



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118272814 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 02

(21) 申请号 202410259826.3

(22) 申请日 2016.03.31

(30) 优先权数据

62/141,084 2015.03.31 US

(62) 分案原申请数据

201680031304.1 2016.03.31

(71) 申请人 联邦科学和工业研究组织

地址 澳大利亚,阿克顿

申请人 波音公司

(72) 发明人 J·I·马德尔 I·S·科尔

P·A·怀特 A·E·休斯

T·A·马克里 T·G·哈维

J·奥斯本 E·萨帕

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

专利代理师 董志勇

(51) Int.Cl.

C23F 11/02 (2006.01)

C23C 22/52 (2006.01)

C23F 11/10 (2006.01)

C23F 11/18 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

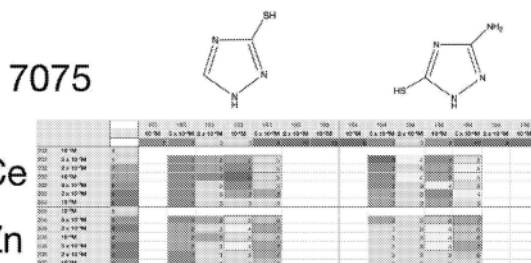
权利要求书1页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

用于抑制腐蚀的组合物

(57) 摘要

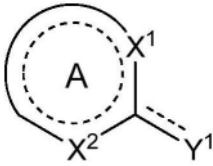
本发明的名称是用于抑制腐蚀的组合物。本公开内容涉及用于抑制多种基底例如金属基底中的腐蚀的试剂、组合物、和方法。用于抑制腐蚀的组合物包括至少一种有机杂环化合物和选自稀土金属、碱土金属和过渡金属的至少一种金属盐或混合金属盐。



1. 一种防护基底免受腐蚀的方法,其包括将腐蚀抑制剂组合物施加至基底的表面,其中所述腐蚀抑制剂组合物包括:

至少一种金属盐或混合金属盐,其中所述金属选自Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Sc和Zr;和

至少一种选自式1的有机杂环化合物的腐蚀抑制剂:



式 1

其中

A与一个或多个芳环或杂芳环稠合以形成咪唑并吡嗪,其被一个或多个取代基任选地取代,其中虚线表示一个或多个任选的双键;

Y^1 选自S或SH,其中当 Y^1 是S时所述虚线表示双键或当 Y^1 是SH时所述虚线不存在;

X^1 选自N和NH;

X^2 选自N和 NR^5 ;

R^5 选自氢、氨基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代;和

其中所述金属盐或混合金属盐和所述腐蚀抑制剂中的每种被提供为所述组合物中的单个组分,而不是预制的金属-有机络合物;并且

其中以与所述腐蚀抑制剂比较过量的所述金属盐提供所述腐蚀抑制剂组合物中金属盐:腐蚀抑制剂的摩尔比率。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中 Y^1 是SH。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中 X^1 是N。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中 X^2 是NH。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中 X^2 是 NR^5 。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述咪唑并吡嗪是未取代的。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述咪唑并吡嗪是1H-咪唑并[4,5-b]吡嗪-2-硫醇。

8. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述金属选自La、Pr、Ce、Co和Y。

9. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述金属选自Zn、Pr和Ce。

10. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述基底是含铜金属基底。

用于抑制腐蚀的组合物

[0001] 本申请是分案申请,原申请的申请日为2016年3月31日、申请号为2016800313041、发明名称为“用于抑制腐蚀的组合物”。

技术领域

[0002] 本公开内容涉及用于抑制多种基底例如金属基底中的腐蚀的试剂、组合物和方法。本公开内容还涉及用于抑制腐蚀的组合物,其包括至少一种有机杂环化合物和选自稀土金属、碱土金属与过渡金属的至少一种金属盐或混合金属盐。

背景技术

[0003] 防护基底比如金属基底免受大气腐蚀存在困难的挑战并且具有显著的经济重要性。需要防护腐蚀的一系列金属基底通常包括用于航空航天工业的铝合金,用于防护涂层的铁类金属、锌类金属(zinc metals)和合金。

[0004] 熟知用于有机底漆的颜料级别腐蚀抑制剂需要具有抑制剂活性的阴离子种类,其在水中具有有限的但是有效的溶解度。出于这些原因,铬酸盐基腐蚀抑制剂种类在用于防护大气腐蚀的应用于铝上的两种腐蚀控制技术——例如在转化涂料和高性能有机底漆中提供的——中是优选的。近十年来,六价铬酸盐离子已经被证明是用于许多金属和合金体系的优越的腐蚀抑制剂。然而,已经认识到铬酸盐离子的毒性和致癌性一段时间,并且为了发现环境可接受的替代物已经进行了几乎30年的广泛研究。

[0005] 通常已知,如果考虑毒性、效率和价格,可用于铬酸盐替代物的无机腐蚀抑制剂种类的数目大体上限制于几个阴离子种类,包括钼酸盐、磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐和氰胺。结果,所有商业化非铬酸盐腐蚀抑制剂颜料是钼酸盐、磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐或氰胺,或这些化合物的组合。与铬酸盐比较,一般而言,它们的防腐蚀机制的固有限制致使阴离子种类是腐蚀——和具体地,铝的大气腐蚀——的较不有效的抑制剂。因此,似乎无机化学不能够产生如下大气腐蚀的抑制剂:其可以是六价铬酸盐的同等有效的、无毒的替换物。

[0006] 相比之下,大批有机腐蚀抑制剂最近已经被知晓并且应用于多种腐蚀控制技术。当被用于转化涂料技术和有机涂料中时,大部分已知的有机抑制剂在水中过量的溶解度和/或挥发度是限制。

[0007] 已经关于鉴定可选的腐蚀抑制剂取得相当大的进展,并且过渡金属和稀土金属的盐为许多应用——包括脱氧溶液和酸洗溶液、蚀刻剂、阳极氧化涂料和转化涂料、底漆涂漆和密封剂——提供了可能的替换物。例如,氯化铈在80年代早期被发现(Hinton等)是用于铝合金的优越的抑制剂。羧酸的碱金属盐比如肉桂酸盐也已经被发现有效地抑制软钢的腐蚀。

[0008] 稀土金属离子与有效的有机抑制剂的组合也已经被发现遏抑阳极和阴极反应(即混合抑制剂)。例如,Behrouzvaziri等(2008)和Blin等(2007)已经以电化学研究显示肉桂酸羟基铈提供氯化物溶液中腐蚀的抑制。对于铝合金,Ho等(2006)和Markley等(2007)证明了磷酸二苯基铈和磷酸二丁基铈是铝合金的非常好的腐蚀抑制剂。例如,US5298148描述了

一系列选自乙酸镧、丁酸镧、草酸镧、硝酸镧、氢氧化镧、氧化镧、和钨酸镧的粉末涂料配方。

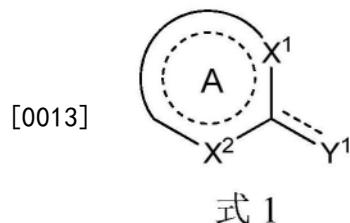
[0009] 具有芳香族特性比如碳环和杂环芳香族结构的有机化合物也已经被发现是铝和其合金的有效的腐蚀抑制剂,并且例如,可以与金属盐一起提供或以金属络合物的形式提供。例如,W02004/085551涉及包括稀土基有机化合物的腐蚀抑制涂料和/或用于涂料——其包括用于金属的腐蚀防护的环氧底漆——的稀土金属与有机化合物的组合。大部分已知的可选的铬酸盐类腐蚀抑制剂遭遇多种问题,包括差的腐蚀抑制活性或与多种涂料组合物的不相容性。

