR<sup>14</sup>及びCR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>から選択され；且つ互いに縮合して、A環に縮合した、置換されていてもよいアリール、ヘテロアリール又は複素環式の環を形成してもよく；

R<sup>13</sup>は、水素、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；

R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は、各々が独立して、水素、ハロ、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基は、それぞれ置換されていてもよく、任意選択的に、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>のうちの二が互いに結合して、A環に縮合した置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール環を形成する。

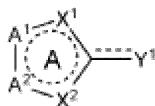
#### 【0118】

式1(b)の化合物のいくつかの特異的な例を以下に挙げる：



#### 【0119】

少なくとも一の有機複素環式化合物は、式1(b)(i)の化合物又はその塩から選択することができる：



式1 (b) (i)

上式中、

A環は、置換されていてもよい5員の複素環式環であり、点線は、一又は複数の任意選択的な二重結合を表し；

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は、上述の式1bに従って定義され；

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、各々が独立して、N、NR<sup>13</sup>、O、S、CR<sup>14</sup>及びCR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>から選択され；

R<sup>13</sup>は、水素、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>

10

20

30

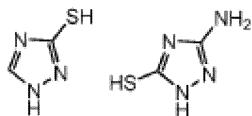
40

50

アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；  
 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、上述の式1bに従って定義される。

### 【0120】

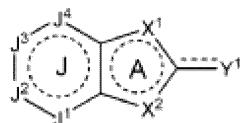
式1(b)(i)の化合物のいくつかの特異的な例を以下に挙げる：



10

### 【0121】

少なくとも一の有機複素環式化合物は、式1(b)(ii)の化合物又はその塩から選択することができる：



式1(b)(ii)

20

上式中、

A環は、置換されていてもよい5員の複素環式環であり、J環は、置換されていてもよい6員のアリール又は複素環式の環であり、点線は、一又は複数の任意選択的二重結合を表し；

$X^1$ 、 $X^2$ 及び $Y^1$ は、上述の式1aに従って定義され；

$J^1$ 、 $J^2$ 、 $J^3$ 及び $J^4$ は、各々が独立して、N、NR<sup>13</sup>、O、S、CR<sup>14</sup>及びCR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>から選択され；

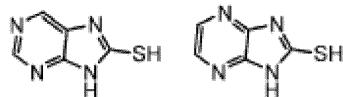
R<sup>13</sup>は、水素、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよく；

R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は、それぞれが独立して、水素、ハロ、アミノ、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、アミノ、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール基はそれぞれ置換されていてもよい。

30

### 【0122】

式1(b)(ii)の化合物のいくつかの特異的な例を以下に挙げる：



40

### 【0123】

上述の又は本明細書に記載の式1の実施態様又は実施例は、いずれも、式1(a)、1(a)(i)、1(b)、1(b)(i)又は1(b)(ii)の任意の化合物の実施態様も提供しうる。

### 【0124】

有機化合物は、一又は複数の立体異性体として存在しうる。様々な立体異性体には、光学異性体、ジアステレオマー及び幾何異性体が含まれうる。当業者であれば、一の立体異性体が他よりも活性でありうることを理解するであろう。加えて、当業者であれば、そのような立体異性体を分離する方法を知っているであろう。したがって、本発明は、本明細書に記載の化合物の混合物、個々の立体異性体、及び任意選択的に活性な混合物を含む。

50

## 【0125】

式1のヘテロアリール及び複素環式の有機化合物のいくつかの特異的例を以下の表1に示す：

## 【0126】

表1

Ref. No.	科学名	化学構造
1	2-メルカプトベンゾイミダゾール(MBI)	
2	3a, 4-ジヒドロチアゾロ[4, 5-c]ピリジン-2-チオール	
3	ベンゾ[d]チアゾール-2(3H)-チオン	
4	1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール	
5	2-アミノ, 5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール	
6	5-メチル-2-メルカプト-1, 3, 4-チアダゾール	
7	4-アミノ-5-フェニル-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	
8	5-メルカプト-1-テトラゾール-1H-酢酸、ナトリウム塩	
9	4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン	
10	4-アミノ-2-メルカプトピリミジン	
11	2, 6-ジアミノ-4-メルカプトピリミジン	

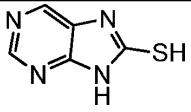
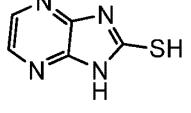
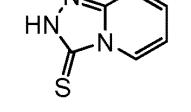
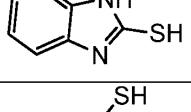
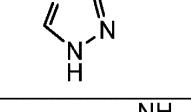
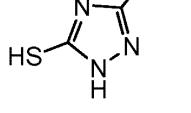
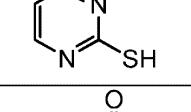
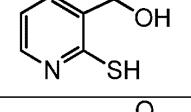
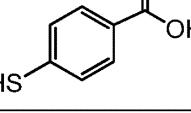
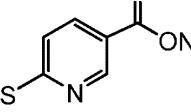
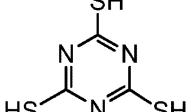
10

20

30

40

50

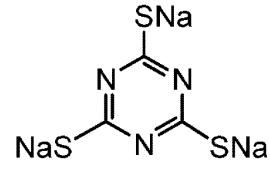
12	9H-プリン-8-チオール	
13	1H-イミダゾ[4, 5-b]ピラジン-2-チオール	
14	S-トリアゾロ-[4, 3-a]-ピリジン-3-チオン	
15	2-メルカプトベンゾイミダゾール	
16	1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール	
17	3-アミノ-5-メルカブト-1, 2, 4-トリアゾール	
18	2-メルカブトピリミジン	
19	2-メルカブトニコチネート、ナトリウム塩	
20	4-メルカブトベンゼート、ナトリウム塩	
21	6-メルカブトニコチネート、ナトリウム塩	
22	1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール	

10

20

30

40

23	1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、三ナトリウム塩	
----	--------------------------------------	--

## 金属塩

腐食抑制組成物の金属塩又は混合金属塩は、アルカリ土類金属、遷移金属及び希土類金属塩、例えば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、及びこれらの任意の組み合わせからなる群より選択することができる。腐食抑制剤組成物は、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩を含むことができ、この金属はZn、La、Pr、Ce、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc、及びZrからなる群より選択される。混合金属塩が二以上の金属を含む組み合わせにより提供されることが理解されよう。例えば、混合金属塩は、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、及びScの二以上から選択される二以上の金属を含む。金属は、Zn、Pr及びCeの少なくとも一から選択されうる。金属はZnとすることができます。金属はCeでもよい。金属はPrでもよい。使用可能な塩のいくつかの例は、ニトロート、クロライド及びアセテート塩である。金属が異なる酸化状態を有しうることが理解されよう。例えば、Znの典型的な酸化状態は+2である。Prの典型的な酸化状態は、+2、+3及び/又は+4である。Ceの典型的な酸化状態は、+2、+3及び+4である。上記金属塩又は混合金属塩の様々な組み合わせ及び群が本発明の組成物に使用されうることが理解されよう。

### 【0128】

10

## 腐食防止用基板

本明細書に記載の腐食抑制剤又はその組成物により腐食から保護されうる基板は、金属基板でありうる。金属基板は、その表面の少なくとも一部が金属製である、例えばその外表面の一部が金属製である任意の基板材料を含むことができると理解される。金属基板は、腐食からの保護を必要とする任意の金属を含みうる。金属基板は、アルミニウム、例えばアルミニウム合金から選択される金属又は合金を含むことができる。金属基板は、アルミニウム合金、例えば銅、マグネシウム、マンガン、ケイ素、スズ及び亜鉛からなる群より選択される一又は複数の金属とアルミニウムの合金とすることができます。アルミニウム合金は、銅を含む合金でもよい。金属基板は、銅含有合金、例えば銅含有アルミニウム合金とすることができます。合金中の銅の量は、約20%未満、約18%未満、約16%未満、約14%未満、約12%未満、約10%未満、約8%未満、又は約6%未満とすることができます。アルミニウム合金は、航空宇宙用合金、例えばAA2XXX及びAA7XXXタイプとすることができます。例えばアルミニウム合金は、AA2024及びAA7075タイプである。アルミニウム合金は、自動車用合金、例えばAA6XXXタイプでもよい。アルミニウム合金は、船舶用合金、例えばAA5XXXタイプでもよい。

20

### 【0129】

30

## 組成物及び配合組成

本発明はまた、(a)本明細書に記載の少なくとも一の式1の有機複素環式化合物と、(b)本明細書に記載の、希土類、アルカリ土類及び遷移金属から選択される少なくとも一の金属又はその任意の実施態様とを含む、腐食を抑制するための組成物に関する。本明細書に記載の組成物における(a)と(b)の任意の組み合わせへの言及は、一の組成物で合わさった(a)及び(b)の個々の組成物への言及であり、その反応生成物に言及しているのではない。

40

### 【0130】

例えば、腐食抑制剤組成物は、(a)本明細書に記載の少なくとも一の式1の有機複素環式化合物又はその任意の実施態様と、(b)金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc、及びZrからなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩とを含む。例えば、少なくとも一の金属は、Zn、Ce及びPrのいずれか一であるか；少なくとも一の金属はZnであるか；少なくとも一の金属はCeであるか；又は少なく

50

とも一の金属は Pr である。

**【 0 1 3 1 】**

腐食抑制剤組成物は、(a) 本明細書に記載の少なくとも一の式 1 (a) の有機複素環式化合物若しくはその塩、又はその任意の実施態様と、(b) 金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc、及びZr から選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩とを含みうる。

**【 0 1 3 2 】**

腐食抑制剤組成物は、(a) 本明細書に記載の少なくとも一の式 1 (a) (i) の有機複素環式化合物若しくはその塩、又はその任意の実施態様と、(b) 金属が Zn、Pr 及び Ce からなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩とを含みうる。 10

**【 0 1 3 3 】**

腐食抑制剤組成物は、(a) 本明細書に記載の少なくとも一の式 1 (b) の有機複素環式化合物若しくは又はその塩、又はその任意の実施態様と、(b) 金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc、及びZr からなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩とを含みうる。

**【 0 1 3 4 】**

腐食抑制剤組成物は、(a) 本明細書に記載の少なくとも一の式 1 (b) (i) の有機複素環式化合物若しくはその塩、又はその任意の実施態様と、(b) 金属が Zn、Pr 及び Ce からなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩とを含みうる。 20

**【 0 1 3 5 】**

腐食抑制剤組成物は、(a) 本明細書に記載の少なくとも一の式 1 (b) (i i) の有機複素環式化合物又はその塩、又はその任意の実施態様と、(b) 金属が Zn、Pr 及び Ce からなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩とを含みうる。

**【 0 1 3 6 】**

腐食抑制剤及び金属塩又は混合金属塩の濃度が様々な濃度及び比率の範囲で提供される場合、さらなる利点が得られる。金属塩又は混合金属塩との組み合わせで使用されるとき、腐食抑制剤の濃度は、約  $5 \times 10^{-1}$  M 未満、約  $2 \times 10^{-1}$  M 未満、約  $10^{-1}$  M 未満、約  $5 \times 10^{-2}$  M 未満、約  $2 \times 10^{-2}$  M 未満、約  $10^{-2}$  M 未満、約  $5 \times 10^{-3}$  M 未満、約  $2 \times 10^{-3}$  M、又は約  $10^{-3}$  M 未満とすることができる。金属塩又は混合金属塩との組み合わせで使用されるとき、腐食抑制剤の濃度範囲は、約  $5 \times 10^{-1}$  M から約  $10^{-8}$  M、約  $2 \times 10^{-1}$  M から約  $2 \times 10^{-8}$  M、約  $10^{-1}$  M から約  $5 \times 10^{-8}$  M、約  $5 \times 10^{-2}$  M から約  $10^{-7}$  M、約  $2 \times 10^{-2}$  M から約  $2 \times 10^{-7}$  M、約  $10^{-2}$  M から約  $5 \times 10^{-7}$  M、約  $5 \times 10^{-3}$  M から約  $10^{-6}$  M、約  $2 \times 10^{-3}$  M から約  $2 \times 10^{-6}$  M、約  $10^{-3}$  M から約  $5 \times 10^{-6}$  M、又は約  $5 \times 10^{-4}$  M から約  $10^{-5}$  M とすることができる。腐食抑制剤との組み合わせで使用されるとき、金属塩又は混合金属塩の濃度は、約  $5 \times 10^{-1}$  M 未満、約  $2 \times 10^{-1}$  M 未満、約  $10^{-1}$  M 未満、約  $5 \times 10^{-2}$  M 未満、約  $2 \times 10^{-2}$  M 未満、約  $10^{-2}$  M 未満、約  $5 \times 10^{-3}$  M 未満、約  $2 \times 10^{-3}$  M、又は約  $10^{-3}$  M 未満とすることができる。腐食抑制剤との組み合わせで使用されるとき、金属塩又は混合金属塩の濃度範囲は、約  $5 \times 10^{-1}$  M から約  $10^{-8}$  M、約  $2 \times 10^{-1}$  M から約  $2 \times 10^{-8}$  M、約  $10^{-1}$  M から約  $5 \times 10^{-8}$  M、約  $5 \times 10^{-2}$  M から約  $10^{-7}$  M、約  $2 \times 10^{-2}$  M から約  $2 \times 10^{-7}$  M、約  $10^{-2}$  M から約  $5 \times 10^{-7}$  M、約  $5 \times 10^{-3}$  M から約  $10^{-6}$  M、約  $2 \times 10^{-3}$  M から約  $2 \times 10^{-6}$  M、約  $10^{-3}$  M から約  $5 \times 10^{-6}$  M、又は約  $5 \times 10^{-4}$  M から約  $10^{-5}$  M とすることができる。

**【 0 1 3 7 】**

一実施態様では、腐食抑制剤組成物中の金属塩：腐食抑制剤の比率に、腐食抑制剤と比較して過剰の金属塩が提供される。例えば、腐食抑制剤組成物中の金属塩：腐食抑制剤の比率は、約 1 : 1 を上回るか、約 1 . 1 : 1 を上回るか、約 1 . 2 : 1 を上回るか、約 1

10

20

30

40

50

. 3 : 1 を上回るか、約 1 . 4 : 1 を上回るか、約 1 . 5 : 1 を上回るか、約 1 . 6 : 1 を上回るか、約 1 . 7 : 1 を上回るか、約 1 . 8 : 1 を上回るか、約 1 . 9 : 1 を上回るか、約 2 : 1 を上回るか、約 3 : 1 を上回るか、約 4 : 1 を上回るか、約 5 : 1 を上回るか、約 6 : 1 を上回るか、約 7 : 1 を上回るか、約 8 : 1 を上回るか、約 9 : 1 を上回るか、又は約 10 : 1 を上回ってよい。腐食抑制剤組成物中の金属塩：腐食抑制剤の比率は、約 45 : 1 未満、約 40 : 1 未満、約 35 : 1 未満、約 30 : 1 未満、約 25 : 1 未満、約 20 : 1 未満、約 15 : 1 未満、又は約 10 : 1 未満とすることができます。腐食抑制剤組成物中の金属塩：腐食抑制剤の比率は、約 1 : 1 から約 45 : 1、約 1 . 5 : 1 から約 40 : 1、約 2 : 1 から約 35 : 1、約 2 . 5 : 1 から約 30 : 1、約 3 : 1 から約 25 : 1、約 3 . 5 : 1 から約 20 : 1、約 4 : 1 から約 15 : 1、又は約 5 : 1 から約 10 : 1 を上回る範囲内とすることができます。例えば、腐食抑制剤組成物中の金属塩：腐食抑制剤の比率は、約 1 . 1 : 1 から約 45 : 1、約 1 . 2 : 1 から約 40 : 1、約 1 . 3 : 1 から約 35 : 1、約 1 . 4 : 1 から約 30 : 1、約 1 . 5 : 1 から約 25 : 1、約 1 . 6 : 1 から約 20 : 1、約 1 . 7 : 1 から約 15 : 1、約 1 . 8 : 1 から約 10 : 1、約 1 . 9 : 1 から約 9 : 1、又は約 2 : 1 から約 8 : 1 の範囲内とすることができます。  
10

#### 【 0 1 3 8 】

腐食抑制剤組成物は、金属基板などの様々な基板への使用及び塗布に適しており、例えばコーティング組成物として提供されうる。組成物には、一種の基板への特定の使用に適した一又は複数の他の添加剤又は腐食抑制剤が含まれる。