[0010] 对鉴定用于防护基底例如金属基底比如金属合金的可选的腐蚀抑制剂组合物——其是无铬酸盐的腐蚀抑制剂组合物——存在需要。

发明内容

[0011] 从事研究以鉴定用于防护多种基底比如金属基底免受腐蚀的改进的涂料组合物和无铬酸盐的腐蚀抑制剂。在此研究期间,确定腐蚀抑制组合物中与稀土金属盐、碱土金属盐和过渡金属盐组合的特定的有机杂环化合物——其包括至少一种环外的硫基团,比如硫醇或硫酮基团——可以被有益地用作腐蚀抑制剂。

[0012] 在一方面,提供了防护基底免受腐蚀的方法,其包括将腐蚀抑制剂组合物施加至基底的表面,其中腐蚀抑制剂组合物包括:至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc和Zr;和至少一种式1的有机杂环化合物或其盐:



[0014] 其中

[0015] A是5元或6元芳环、杂芳环或杂环,其被一个或多个取代基任选地取代并且与一个或多个芳环或杂芳环任选地稠合,其中虚线表示一个或多个任选的双键;

[0016] Y¹选自S或SH,其中当Y¹是S时虚线表示双键或当Y¹是SH时虚线不存在;

[0017] X¹选自N、NH、O和S;

[0018] X²选自N、NR⁵、O、S、CR⁶和CR⁷R⁸;

[0019] R⁵选自氢、氨基、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代;并且

[0020] R⁶、R⁷和R⁸每个独立地选自氢、卤素、硫醇、氨基、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代。

[0021] 对于式1的有机杂环化合物,R⁶、R⁷和R⁸每个独立地选自氢、卤素、氨基、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代。

[0022] 对于式1的有机杂环化合物,Y¹可以是SH。X¹可以选自N、NH和S。X¹可以选自N和S。X¹可以选自N和NH。X²可以选自N、NH、O和S。X²可以选自N、NH和S。X²可以选自N和NH。X¹和X²可以

每个独立地选自N、NH和S。 X^1 和 X^2 可以每个独立地选自N和NH。 X^1 可以选自N和NH,并且 X^2 可以选自 CR^6 和 CR^7R^8 。

[0023] 对于式1的有机杂环化合物, Y^1 可以是SH,并且 X^1 和 X^2 可以每个独立地选自N、NH和S。 X^1 可以进一步选自N和S。 X^1 可以进一步选自N和NH。 X^2 可以进一步选自 CR^6 和 CR^7R^8 。 X^2 可以进一步选自N、NH和S。 X^2 可以进一步选自N和NH。 X^1 和 X^2 每个可以进一步独立地选自N和NH。

[0024] 金属可以选自Zn、Pr和Ce中的至少一种。

[0025] 基底可以是金属基底。将领会金属基底可以包括任何基底材料,其表面的至少部分是金属。金属基底可以包括需要防护腐蚀的任何金属。金属基底可以是含铜合金,例如含铜铝合金。

[0026] 在另一方面,提供了用于防护基底免受腐蚀的腐蚀抑制剂,其中腐蚀抑制剂是如本文描述的式1的有机杂环化合物,其可以包括其任何实例或实施方式。

[0027] 在另一方面,提供了组合物作为腐蚀抑制剂比如防护基底免受腐蚀的用途,所述组合物包括至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc和Zr;和至少一种如本文描述的式1的有机杂环化合物,其可以包括其任何实例或实施方式。

[0028] 在另一方面,提供了腐蚀抑制剂组合物,其包括至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc和Zr;和至少一种如本文描述的式1的有机杂环化合物,其可以包括其任何实例或实施方式。

[0029] 腐蚀抑制剂组合物可以包括成膜有机聚合物。组合物可以是涂料组合物。涂料组合物可以是粉末涂料组合物,例如适合用于多种钢铁的粉末涂料的粉末涂料组合物。涂料组合物可以包括一种或多种树脂,例如环氧类树脂。涂料组合物可以是涂漆组合物,例如环氧树脂类涂漆组合物。涂料组合物可以是喷雾组合物。将领会组合物可以包括一种或多种添加剂,比如颜料、填料和增量剂。

[0030] 在另一方面,提供了用于制备用于施加至基底的腐蚀抑制剂组合物的方法,其包括通过掺合如本文描述的成膜有机聚合物和腐蚀抑制剂组合物形成组合物,其可以包括其任何实例或实施方式。

[0031] 在另一方面,提供了涂布的基底,其包括涂布有如本文描述的腐蚀抑制剂组合物的基底,其可以包括其任何实例或实施方式。在涂布腐蚀抑制剂组合物之前和/或之后,涂布的基底可以包括施加至基底的一层或多层涂料。腐蚀抑制剂组合物可以作为直接涂料被施加至基底的表面。腐蚀抑制剂组合物可以包括成膜有机聚合物。基底可以是金属合金。涂布的基底可以是航空航天部件。

[0032] 将领会,如上面和本文针对一个方面描述的实施方式或实例中的任一种或多种也可以作为实施方式应用于上面描述的任何其它方面。

附图说明

[0033] 参考附图,仅通过实例的方式,本文描述和图解了本公开内容的一些实施方式,其中:

[0034] 图1a是腐蚀值(corrosion value)的表格,其用于选择用于含铜铝合金AA7075的腐蚀抑制剂组合物;

- [0035] 图1b是腐蚀值的表格,其用于选择用于含铜铝合金AA7075的腐蚀抑制剂组合物;
- [0036] 图2a是腐蚀值的表格,其用于选择用于含铜铝合金AA2024的腐蚀抑制剂组合物;
- [0037] 图2b是腐蚀值的表格,其用于选择用于含铜铝合金AA2024的腐蚀抑制剂组合物;
- 和
- [0038] 图3是显示在含铜铝合金AA2024上进行的极化电阻电化学实验的图表,其用于选择腐蚀抑制剂组合物。

具体实施方式

[0039] 本公开内容描述了下列多种非限制性实例,其涉及着手调查以鉴定可选的不含铬酸盐的腐蚀抑制剂。令人惊讶地发现,有机杂环化合物——其包括至少一种环外的硫醇或硫酮基团——的选择作为在腐蚀抑制组合物中与稀土金属盐、碱土金属盐和过渡金属盐组合的腐蚀抑制剂是有利地有用的。还令人惊讶地发现,有机杂环化合物——其包括单个环外的硫醇或硫酮基团——的选择作为在腐蚀抑制组合物中还可以与稀土金属盐、碱土金属盐和过渡金属盐进一步有利地组合的腐蚀抑制剂是有利地有用的。另外,发现与当在相同浓度下单独地使用单一组分时获得的结果比较,腐蚀抑制剂与稀土金属盐、碱土金属盐和过渡金属盐的组合提供了协同结果,允许较低浓度的腐蚀抑制剂和稀土金属盐、碱土金属盐或过渡金属盐二者被用作腐蚀抑制组合物的一部分。令人惊讶地,如本文描述的有机杂环化合物的多种选择也被发现与其它已知的腐蚀抑制有机杂环化合物相比毒性更低。

[0040] 一般术语

[0041] 如本文使用的,术语“基底”指的是可能需要防腐蚀并且可以被清洁和/或防护和/或改性以提供独特性质的任何结构。基底可以包括是金属的或具有易受腐蚀的任何其它材料的至少部分其表面。基底可以是金属基底。

[0042] 如本文使用的,术语“金属基底”指的是至少部分其表面是金属的结构,其可以被清洁和/或防护和/或改性以提供独特性质。“金属基底”不限于任何具体类型的金属表面,并且在施加腐蚀抑制涂料的方面,这样的金属基底通常包括含铜合金,例如含铜铝合金。

[0043] 如本文使用的,术语“防护组合物”指的是适合用于给基底提供一些形式的腐蚀防护的任何组合物。例如,防护组合物可以包括用于防护钢铁免受腐蚀的粉末涂料组合物,或用于防护铝合金免受腐蚀的成膜有机聚合物类组合物。