#### 【 0 1 3 9 】

腐食抑制組成物は、膜形成有機ポリマーを含むコーティング組成物とすることができます。コーティング組成物は、塗料組成物でもよい。コーティング組成物は、一又は複数の樹脂、例えばエポキシベースの樹脂を含んでもよい。コーティング組成物は、塗料組成物、例えばエポキシ樹脂ベースの塗料組成物でもよい。

#### 【 0 1 4 0 】

コーティング組成物は、パウダーコーティング組成物、例えば、本明細書に記載のアルミニウム合金又は鋼を含む様々な金属基板のパウダーコーティングにおける使用に適したパウダーコーティング組成物とすることができます。

#### 【 0 1 4 1 】

コーティング組成物は、スプレー組成物でもよい。

30

#### 【 0 1 4 2 】

コーティング組成物は、時間をかけて乾燥又は硬化する、湿った状態で又は「完全に硬化していない」状態で、基板に塗布することができ、即ち溶媒はエバボレートする。コーティングは、自然に又は加速された手段、例えば紫外光硬化系により乾燥又は硬化して膜又は「硬化した」塗料を形成することができる。コーティングは、接着剤のように半分又は完全に硬化した状態で塗布することもできる。

#### 【 0 1 4 3 】

腐食抑制組成物は、カプセル化された腐食抑制組成物とすることもできる。カプセル化された腐食抑制組成物は、本明細書に記載の少なくとも一の式 1 の有機複素環式化合物と、金属が希土類、アルカリ土類及び遷移金属から選択される、本明細書に記載の少なくとも一の金属塩又は混合金属塩、又はその任意の実施態様とをカプセル化する少なくとも一のポリマー膜を含むことができる。例えば、カプセル化された腐食抑制剤組成物は、少なくとも一のポリマー膜と；金属が、Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc、及びZr からなる群より選択される、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩と；本明細書に記載の少なくとも一の式 1 の有機複素環式化合物又はその任意の実施態様とを含む。ポリマー膜は、水との相互作用による粒子イオンの制御された拡散を可能にする、所定の厚み及び透過性を含むことができる。

40

#### 【 0 1 4 4 】

腐食抑制組成物は、腐食抑制キットでもよい。腐食抑制キットは、二以上の構成要素を

50

含み、例えば化合物が金属基板上に塗布される前に混合される旨の指示を含む。例えば、第1の構成要素は、本明細書に記載の少なくとも一の式1の有機複素環式化合物と、金属が希土類、アルカリ土類及び遷移金属から選択される、本明細書に記載の少なくとも一の金属塩又は混合金属塩、又はその任意の実施態様であり；第2の構成要素は、コーティング組成物、例えば塗料組成物である。塗料組成物はエポキシベースの塗料組成物とすることができます。第3の構成要素は、添加剤、例えば樹脂の硬化剤又は本明細書に記載の任意の添加剤とすることができます。

#### 【0145】

組成物は、一群の成分、及び／又は構成要素を含むことができ、またそれら成分及び／又は構成要素を調製し、混合してコーティング組成物を作製するための一群の指示を含むことができる。

10

#### 【0146】

組成物が、顔料、充填剤及び增量剤といった一又は複数の添加剤を含むことができることを理解されたい。本明細書に記載の腐食抑制剤と組み合わせることのできる適切な添加剤の例には、例えば、結合剤、溶媒、顔料（可溶型又は非可溶型增量剤、充填剤、腐食抑制顔料などを含む）、溶媒、添加剤（例えば、硬化剤、界面活性剤、染料、アミノ酸など）などが含まれる。いくつかの添加剤が適切に顔料としても考慮可能であること、及びその逆（例えば、艶消し剤）にも注意されたい。さらに詳細には、これら「添加剤」は、限定しないが、グリシン、アルギニン、メチオニン、及びアミノ酸の誘導体、例えばメチオニンスルホキシド、メチルスルホキシド、及びヨウ化物／ヨウ素酸塩、ゼラチン及びゼラチン誘導体、例えば動物及び魚のゼラチン、直鎖状及び環状デキストリンを含み、これにはアルファ及びベータシクロデキストリン、トリフリン酸、トリフラート、アセテート、タルク、カオリン、有機ベースのイオン交換樹脂、例えば有機ベースのカチオン性及びアニオン性交換樹脂、有機ベースのイオン交換樹脂、例えば有機ベースのカチオン性及びアニオン性交換樹脂、希土類材料の塩、酸化物、及び／又は混合酸化物と事前交換又は反応させた有機ベースのイオン交換樹脂、及び金属硫酸塩、例えば希土類材料の硫酸塩、マグネシウム硫酸塩、カルシウム硫酸塩（無水及び水和形態）、ストロンチウム硫酸塩、バリウム硫酸塩など、並びにこれらの組み合わせが含まれる。

20

#### 【0147】

組成物は、本明細書に記載の成分又は添加剤のうちの任意の一又は複数を含むか、又はそれらからなる。

30

#### 【0148】

組成物は、他の添加剤、例えばレオロジー調節剤、充填剤、強靭化剤、熱又はUV安定剤、難燃剤、潤滑剤、界面活性剤も含みうる。添加材は、通常、活性化処理又は溶媒と薬剤と添加剤の組み合わせの全体の重量に基づき約10%未満の量で存在する。例には以下が含まれる：

(a) レオロジー調節剤、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロース（例えばMethyl cellulose 311, Dow）、変性尿素（例えばBerk 411, 410）及びポリヒドロキシカルボン酸アミド（例えばBerk 405）；

(b) 膜形成要素、例えばジカルボン酸のエステル（例えばLusolvan FBH, BASF）及びグリコールエーテルのエステル（例えばDowanol, Dow）；