[0044] 如本文使用的,当无限制地使用时,术语“增量剂”或“增量剂颜料”指的是通常掺入涂漆配方以在涂漆固化后给最终得到的涂料提供体积的颜料类型,但是它可以出于其它原因被添加,比如降低成本。增量剂可以额外地或可选地是使总体系更耐腐蚀的活性组分。增加体积的增量剂通常被称为“填料”或“增量剂/填料”。

[0045] 如本文使用的,术语“涂料”指的是聚合物材料(有机的或无机的),其可以作为液体(例如,涂漆)或固体(例如,粉末)被施加至基底以形成聚合物膜。这样的聚合物材料包括但不限于粉末涂料、涂漆、密封剂、导电聚合物、溶胶凝胶(例如由在Chicago, Ill.设有办事处的Boeing Co.制造的Boegel™)、硅酸盐、硅酮、锆酸盐、钛酸盐等。“涂料”由粘合剂、溶剂、颜料和添加剂的复合混合物组成。许多涂料具有来自四种类别中的每种的一种或多种物质。涂料性质,比如光泽和颜色,与膜表面——例如作为二维实体——相关。然而,涂料的体性质与其三维结构相关。相连续性是体积概念,并且涂料性能取决于粘合剂相的完整性。

[0046] 如本文使用的,术语“成膜有机聚合物”或“成膜聚合物材料”指的是可以被用于制造涂料的任何聚合物材料,包括单体、共聚单体、树脂或聚合物。该聚合物材料还可以被称为“粘合剂”,并且可以是有机或无机的。有机聚合物材料通常具有碳主链并且无机聚合物材料通常具有硅酮主链。有机粘合剂由有机单体和低聚物——粘合剂通常由其获得它们的名称——组成。这些的实例将是丙烯酸(acrylic)、环氧、氨基甲酸酯、三聚氰胺等。粘合剂包括环氧类树脂粘合剂比如水稀释性(water reducible)环氧-聚酰胺体系(对于有机聚合物材料)或非环氧类树脂粘合剂比如氨基甲酸酯、脲、丙烯酸酯、醇酸、三聚氰胺、聚酯、乙烯基化合物的聚合物、乙烯基酯、硅酮、硅氧烷、硅酸盐、硫化物、硅酸盐聚合物、环氧线型酚醛(epoxy novolac)、环氧酚醛(epoxy phenolic)、干性油、烃聚合物等。

[0047] 如本文使用的,当无限制地使用时,术语“重量百分比(wt%)”通常指的是与存在的所有固体组分——排除聚合物树脂——比较,具体的固体组分,例如,颜料、增量剂等重量百分比。例如,如果在涂料中存在的唯一固体组分是腐蚀-抑制碳颜料,则腐蚀-抑制碳颜料被视为具有100的wt%。

[0048] 贯穿本说明书,词语“包括”或变型比如“包含”或“含有”将被理解为暗示包括陈述的要素、整数或步骤,或要素、整数或步骤的组,但是不排除任何其它要素、整数或步骤,或要素、整数或步骤的组。在本说明书中公开和描述的多种实施方式可以包括如本文不同描述的特征和特性,或由其构成或基本上由其构成。词语“包括”、“包含”或“含有”包括“由…构成”或“基本上由…构成”的那些实施方式:“…”指的是如本文不同描述的特征和特性。

[0049] 已经被包括在本说明书中的文件、行为、材料、装置、物品等的任何讨论仅仅是出于提供本公开内容的上下文的目的。这不应当被认为是如下承认:由于任意或所有这些事项在本申请的每个权利要求的优先权日前存在,其形成部分现有技术基础或是本公开内容相关领域中的公知常识。

[0050] 化学术语

[0051] 如将理解的,芳香族基团意思是具有 $4m+2\pi$ 个电子的环基团,其中 m 是等于或大于1的整数。如本文使用的,“芳香族的”与“芳基”可交换地使用,指的是芳香族基团,而不管芳香族基团的化合价。因而,芳基指的是单价芳香族基团、二价芳香族基团和更高的多价芳香族基团。

[0052] 术语“接合的”指的是通过单一共价键与至少一个其它环、部分或基团接合的环、部分或基团。

[0053] 术语“稠合的”指的是与一个或多个其它环共享至少两个共同的环原子的一个或多个环。

[0054] 杂芳香族基团是包含一个或多个杂原子——比如N、O、S、Se、Si或P——的芳香族基团或环。如本文使用的,“杂芳香族的”与“杂芳基”可交换地使用,并且杂芳基指的是包含一种或多种杂原子的单价芳香族基团、二价芳香族基团和更高的多价芳香族基团。

[0055] 术语“任选地取代的”意思是基团在任何可用的位置处是取代的或未取代的。取代可以使用选自如下的一种或多种基团:例如,烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环基、杂芳基、甲酰基、烷酰基、环烷酰基、芳酰基、杂芳酰基、羧基、烷氧基羰基、环烷氧基羰基、芳氧基羰基、杂环氧基羰基、杂芳氧基羰基、烷基氨基羰基、环烷基氨基羰基、芳基氨基羰基、杂环基氨基羰基、杂芳基氨基羰基、氰基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、杂环氧基、杂芳

氧基、烷酸酯基、环烷酸酯基、芳酸酯基 (aryloate)、杂环酸酯基 (heterocyclyloate)、杂芳酸酯基、烷基羰基氨基、环烷基羰基氨基、芳基羰基氨基、杂环基羰基氨基、杂芳基羰基氨基、硝基、羟基、卤素、卤代烷基、卤代芳基、卤代杂环基、卤代杂芳基、卤代烷氧基、甲硅烷基烷基、烯基甲硅烷基烷基、炔基甲硅烷基烷基、和氨基。任选的取代可以是选自卤素、烷基、甲酰基、和氨基的一种或多种基团。任选的取代基可以包括基团的盐,例如羧酸盐。将领会,还可以使用没有具体地描述的其它基团。

[0056] “烷基”,无论单独使用或以复合词比如烷氧基、烷硫基 (alkylthio)、烷基氨基、二烷基氨基或卤代烷基使用,表示大小在一个至大约10个碳原子或更多的范围中的直链或支链烃。因而除非明确地限制于较小的基团,烷基部分包括大小例如在一个至大约6个碳原子或更大的范围中的部分,比如,甲基、乙基、正丙基、异丙基和/或丁基、戊基、己基、和更高的同分异构体,包括,例如,大小在大约6至大约10个碳原子或更大的范围中的那些直链或支链烃。

[0057] “烯基”,无论单独使用或以复合词比如烯氧基或卤代烯基使用,表示包含至少一个碳-碳双键的直链或支链烃,除非明确地限制于较小的基团,其包括大小在两个至大约6个碳原子或更大的范围中的部分,比如,亚甲基、亚乙基、1-丙烯基、2-丙烯基、和/或丁烯基、戊烯基、己烯基、和更高的同分异构体,包括,例如,大小在大约6至大约10个碳原子或更大的范围中的那些直链或支链烃。

[0058] “炔基”,无论单独使用或以复合词比如炔氧基使用,表示包含至少一个碳-碳三键的直链或支链烃,除非明确地限制于较小的基团,其包括大小例如在两个至大约6个碳原子或更大的范围中的部分,比如,乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、和/或丁炔基、戊炔基、己炔基、和更高的同分异构体,包括,例如,大小例如在大约6至大约10个碳原子或更大的范围中的那些直链或支链烃。

[0059] “环烷基”表示不同大小——例如,大约3至大约10个碳原子——的单或多碳环体系,例如,环丙基、环丁基、环戊基、环己基或环庚基。术语环烷氧基表示通过氧原子连接的不同基团比如环戊氧基和环己氧基。术语环烷硫基表示通过硫原子连接的不同基团比如环戊硫基和环己硫基。

[0060] “环烯基”表示包含至少一个碳-碳双键的——例如,大约3至大约10个碳原子的——非芳香族单或多碳环体系,例如,环戊烯基、环己烯基或环庚烯基。术语“环烯氧基”表示通过氧原子连接的不同基团比如环戊烯氧基和环己烯氧基。术语“环烯硫基”表示通过硫原子连接的不同基团比如环戊烯硫基和环己烯硫基。