(c) 湿潤剤、例えばフルオロケミカル界面活性剤（例えば3M Fluorad）及びポリエーテル変性ポリ-ジメチル-シロキサン（例えばBerk 307, 333）；

(d) 界面活性剤、例えば脂肪酸誘導体（例えばBermadol SPS 2543, Akzo）及び第四級アンモニウム塩；

(e) 分散剤、例えば一級アルコールに基づく非イオン性界面活性剤（例えばMerpol 4481, Dupont）及びアルキルフェノール-ホルムアルデヒド-ビスルフィドコンデンセート（例えばClarionts 1494）；

(f) 抗発泡剤；

40

50

(g) 抗腐食試薬、例えばホスフェートエステル(例えばADD APT, Anti-c or C6)、(2-ベンゾチアゾリチオ)コハク酸のアルキルアンモニウム塩(例えばIrgacor 153 CIBA)及びトリアジンジチオール;

(h) 安定剤、例えばベンズイミダゾール誘導体(例えばBayer, Prevent ol BCM、殺生物性膜保護);

(i) レベリング剤、例えばフッ化炭素変性ポリマー(例えばEFKA 3777);

(j) 顔料又は染料、例えば蛍光剤(Royal Pigment and chemicals);

(k) 有機及び無機染料、例えばフルオロセイン(fluoroscein);並びに

(l) ルイス酸、例えば塩化リチウム、塩化亜鉛、塩化ストロンチウム、塩化カルシウム及び塩化アルミニウム。

(m) 単独で又は任意選択的に付加することのできる、火炎伝播、熱放出及び/又は発煙を遅らせる適切な難燃剤には:

- ・リン誘導体、例えばホスフェート、ポリホスフェート、ホスファイト、ホスファジン(phosphazine)及びホスフィン官能基、例えば、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンポリホスフェート、アンモニアホスフェート、アンモニアポリホスフェート、ペンタエリスリトールホスフェート、メラミンホスフェート及びトリフェニルホスフィンを含む分子、

- ・窒素含有誘導体、例えばメラミン、メラミンシアヌレート、メラミンフタレート、メラミンフタルイミド、メラム、メレム、メロン、メラムシアヌレート、メレムシアヌレート、メロンシアヌレート、ヘキサメチレンテトラアミン、イミダゾール、アデニン、グアニン、シトシン及びチミン、

- ・ボレート官能基、例えばアンモニアボレート及び亜鉛ボレートを含む分子、

- ・二以上のアルコール基、例えばペンタエリスリトール、ポリエチレンアルコール、ポリグリコール及び糖(炭水化物)、例えば、グルコース、スクロース及びスターチを含む分子、

- ・金属水酸化物、例えば、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウムといった不燃性分解ガスを吸熱的に放出する分子、

- ・膨張グラファイト

が含まれる。

#### 【0149】

#### 腐食抑制剤組成物の選択方法

本発明は、腐食を抑制するための腐食抑制剤組成物を選択するための方法にも関する。

#### 【0150】

本方法の主な目的は、(a) 本明細書に記載の少なくとも一の式1の有機複素環式化合物と；(b) 金属が希土類、アルカリ土類及び遷移金属から選択される、本明細書に記載の少なくとも一の金属塩又は混合金属塩、又はその任意の実施態様との、ハイスループットスクリーニング技術を用いた選択を確立することである。

#### 【0151】

高速スクリーニング法は以下の利点を提供する：(1) 迅速であり、例えば実験一回当たりの時間が短縮され、単位時間当たりの実験数が増加し、(2) 実験一回当たりの調製時間が短縮され、結果の解析に掛かる時間も短縮され、且つ(3) 既存の腐食基準又は試験方法に相關付けられる。環境という観点から、記載される高速スクリーニング法を用いることにより、廃棄を要する使用材料及び溶液の量が大きく低減する。

#### 【0152】

腐食抑制剤組成物の高速スクリーニングは、金属基板の表面と接触させた88ウェルのポリジメチルシリコサンブロック(PDMS)において、塩化ナトリウム(NaCl)溶液中において24時間にわたり室温で行われる。金属基板は、銅含有合金、例えば銅含有アルミニウム合金とすることができます。NaCl溶液は、約 $10^{-1}$ から約 $10^{-6}$ Mの濃度で調製することができる。

10

20

30

40

50

**【0153】**

高速スクリーニング試験は、画像化により腐食抑制剤組成物の腐食解析を可能にする。画像処理は、処理のために一の画像内に腐食損傷のすべてを補足する必要があるため、この技術にとって重要である。半定量的画像解析技術は、目視により見える腐食と一致する腐食を同時に解析する。異なる照明条件下での試料の二つの写真を、Adobe Photoshop (登録商標)においてレイヤー及び逆像を用いて組み合わせ、得られた腐食を輝度値に変換し、次いで試料マスクと背景マスクの画像を解析用に作成する。観察された腐食は、4のプレートでの繰り返しと各プレートにつき複数回の繰り返しを行うことにより、互いに10%以内の一貫性で0~10のスケールの腐食値に変換される。

**【実施例】**

10

**【0154】**

本発明のさらに明確な理解のために、以下の非限定的な実験の材料、方法、及び実施例を参照することにより、以下に本発明の実施態様をさらに詳細に記載する。

**【0155】**

腐食抑制剤組成物の高速スクリーニングのための一般手順

腐食抑制剤組成物は、少なくとも一の金属塩又は混合金属塩と、本明細書に記載の少なくとも一の腐食抑制剤との混合物を含む。各金属塩又は混合金属塩は、 $10^{-3}$  M、 $5 \times 10^{-4}$  M、 $2 \times 10^{-4}$  M、 $10^{-4}$  M、 $5 \times 10^{-5}$  M、 $2 \times 10^{-5}$  M、及び $10^{-5}$  Mの濃度の脱イオン水中0.1MのNaClの溶液中に添加された。各腐食抑制剤は、 $10^{-3}$  M、 $5 \times 10^{-4}$  M、 $2 \times 10^{-4}$  M、 $10^{-4}$  M、 $5 \times 10^{-5}$  M、 $2 \times 10^{-5}$  M、及び $10^{-5}$  Mの濃度の脱イオン水中0.1MのNaClの溶液中に添加された。

20

**【0156】**

最終容積200 μLの腐食抑制剤組成物を、金属基板の表面と接触させた88ウェルのポリジメチルシロキサンブロック(PDMS)に加えた。腐食抑制剤組成物は、金属塩又は混合金属塩と腐食抑制剤との様々な組み合わせを含み、金属塩：腐食抑制剤の範囲は1:1から45:1を含む。

**【0157】**

次いで腐食実験を室温(20)で24時間進行させた。実験中、腐食抑制剤組成物のエバボレーションを防止しながら空気の拡散を可能にするために、穴をプラスチックフィルムによりゆるく覆った。

30

**【0158】**

24時間の期間の最後に、アセンブリを逆転させて腐食抑制剤組成物を棄て、各ウェルを脱イオン水で洗浄した。アセンブリを分解し、PDMSラバーを取り除いた。プレート上の腐食サークルを再度洗浄し、圧縮空気を用いて余分な液体を除去した。金属基板を、自己表示シリカゲルを含む室温のデシケータ内に12時間放置して乾燥させた後、画像化した。

**【0159】**

異なる照明条件下での試料の二つの写真を、Adobe Photoshop (登録商標)においてレイヤー及び逆像を用いて組み合わせ、得られた腐食を輝度値に変換し、次いで試料マスクと背景マスクの画像を解析用に作成する。輝度値を、0(最も暗い、最小量の腐食)から100(最も明るい、最大量の腐食)までランク付けした。観察される腐食は、4のプレートでの繰り返しと各プレートにつき複数回の繰り返しを行うことにより、互いに10%以内の一貫性で0~10のスケールの腐食値に変換される。

40

典型的には、値0は最小量の腐食を、値10は最大量の腐食を表す。

**【0160】**

図1a及び図1bには、様々な腐食抑制剤組成物の24時間のウェル高速スクリーニング法に基づいた0~10のスケールでの腐食値の表が示されている。腐食抑制剤組成物の選択は、様々な濃度で提供される本明細書に記載の、(a)式1の腐食抑制剤：化合物12、13、16、及び17、並びに(b)金属塩又は混合金属塩：Ce及びZnから選択される。腐食抑制剤及び金属塩又は混合金属塩の同じ選択肢の比較腐食値も示されている

50

。図1a及び図1bは、銅含有アルミニウム合金AA7075に実施された高速スクリーニング法を示している。図1bに示される金属塩の濃度は、図1aに示される金属塩の濃度と同じである。

#### 【0161】

図2a及び図2bには、様々な腐食抑制剤組成物の24時間のウェル高速スクリーニング法に基づいた0~10のスケールでの腐食値の表が示されている。腐食抑制剤組成物の選択は、様々な濃度で提供される本明細書に記載の、(a)式1の腐食抑制剤：化合物12、13、16、及び17、並びに(b)金属塩：Ce及びZnから選択される。腐食抑制剤及び金属塩又は混合金属塩の同じ選択肢の比較腐食値も示されている。図2a及び図2bは、銅含有アルミニウム合金AA2024に実施された高速スクリーニング法を示している。図2bに示される金属塩の濃度は、図2aに示される金属塩の濃度と同じである。10

#### 【0162】

##### 実施例1a

CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O及び化合物16を調製し、AA7075型の金属基板と接触させた88ウェルPDMsに移し、上述の一般的方法に従って解析した。図1aは、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

#### 【0163】

##### 実施例1b

ZnCl<sub>2</sub>及び化合物16を調製し、AA7075型の金属基板と接触させた88ウェルPDMsに移し、上述の一般的方法に従って解析した。図1aは、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。20

#### 【0164】

##### 実施例2a

CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O及び化合物17を調製し、AA7075型の金属基板と接触させた88ウェルPDMsに移し、上述の一般的方法に従って解析した。図1aは、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

#### 【0165】

##### 実施例2b

ZnCl<sub>2</sub>及び化合物17を調製し、AA7075型の金属基板と接触させた88ウェルPDMsに移し、上述の一般的方法に従って解析した。図1aは、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。30

#### 【0166】

##### 実施例3a

CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O及び化合物12を調製し、AA7075型の金属基板と接触させた88ウェルPDMsに移し、上述の一般的方法に従って解析した。図1bは、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。40

#### 【0167】

##### 実施例3b

ZnCl<sub>2</sub>及び化合物12を調製し、AA7075型の金属基板と接触させた88ウェルPDMsに移し、上述の一般的方法に従って解析した。図1bは、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

#### 【0168】

##### 実施例4a

CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O及び化合物13を調製し、AA7075型の金属基板と接触させ

10

20

30

40

50

た 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 1 b は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

【 0 1 6 9 】

実施例 4 b

ZnCl<sub>2</sub> 及び化合物 13 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 1 b は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

【 0 1 7 0 】

実施例 5 a

CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 及び化合物 16 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 2 a は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