[0061] 术语“碳环的”和“碳环基 (carbocyclyl)”表示环体系,其中环原子均是碳原子,例如,具有大约3至大约10个碳原子,并且其可以是芳香族的、非芳香族的、饱和的、或不饱和的,并且可以是取代的和/或携带稠环。这样的基团的实例包括苯,环戊基,环己基,或完全或部分氢化的苯基、萘基和茚基。

[0062] “芳基”,无论单独使用或以复合词比如芳基烷基、芳氧基或芳硫基 (arylthio) 使用,表示: (i) 任选地取代的单或多环芳香族碳环部分,例如,具有大约6至大约60个碳原子,比如苯基、萘基或茚基;或 (ii) 任选地取代的部分饱和的多环碳环芳香族环体系,其中芳基和环烷基或环烯基稠合在一起以形成环结构比如四氢萘环、茛环、茛满环或茛环。

[0063] “杂环基”或“杂环”,无论单独使用或以复合词比如杂环氧基使用,表示: (i) 任选

地取代的环烷基或环烯基,例如,具有大约3至大约60个环成员,其可以包含一种或多种杂原子比如氮、氧或硫(实例包括吡咯烷基,吗啉基,硫代吗啉基,或完全或部分氢化的噻吩基、呋喃基、吡咯基、噻唑基、**噁**唑基、**噁**嗪基、噻嗪基、吡啶基和氮杂**葑**基);(ii) 任选地取代的部分饱和的多环体系,其中芳环(或杂芳环)和杂环基团被稠合在一起以形成环结构(实例包括苯并二氢吡喃基、二氢苯并呋喃基和二氢吲哚基);或(iii) 任选地取代的完全或部分饱和的多环稠环体系,其具有一个或多个桥(实例包括奎宁环基和二氢-1,4-环氧萘基)。

[0064] “杂芳基”或“杂芳基(hetaryl)”,无论单独使用或以复合词比如杂芳氧基使用,表示:(i) 任选地取代的单或多环芳香族有机部分,例如,具有大约1至大约10个环成员,其中环成员中的一个或多个是除碳之外的元素(一种或多种),例如氮、氧、硫或硅;杂原子(一种或多种)中断碳环结构并且具有足够数目的离域 π 电子以提供芳香族特性,条件是环不包含相邻的氧和/或硫原子。典型的6元杂芳基是吡嗪基、哒嗪基、吡唑基、吡啶基和嘧啶基。所有位置异构体是预期的,例如,2-吡啶基、3-吡啶基和4-吡啶基。典型的5元杂芳环是呋喃基、咪唑基、**噁**唑基、异**噁**唑基、异噻唑基、**噁**二唑基、吡咯基、1,3,4-噻二唑基、噻唑基、噻吩基、三唑基、和噻咯(silole)。所有位置异构体是预期的,例如,2-噻吩基和3-噻吩基。二环基团通常是衍生自上面命名的杂芳基的苯并稠环体系,例如,苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、吲哚基、吲嗪基、异喹啉基、喹啉基、喹啉基和苯并噻吩基;或(ii) 任选地取代的部分饱和的多环杂芳环体系,其中杂芳基和环烷基或环烯基被稠合在一起以形成环结构比如四氢喹啉环或氮茛环(pyridinyl ring)。

[0065] “甲酰基”表示-CHO部分。

[0066] “烷酰基”表示-C(=O)-烷基,其中烷基如上限定。烷酰基的大小可以在大约 C_2 - C_{20} 的范围中。一个实例是酰基。

[0067] “芳酰基”表示-C(=O)-芳基,其中芳基如上限定。芳酰基的大小可以在大约 C_7 - C_{20} 的范围中。实例包括苯甲酰基和1-萘甲酰基和2-萘甲酰基。

[0068] “杂环酰基(heterocycloyl)”表示-C(=O)-杂环基,其中杂环基如上限定。杂环酰基的大小可以在大约 C_4 - C_{20} 的范围中。

[0069] “杂芳酰基”表示-C(=O)-杂芳基,其中杂芳基如上限定。杂芳酰基的大小可以在大约 C_6 - C_{20} 的范围中。实例是吡啶基羰基。

[0070] “羧基”表示- CO_2H 部分。

[0071] “氧基羰基”表示通过碳原子与分子的其余部分连接的羧酸酯基团- CO_2R 。

[0072] “烷氧基羰基”表示- CO_2 -烷基,其中烷基如上限定。烷氧基羰基的大小可以在大约 C_2 - C_{20} 的范围中。实例包括甲氧基羰基和乙氧基羰基。

[0073] “芳氧基羰基”表示- CO_2 -芳基,其中芳基如上限定。实例包括苯氧基羰基和萘氧基羰基。

[0074] “杂环氧基羰基”表示- CO_2 -杂环基,其中杂环基如上限定。

[0075] “杂芳氧基羰基”表示- CO_2 -杂芳基,其中杂芳基如上限定。

[0076] “氨基羰基”表示通过碳原子与分子的其余部分连接的羧酸酰胺基团-C(=O)NHR或-C(=O)NR₂。

- [0077] “烷基氨基羰基”表示-C(=O)NHR或-C(=O)NR₂基团,其中R是如上限定的烷基。
- [0078] “芳基氨基羰基”表示-C(=O)NHR或-C(=O)NR₂基团,其中R是如上限定的芳基。
- [0079] “杂环基氨基羰基”表示-C(=O)NHR或-C(=O)NR₂基团,其中R是如上限定的杂环基。NR₂可以例如是任选地取代的杂环。
- [0080] “杂芳基氨基羰基”表示-C(=O)NHR或-C(=O)NR₂基团,其中R是如上限定的杂芳基。NR₂可以例如是任选地取代的杂芳环。
- [0081] “氰基”表示-CN部分。
- [0082] “羟基”表示-OH部分。
- [0083] “烷氧基”表示-O-烷基,其中烷基如上限定。实例包括甲氧基,乙氧基,正丙氧基,异丙氧基,和不同的丁氧基、戊氧基、己氧基和更高的同分异构体。
- [0084] “芳氧基”表示-O-芳基,其中芳基如上限定。实例非限制性地包括苯氧基和萘氧基。
- [0085] “烯氧基”表示-O-烯基,其中烯基如上限定。实例是烯丙氧基。
- [0086] “杂环氧基”表示-O-杂环基,其中杂环基如上限定。
- [0087] “杂芳氧基”表示-O-杂芳基,其中杂芳基如上限定。实例是吡啶氧基。
- [0088] “烷酸酯基”表示-OC(=O)-R基团,其中R是如上限定的烷基。
- [0089] “芳酸酯基”表示-OC(=O)-R基团,其中R是如上限定的芳基。
- [0090] “杂环酸酯基”表示-OC(=O)-R基团,其中R是如上限定的杂环基。
- [0091] “杂芳酸酯基”表示-OC(=O)-R基团,其中R是如上限定的杂芳基。
- [0092] “氨基”表示-NH₂部分。
- [0093] “烷基氨基”表示-NHR或-NR₂基团,其中R是如上限定的烷基。实例非限制性地包括甲基氨基,乙基氨基,正丙基氨基,异丙基氨基,和不同的丁基氨基、戊基氨基、己基氨基和更高的同分异构体。
- [0094] “芳基氨基”表示-NHR或-NR₂基团,其中R是如上限定的芳基。实例是苯基氨基。
- [0095] “杂环基氨基”表示-NHR或-NR₂基团,其中R是如上限定的杂环基。NR₂可以例如是任选地取代的杂环。
- [0096] “杂芳基氨基”表示-NHR或-NR₂基团,其中R是如上限定的杂芳基。NR₂可以例如是任选地取代的杂芳环。
- [0097] “羰基氨基”表示通过氮原子与分子的其余部分连接的羧酸酰胺基团-NHC(=O)R。
- [0098] “烷基羰基氨基”表示-NHC(=O)R基团,其中R是如上限定的烷基。
- [0099] “芳基羰基氨基”表示-NHC(=O)R基团,其中R是如上限定的芳基。
- [0100] “杂环基羰基氨基”表示-NHC(=O)R基团,其中R是如上限定的杂环基。
- [0101] “杂芳基羰基氨基”表示-NHC(=O)R基团,其中R是如上限定的杂芳基。
- [0102] “硝基”表示-NO₂部分。
- [0103] “醛”表示-C(=O)H基团。
- [0104] “烷醛(alkanal)”表示烷基-C(=O)H基团,其中烷基如上限定。
- [0105] “烷基甲硅烷基”表示通过硅原子与分子的其余部分连接的烷基,其可以被多至三个独立选择的烷基取代,其中每个烷基如上限定。
- [0106] “烯基甲硅烷基”呈现通过硅原子与分子的其余部分连接的烯基,其可以被多至三

个独立选择的烯基取代,其中每个烯基如上限定。

[0107] “炔基甲硅烷基”呈现通过硅原子与分子的其余部分连接的炔基,其可以被多至三个独立选择的炔基取代,其中每个烯基如上限定。

[0108] 术语“卤代”或“卤素”,无论单独采用或以复合词比如卤代烷基、卤代烷氧基或卤代烷基磺酰基采用,表示氟、氯、溴或碘。进一步,当以复合词比如卤代烷基、卤代烷氧基或卤代烷基磺酰基使用时,烷基可以是部分卤化的或被卤素原子——其可以是独立地相同或不同的——完全地取代。卤代烷基的实例非限制性地包括 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CHFCl}$ 。卤代烷氧基的实例非限制性地包括 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CCl}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 和 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 。卤代烷基磺酰基的实例非限制性地包括 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CCl}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 和 $-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

[0109] 术语“硫醇(thiol)”、“硫代”、“巯基”或“硫醇(mercaptan)”指的是包含硫羟基(sulphurhydryl)部分 $-\text{SH}$ 的任何有机硫基团,其包括 $\text{R}-\text{SH}$ 基团,其中 R 是包含用于与 $-\text{SH}$ 部分配位的碳原子的部分,例如如上限定的烷基硫基团。例如,硫醇基团或巯基可以是硫羟基部分 $-\text{SH}$ 。

[0110] 术语“硫酮(thione)”、“硫酮(thio ketone)”或“硫代羰基”指的是包含 $-\text{C}=\text{S}$ 部分的任何有机硫基团,其包括 $\text{R}-\text{C}=\text{S}$ 基团,例如其中 R 是如上限定的烷基(alkyl)。例如,硫酮基团可以是 $-\text{C}=\text{S}$ 部分。

[0111] 术语“环外的”指的是外部附接至杂芳基或杂环化合物的环状环体系的原子或基团,其与“环内的”原子或基团——其在环体系内,以便原子形成杂芳基或杂环化合物的环体系的一部分——形成对比。

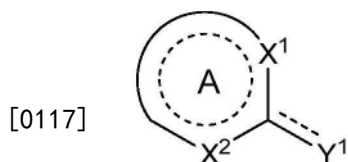
[0112] 本文描述的化合物可以包括那些化合物的盐、溶剂化物、水合物、同分异构体、互变异构体、外消旋体、立体异构体、对映异构体或非对映异构体。例如盐可以包括钠盐、钾盐、钙盐、硝酸盐、磷酸盐、磷酸盐、和盐酸盐。在一个实施方式中,化合物包括选自钠盐的其盐。

[0113] 腐蚀抑制剂

[0114] 本公开内容的腐蚀抑制剂可以选自包括至少一种环外的硫基团——例如硫醇或硫酮基团——的至少一种有机杂环化合物。本公开内容的腐蚀抑制剂也可以选自包括单个环外的硫基团——例如硫醇或硫酮基团——的至少一种有机杂环化合物。有机杂环化合物每个可以被一种或多种取代基或基团任选地取代的和任选地稠合。有机杂环化合物可以选自任选地取代的、任选地稠合的杂芳基或杂环化合物,其包括至少一种环外的硫醇或硫酮基团。有机杂环化合物可以选自任选地取代的杂芳基或杂环化合物,其包括至少一种环外的硫醇或硫酮基团和至少一种环内的选自 N 、 O 和 S 的杂原子。有机杂环化合物可以包括至少一种环外的硫醇基团的盐,例如,硫醇钠盐。

[0115] 一种或多种有机杂环化合物可以每种选自任选地取代的、任选地稠合的5元或6元单或二环杂芳基或杂环化合物,其包括选自硫醇和硫酮的至少一种环外的硫基团。环外的硫基团可以是硫醇。

[0116] 至少一种有机杂环化合物可以选自式1的化合物或其盐:



式 1

[0118] 其中

[0119] A是5元或6元芳环、杂芳环或杂环,其被一个或多个取代基任选地取代并且与一个或多个芳环或杂芳环任选地稠合,其中虚线表示一个或多个任选的双键;

[0120] Y^1 选自S或SH,其中当 Y^1 是S时虚线表示双键或当 Y^1 是SH时虚线不存在;

[0121] X^1 选自N、NH、O和S;

[0122] X^2 选自N、 NR^5 、O、S、 CR^6 和 CR^7R^8 ;

[0123] R^5 选自氢、氨基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代;和

[0124] R^6 、 R^7 和 R^8 每个独立地选自氢、卤素、硫醇、氨基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代。

[0125] 对于式1的有机杂环化合物, Y^1 可以是SH。 X^1 可以选自N、NH和S。 X^1 可以选自N和S。 X^1 可以选自N和NH。 X^2 可以选自N、NH、O和S。 X^2 可以选自N、NH和S。 X^2 可以选自N和NH。 X^1 和 X^2 可以每个独立地选自N、NH和S。 X^1 和 X^2 可以每个独立地选自N和NH。 X^1 可以选自N和NH,并且 X^2 可以选自 CR^6 和 CR^7R^8 。

[0126] 对于式1的有机杂环化合物, Y^1 可以是SH,并且 X^1 和 X^2 可以每个独立地选自N、NH和S。 X^1 可以进一步选自N和S。 X^1 可以进一步选自N和NH。 X^2 可以进一步选自 CR^6 和 CR^7R^8 。 X^2 可以进一步选自N、NH和S。 X^2 可以进一步选自N和NH。 X^1 和 X^2 每个可以进一步独立地选自N和NH。

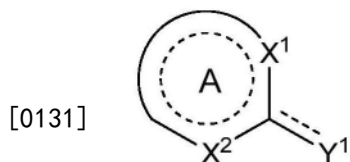
[0127] 环A的任选地稠合基团可以是单环的或多环的。A环的任选的稠合基团可以是任选地取代的单或二环芳环、杂芳环或杂环,例如其中式1的化合物是二环化合物。单环芳基可以是任选地取代的6元环,比如苯。多环芳基可以是稠合在一起的两个或更多个任选地取代的6元环,比如萘、蒽、芘、并四苯、和并五苯。杂芳基可以选自5元单环,比如噻吩、呋喃、吡咯、噻咯、咪唑、1,3-噻唑、1,3,4-噁二唑、1,3,4-噻二唑,或6元环,比如吡啶和三嗪,其中每个环可以被任选地取代。

[0128] 环A的任选的取代基可以选自卤素、氰基、氨基、羟基、烷酸、烷酸盐、氨基甲酰基、 C_1-C_{10} 烷氧基羰基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_1-C_{10} 烷基氨基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_3-C_{10} 环烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{10} 环炔基、芳基和芳基 C_1-C_{10} 烷基、杂芳基和杂芳基 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷氧基,并且其中氨基、烷酸、烷酸盐、烷氧基羰基、烷基、卤代烷基、烷基氨基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、芳基烷基、杂芳基、杂芳基烷基、烷氧基和环烷氧基在每次出现时可以被任选地取代,例如被卤素、羟基、氨基、硝基、羧酸中的一种或多种进一步取代。任选的取代可以是选自卤素、烷基、甲酰基、和氨基的任一种或多种基团。任选的取代基可以包括官能团的盐,例如羧酸盐。