10

【 0 1 7 1 】

実施例 5 b

ZnCl<sub>2</sub> 及び化合物 16 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 2 a は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

20

【 0 1 7 2 】

実施例 6 a

CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 及び化合物 17 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 2 a は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

30

【 0 1 7 3 】

実施例 6 b

ZnCl<sub>2</sub> 及び化合物 17 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 2 a は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

40

【 0 1 7 4 】

実施例 7 a

CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 及び化合物 12 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 2 b は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

40

【 0 1 7 5 】

実施例 7 b

ZnCl<sub>2</sub> 及び化合物 12 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 2 b は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

50

【 0 1 7 6 】

実施例 8 a

CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 及び化合物 13 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 8 8 ウエル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 2 b は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており

50

、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

【0177】

実施例 8 b

ZnCl<sub>2</sub> 及び化合物 13 を調製し、AA2024 型の金属基板と接触させた 88 ウェル P D M S に移し、上述の一般的方法に従って解析した。図 2 b は、この組み合わせが、組み合わせにより提供される利点を支持する結果を提供することを示しており、それは様々な濃度範囲にわたって特に相乗的である。

【0178】

分極抵抗電気化学試験の一般手順

腐食抑制剤組成物は、本明細書に記載の、少なくとも一の金属と式 1 の少なくとも一の腐食抑制剤との混合物を含んでいる。各金属は、10<sup>-3</sup> M、5 × 10<sup>-4</sup> M、2 × 10<sup>-4</sup> M、10<sup>-4</sup> M、5 × 10<sup>-5</sup> M、2 × 10<sup>-5</sup> M、及び 10<sup>-5</sup> M の濃度の脱イオン水中 0.1 M の NaCl の溶液中に添加された。各腐食抑制剤は、10<sup>-3</sup> M、5 × 10<sup>-4</sup> M、2 × 10<sup>-4</sup> M、10<sup>-4</sup> M、5 × 10<sup>-5</sup> M、2 × 10<sup>-5</sup> M、及び 10<sup>-5</sup> M の濃度の脱イオン水中 0.1 M の NaCl の溶液中に添加された。

【0179】

金属基板（表面積 3 cm × 3 cm）を、ファイングレードの 3 M Scotchbright を用いて研磨した。金属基板、例えば AA2024 及び AA7075 を、脱イオン水ですすぎ、空気乾燥した。チタニウムメッシュ及び飽和カロメル電極（SCE）によって構成される対電極と参照電極をそれぞれ作用電極に結合し、標準的な 3 電極セルを形成した。各腐食抑制剤組成物を、5 分の開路電位（OCP）期間においていた後、偏波スキャンを開始した。直線偏光を、毎時 0.167 mV / s のスキャン速度で 168 時間、OCP に対して ± 10 mV の電位範囲にわたって測定した。分極抵抗の値 R<sub>p</sub> を、フィッティングされた電流密度対電位ラインの傾きから推測した。試験は、空気に開放された 180 mL の溶液中で 168 時間実施された。分極実験は、ECラボソフトウェア v10.4 を用いる 16 チャネル VMP3（可変多チャンネルポテンシオスタット）を用いて実施した。

【0180】

実施例 9

ZnCl<sub>2</sub> 及び化合物 17 を、上述の一般的方法に従って調製及び解析した。金属基板は AA2024 とし、上述のように調製した。図 3 は、組み合わせが個々の成分を上回る予想外の相乗効果を提供することを示す。

【0181】

実施例 10

ZnCl<sub>2</sub> 及び化合物 17 を、上述の一般的方法に従って調製及び解析した。金属基板は AA7075 とし、上述のように調製した。

【0182】

実施例 11

CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 及び化合物 23 を、10<sup>-4</sup> M の濃度で調製し、上述の一般手順に従って解析した。PrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 及び化合物 23 を、10<sup>-4</sup> M の濃度で調製し、上述の一般手順に従って解析した。金属基板は AA2024 とし、上述のように調製した。これらの組み合わせを、工業標準の腐食抑制剤、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O、10<sup>-4</sup> M の 0.1 M の NaCl 溶液と比較した。組み合わせから観察された結果は、工業標準の腐食抑制剤を上回る、有意に強化された腐食抑制特性を示した。

【0183】

実施例 12

CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 化合物 23 を、10<sup>-4</sup> M の濃度で調製し、上述の一般手順に従つて解析した。PrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 及び化合物 23 を、10<sup>-4</sup> M の濃度で調製し、上述の一般手順に従つて解析した。金属基板は AA7075 とし、上述のように調製した。これらの組み合わせを、工業標準の腐食抑制剤、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O、10<sup>-4</sup> M の 0.1 M の NaCl 溶液と比較した。組み合わせから観察された結果は、工業標準の腐食抑制剤を上回る、

10

20

30

40

50

有意に強化された腐食抑制特性を示した。

【0184】

実施例13

CeCl<sub>3</sub>・7H<sub>2</sub>Oを10<sup>-4</sup>Mの濃度で調製し、化合物23を2×10<sup>-5</sup>Mの濃度で調製し、上述の一般手順に従って解析した。PrCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを10<sup>-4</sup>Mの濃度で調製し、化合物23を2×10<sup>-5</sup>Mの濃度で調製し、上述の一般手順に従って解析した。金属基板はAA2024とし、上述のように調製した。これらの組み合わせを、工業標準の腐食抑制剤、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、10<sup>-4</sup>Mの0.1MのNaCl溶液と比較した。組み合わせから観察された結果は、工業標準の腐食抑制剤を上回る、有意に強化された腐食抑制特性を示した。