[0129] 环A可以是杂环,例如不饱和的杂环化合物。环A可以是杂芳香族的或部分不饱和的。例如,环A在环原子之间可以包含一个或多个双键。环A还可以包含一个或多个任选的取代基和任选的稠合基团。环A可以是单环5元或6元杂芳环或杂环。环A可以是二环,其包括每

个独立地选自5元和6元环的接合在一起的两个环。环A可以是二环,其包括每个独立地选自5元和6元环的稠合在一起的两个环。环A可以是二环杂芳环或杂环,其包含稠合至6元芳环、碳环、杂环或杂芳环的5元杂环。

[0130] 当选自式1的化合物或其盐的至少一种有机杂环化合物提供单个环外的硫醇或硫酮基团时可以提供进一步的优势。例如,至少一种有机杂环化合物可以选自式1的化合物或其盐:



式 1

[0132] 其中

[0133] A是5元或6元芳环、杂芳环或杂环,其被一个或多个取代基任选地取代并且与一个或多个芳环或杂芳环任选地稠合,其中虚线表示一个或多个任意的双键;

[0134] Y^1 选自S或SH,其中当 Y^1 是S时虚线表示双键或当 Y^1 是SH时虚线不存在;

[0135] X^1 选自N、NH、O和S;

[0136] X^2 选自N、 NR^5 、O、S、 CR^6 和 CR^7R^8 ;

[0137] R^5 选自氢、氨基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代;和

[0138] R^6 、 R^7 和 R^8 每个独立地选自氢、卤素、氨基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代。

[0139] 对于式1的有机杂环化合物, Y^1 可以是SH。 X^1 可以选自N、NH和S。 X^1 可以选自N和S。 X^1 可以选自N和NH。 X^2 可以选自N、NH、O和S。 X^2 可以选自N、NH和S。 X^2 可以选自N和NH。 X^1 和 X^2 可以每个独立地选自N、NH和S。 X^1 和 X^2 可以每个独立地选自N和NH。 X^1 可以选自N和NH,并且 X^2 可以选自 CR^6 和 CR^7R^8 。

[0140] 对于式1的有机杂环化合物, Y^1 可以是SH,并且 X^1 和 X^2 可以每个独立地选自N、NH和S。 X^1 可以进一步选自N和S。 X^1 可以进一步选自N和NH。 X^2 可以进一步选自 CR^6 和 CR^7R^8 。 X^2 可以进一步选自N、NH和S。 X^2 可以进一步选自N和NH。 X^1 和 X^2 每个可以进一步独立地选自N和NH。

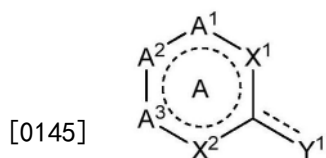
[0141] 环A的任选稠合基团可以是单环的或多环的。A环的任意的稠合基团可以是任选地取代的单或二环芳环、杂芳环或杂环,例如其中式1a的化合物是二环化合物。单环芳基可以是任选地取代的6元环,比如苯。多环芳基可以是稠合在一起的两个或更多个任选地取代的6元环,比如萘、蒽、茈、并四苯、和并五苯。杂芳基可以选自5元单环,比如噻吩、咪唑、吡咯、噻咯、咪唑、1,3-噻唑、1,3,4-噻二唑、1,3,4-噻二唑,或6元环,比如吡啶和三嗪,其中每个环可以被任选地取代。

[0142] 环A的任意的取代基可以选自卤素、氰基、氨基、羟基、烷酸、烷酸盐、氨基甲酰基、 C_1-C_{10} 烷氧基羰基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_1-C_{10} 烷基氨基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_3-C_{10} 环烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{10} 环炔基、芳基和芳基 C_1-C_{10} 烷基、杂芳基和杂芳基 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{10} 环烷氧基,并且其中氨基、烷酸、烷酸盐、烷氧基羰基、烷基、卤代烷基、烷基氨基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基、芳基烷基、杂芳基、杂芳基烷基、烷

氧基和环烷氧基在每次出现时可以被任选地取代,例如被卤素、羟基、氨基、硝基、羧酸中的一种或多种进一步取代。任选的取代可以是选自卤素、烷基、甲酰基、和氨基的任一种或多种基团。任选的取代基可以包括官能团的盐,例如羧酸盐。

[0143] 环A可以是杂环,例如不饱和的杂环化合物。环A可以是杂芳香族的或部分不饱和的。例如,环A在环原子之间可以包含一个或多个双键。环A还可以包含一个或多个任选的取代基和任选的稠合基团。环A可以是单环5元或6元杂芳环或杂环。环A可以是二环,其包括每个独立地选自5元和6元环的接合在一起的两个环。环A可以是二环,其包括每个独立地选自5元和6元环的稠合在一起的两个环。环A可以是二环杂芳环或杂环,其包含稠合至6元芳环、碳环、杂环或杂芳环的5元杂环。

[0144] 至少一种有机杂环化合物可以选自式1(a)的化合物或其盐:



式 1(a)

[0146] 其中

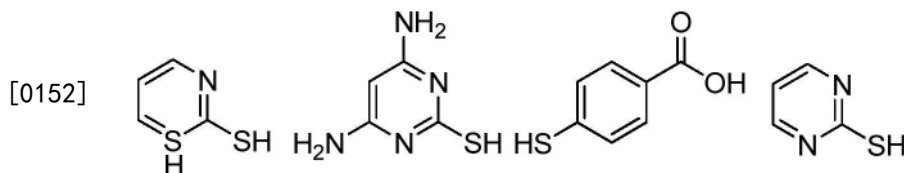
[0147] A、Y¹、X¹和X²根据如上面描述的式1被限定;

[0148] A¹、A²和A³每个独立地选自C=O、C=S、N、NR¹³、O、S、SO₂、CR¹⁴、CR¹⁵R¹⁶;

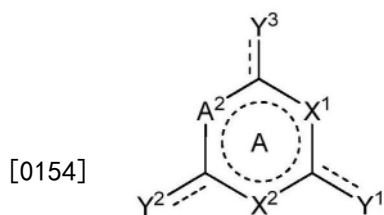
[0149] R¹³选自氢、氨基、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代;和

[0150] R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶每个独立地选自氢、卤素、硫醇、氨基、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代,并且任选地,R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶中的两个接合在一起以形成稠合至A环的任选地取代的芳环或杂芳环。

[0151] 在实施方式中,A¹和A³是CR¹⁴。在另一个实施方式中,R¹⁴选自氨基和硫醇。在另一个实施方式中,A¹和A³每个独立地选自C-SH和C-NH₂。在另一个实施方式中,A¹和A³是C-SH。在另一个实施方式中,Y¹是SH。在另一个实施方式中,X¹和X²是N。在另一个实施方式中,A²是N。如下提供了式1(a)的化合物的一些具体实例:



[0153] 至少一种有机杂环化合物可以选自式1(a) (i)的化合物或其盐:



式 1(a)(i)

[0155] 其中

[0156] A是5元或6元芳环、杂芳环或杂环,其被一个或多个取代基任选地取代并且与一个或多个芳环或杂芳环任选地稠合,其中虚线表示一个或多个任选的双键;

[0157] A^2 、 X^1 和 X^2 每个独立地选自N、NH、O和S;

[0158] Y^1 、 Y^2 和 Y^3 每个独立地选自S或SH,其中当 Y^1 是S时虚线表示双键或当 Y^1 是SH时虚线不存在;