10

【0185】

実施例14

CeCl<sub>3</sub>・7H<sub>2</sub>Oを10<sup>-4</sup>Mの濃度で調製し、化合物23を2×10<sup>-5</sup>Mの濃度で調製し、上述の一般手順に従って解析した。PrCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを10<sup>-4</sup>Mの濃度で調製し、化合物23を2×10<sup>-5</sup>Mの濃度で調製し、上述の一般手順に従って解析した。金属基板はAA7075とし、上述のように調製した。これらの組み合わせを、工業標準の腐食抑制剤、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、10<sup>-4</sup>Mの0.1MのNaCl溶液と比較した。組み合わせから観察された結果は、工業標準の腐食抑制剤を上回る、有意に強化された腐食抑制特性を示した。

20

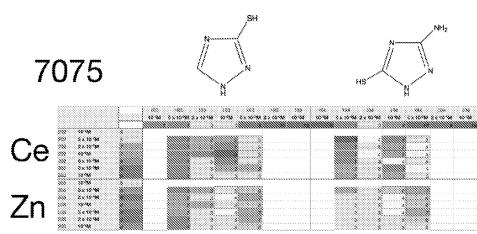
30

40

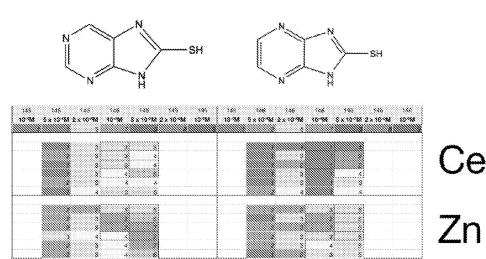
50

## 【図面】

## 【図 1 a】

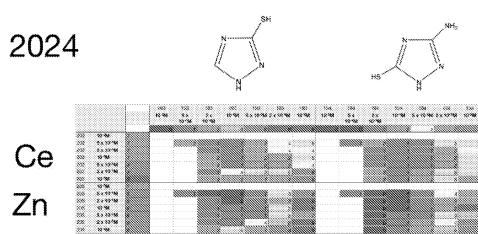


## 【図 1 b】

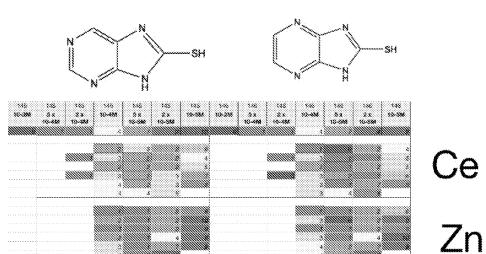


10

## 【図 2 a】



## 【図 2 b】



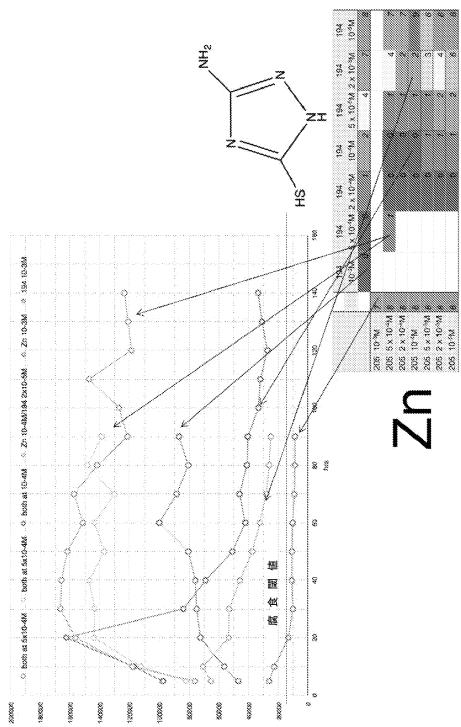
20

30

40

50

【図3】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
C 0 9 D 201/00 (2006.01) C 0 9 D 201/00

米国(US)  
(72)発明者 マーデル, ジェームズ イヴァン  
オーストラリア国 アクトン, オーストラリアン キャピタル テリトリー 2601, シー/-  
クルニーズ ロス ストリート

(72)発明者 コール, イヴァン スチュアート  
オーストラリア国 アクトン, オーストラリアン キャピタル テリトリー 2601, シー/-  
クルニーズ ロス ストリート

(72)発明者 ホワイト, ポール アンドリュー  
オーストラリア国 アクトン, オーストラリアン キャピタル テリトリー 2601, シー/-  
クルニーズ ロス ストリート

(72)発明者 ヒューズ, アントニー エワート  
オーストラリア国 アクトン, オーストラリアン キャピタル テリトリー 2601, シー/-  
クルニーズ ロス ストリート

(72)発明者 マークリー, トレシー アン  
オーストラリア国 アクトン, オーストラリアン キャピタル テリトリー 2601, シー/-  
クルニーズ ロス ストリート

(72)発明者 ハーヴィー, ティモシー グラハム  
オーストラリア国 アクトン, オーストラリアン キャピタル テリトリー 2601, シー/-  
クルニーズ ロス ストリート

(72)発明者 オズボーン, ジョセフ  
アメリカ合衆国 ワシントン 98108, シアトル, イースト マージナル ウェイ サウス シ  
ー/- 7755

(72)発明者 ザッパー, エリック  
アメリカ合衆国 ワシントン 98108, シアトル, イースト マージナル ウェイ サウス シ  
ー/- 7755

合議体

審判長 池渕 立

審判官 佐藤 陽一

審判官 山本 佳

(56)参考文献 特開2011-157600号公報  
特開2007-327142号公報  
国際公開第2014/151570号  
特開昭54-123145号公報  
特表2010-521582号公報  
特公昭48-030219号公報

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C23F 11/00