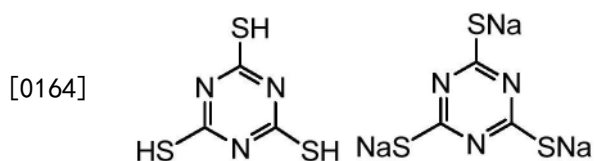
[0159] X^1 和 X^2 根据如上面描述的式1被限定;

[0160] A^1 、 A^2 和 A^3 每个独立地选自C=O、C=S、N、 NR^{13} 、O、S、 SO_2 、 CR^{14} 、 $CR^{15}R^{16}$;和

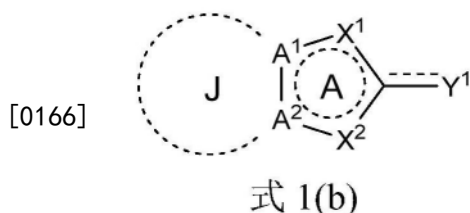
[0161] R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 根据如上面描述的式1a被限定。

[0162] 在实施方式中, A^2 、 X^1 和 X^2 是N。在另一个实施方式中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 是SH。

[0163] 如下提供了式1(a)(i)的化合物的一些具体实例:



[0165] 可以由单个环外的硫醇或硫酮基团——包括其盐——提供进一步的优势。在一个实施方式中,至少一种有机杂环化合物可以选自式1(b)的化合物或其盐:



[0167] 其中

[0168] A环是任选地取代的5元杂环,其中虚线表示一个或多个任选的双键;

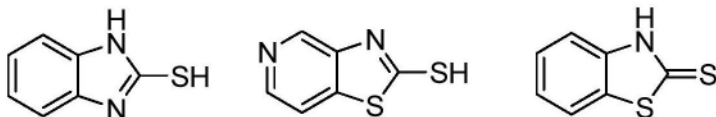
[0169] X^1 、 X^2 和 Y^1 根据如上面描述的式1被限定;

[0170] A^1 和 A^2 每个独立地选自C=O、C=S、N、 NR^{13} 、O、S、 SO_2 、 CR^{14} 和 $CR^{15}R^{16}$;并且被任选地接合在一起以形成稠合至A环的任选地取代的芳环、杂芳环或杂环J;

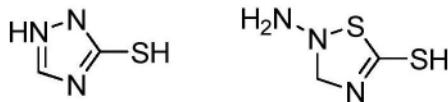
[0171] R^{13} 选自氢、氨基、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代;和

[0172] R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 每个独立地选自氢、卤素、氨基、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代,并且任选地, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的两个接合在一起以形成稠合至A环的任选地取代的芳环或杂芳环。

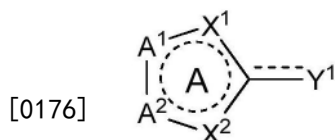
[0173] 如下提供了式1 (b) 的化合物的一些具体实例:



[0174]



[0175] 至少一种有机杂环化合物可以选自式1 (b) (i) 的化合物或其盐:



[0176]

式 1(b)(i)

[0177] 其中

[0178] A环是任选地取代的5元杂环,其中虚线表示一个或多个任选的双键;

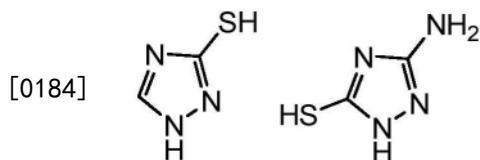
[0179] X¹、X²和Y¹根据如上面描述的式1b被限定;

[0180] A¹和A²每个独立地选自N、NR¹³、O、S、CR¹⁴和CR¹⁵R¹⁶;

[0181] R¹³选自氢、氨基、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代;和

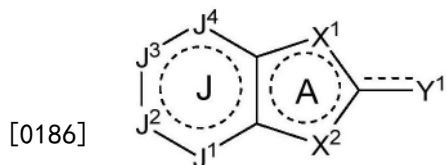
[0182] R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶根据如上面描述的式1b被限定。

[0183] 如下提供了式1 (b) (i) 的化合物的一些具体实例:



[0184]

[0185] 至少一种有机杂环化合物可以选自式1 (b) (ii) 的化合物或其盐:



[0186]

式 1(b)(ii)

[0187] 其中

[0188] A环是任选地取代的5元杂环,并且J环是任选地取代的6元芳环或杂环,其中虚线表示一个或多个任选的双键;

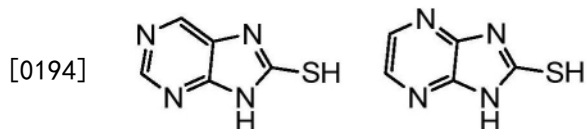
[0189] X¹、X²和Y¹根据如上面描述的式1a被限定;

[0190] J¹、J²、J³和J⁴每个独立地选自N、NR¹³、O、S、CR¹⁴和CR¹⁵R¹⁶;

[0191] R¹³选自氢、氨基、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代;和

[0192] R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 每个独立地选自氢、卤素、氨基、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、芳基和杂芳基,其中每个氨基、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基可以被任选地取代。

[0193] 如下提供了式1(b) (ii)的化合物的一些具体实例:



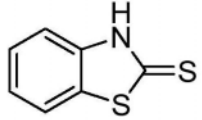
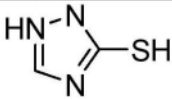
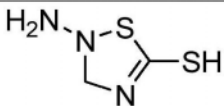
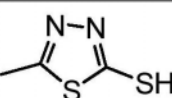
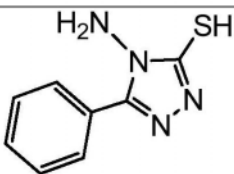
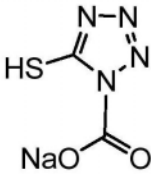
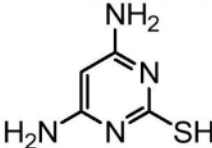
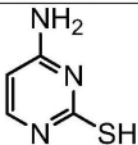
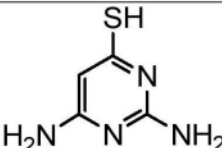
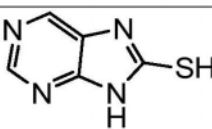
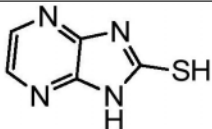
[0195] 将领会,上面或本文针对式1描述的任何实施方式或实例还可以为式1(a)、1(a)(i)、1(b)、1(b)(i)或1(b)(ii)的任何化合物提供实施方式。

[0196] 有机化合物可以作为一种或多种立体异构体存在。多种立体异构体可以包括对映异构体、非对映异构体和几何异构体。本领域技术人员将领会一种立体异构体可以比其它(一种或多种)更有活性。此外,技术人员将知道如何分离这样的立体异构体。因此,本公开内容包括本文描述的化合物的混合物、单独的立体异构体,和任选地活性混合物。

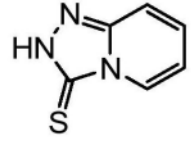
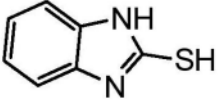
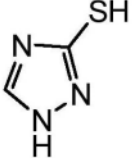
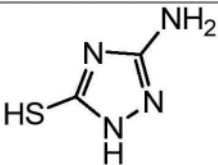
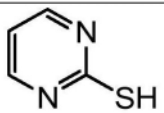
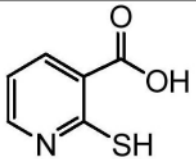
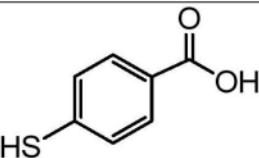
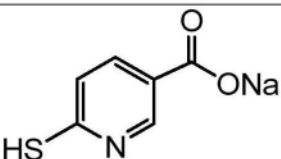
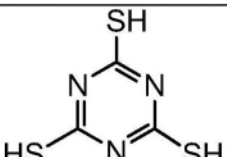
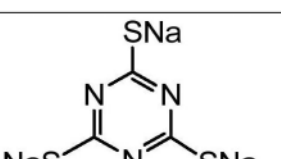
[0197] 如下在表1中显示了式1的杂芳环和杂环有机化合物的一些具体实例:

[0198] 表1

参考编号	化学名称	化学结构
[0199] 1	2-巯基苯并咪唑 (MBI)	
2	3a,4-二氢噻唑并 [4,5-c]吡啶-2-硫醇	

3	苯并[d]噻唑-2(3H)- 硫酮	
4	1,2,4-三唑-3-硫醇	
5	2-氨基,5-巯基-1,2,4- 噻二唑	
6	5-甲基-2-巯基-1,3,4- 噻二唑(thiadazole)	
7	4-氨基-5-苯基-3-巯 基-1,2,4-三唑	
8	5-巯基-1-四唑-1H- 乙酸, 钠盐	
9	4,6-二氨基-2-巯基嘧 啶	
10	4-氨基-2-巯基嘧啶	
11	2,6-二氨基-4-巯基嘧 啶	
12	9H-嘌呤-8-硫醇	
13	1H-咪唑并[4,5-b]吡 嗪-2-硫醇	

[0200]

	14	S-三唑并-[4,3-a]-吡啶-3-硫酮	
	15	2-巯基苯并咪唑	
	16	1,2,4-三唑-3-硫醇	
	17	3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑	
	18	2-巯基嘧啶	
[0201]	19	2-巯基烟酸盐, 钠盐	
	20	4-巯基苯甲酸盐, 钠盐	
	21	6-巯基烟酸盐, 钠盐	
	22	1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫醇	
	23	1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫醇, 三钠盐	

[0202] 金属盐

[0203] 腐蚀抑制组合物的金属盐或混合金属盐可以选自碱土金属盐、过渡金属盐和稀土

金属盐,例如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、和其任意组合。腐蚀抑制剂组合物可以包括至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、La、Pr、Ce、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc和Zr。将领会混合金属盐可以由包括两种或更多种金属的组合提供。例如,混合金属盐可以包括选自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和Sc中的任意两种或更多种的两种或更多种金属。金属可以选自Zn、Pr和Ce中的至少一种。金属可以是Zn。金属可以是Ce。金属可以是Pr。可以使用的盐的一些实例是硝酸盐、盐酸盐和乙酸盐。将领会金属可以具有不同的氧化态。例如,Zn的典型氧化态是+2。Pr的典型氧化态是+2、+3和/或+4。Ce的典型氧化态是+2、+3和+4。将领会,上面提及的金属盐或混合金属盐的多种组合和群组可以用于本公开内容的组合物。

[0204] 用于腐蚀防护的基底

[0205] 可以通过如本文描述的腐蚀抑制剂或其组合物防护腐蚀的基底可以是金属基底。将领会金属基底可以包括任何基底材料,至少部分其表面是金属的,例如部分其外表面是金属的。金属基底可以包括需要防护腐蚀的任何金属。金属基底可以包括选自铝的金属或合金,例如铝合金。金属基底可以是铝合金,例如铝与选自铜、镁、锰、硅、锡和锌的一种或多种金属的合金。铝合金可以是含有铜的合金。金属基底可以是含铜合金,比如含铜铝合金。合金中铜的量可以小于大约20%,小于大约18%,小于大约16%,小于大约14%,小于大约12%,小于大约10%,小于大约8%,或小于大约6%。铝合金可以是航空航天合金,例如AA2XXX和AA7XXX类型。例如,铝合金可以是AA2024和AA7075类型。铝合金可以是车用合金,例如AA6XXX类型。铝合金可以是船用合金,例如AA5XXX类型。

[0206] 组合物和配方

[0207] 本公开内容还涉及用于抑制腐蚀的组合物,其包括(a)至少一种如本文描述的式1的有机杂环化合物和(b)选自如本文描述的稀土金属、碱土金属和过渡金属的至少一种金属,或其任意实施方式。将领会,提及本文描述的组合物中(a)和(b)的任意组合指的是一种组合物中在一起的(a)和(b)的单一组分,而不是其反应产物。

[0208] 例如,腐蚀抑制剂组合物可以包括(a)至少一种如本文描述的式1的有机杂环化合物或其任意实施方式和(b)至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc和Zr。例如,至少一种金属可以是Zn、Ce和Pr中的任一种;至少一种金属可以是Zn;至少一种金属可以是Ce;或至少一种金属可以是Pr。

[0209] 腐蚀抑制剂组合物可以包括(a)至少一种如本文描述的式1(a)的有机杂环化合物或其盐或其任意实施方式和(b)至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc和Zr。

[0210] 腐蚀抑制剂组合物可以包括(a)至少一种如本文描述的式1(a)(i)的有机杂环化合物或其盐或其任意实施方式和(b)至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、Pr和Ce。

[0211] 腐蚀抑制剂组合物可以包括(a)至少一种如本文描述的式1(b)的有机杂环化合物或其盐或其任意实施方式和(b)至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc和Zr。

[0212] 腐蚀抑制剂组合物可以包括 (a) 至少一种如本文描述的式1 (b) (i) 的有机杂环化合物或其盐或其任意实施方式和 (b) 至少一种金属盐或混合金属盐, 其中金属选自Zn、Pr和Ce。

[0213] 腐蚀抑制剂组合物可以包括 (a) 至少一种如本文描述的式1 (b) (ii) 的有机杂环化合物或其盐或其任意实施方式和 (b) 至少一种金属盐或混合金属盐, 其中金属选自Zn、Pr和Ce。

[0214] 其中以多种浓度和比率范围提供腐蚀抑制剂和金属盐或混合金属盐的浓度时, 可以取得进一步的优势。当与金属盐或混合金属盐组合使用时, 腐蚀抑制剂的浓度可以小于大约 $5 \times 10^{-1} \text{M}$ 、小于大约 $2 \times 10^{-1} \text{M}$ 、小于大约 10^{-1}M 、小于大约 $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 、小于大约 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 、小于大约 10^{-2}M 、小于大约 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、小于大约 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 、或小于大约 10^{-3}M 。当与金属盐或混合金属盐组合使用时, 腐蚀抑制剂的浓度可以是大约 $5 \times 10^{-1} \text{M}$ 至大约 10^{-8}M 、大约 $2 \times 10^{-1} \text{M}$ 至大约 $2 \times 10^{-8} \text{M}$ 、大约 10^{-1}M 至大约 $5 \times 10^{-8} \text{M}$ 、大约 $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 至大约 10^{-7}M 、大约 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 至大约 $2 \times 10^{-7} \text{M}$ 、大约 10^{-2}M 至大约 $5 \times 10^{-7} \text{M}$ 、大约 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 至大约 10^{-6}M 、大约 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 至大约 $2 \times 10^{-6} \text{M}$ 、大约 10^{-3}M 至大约 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 、或大约 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ 至大约 10^{-5}M 。当与腐蚀抑制剂组合使用时, 金属盐或混合金属盐的浓度可以小于大约 $5 \times 10^{-1} \text{M}$ 、小于大约 $2 \times 10^{-1} \text{M}$ 、小于大约 10^{-1}M 、小于大约 $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 、小于大约 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 、小于大约 10^{-2}M 、小于大约 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、小于大约 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 、或小于大约 10^{-3}M 。当与腐蚀抑制剂组合使用时, 金属盐或混合金属盐的浓度可以是大约 $5 \times 10^{-1} \text{M}$ 至大约 10^{-8}M 、大约 $2 \times 10^{-1} \text{M}$ 至大约 $2 \times 10^{-8} \text{M}$ 、大约 10^{-1}M 至大约 $5 \times 10^{-8} \text{M}$ 、大约 $5 \times 10^{-2} \text{M}$ 至大约 10^{-7}M 、大约 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 至大约 $2 \times 10^{-7} \text{M}$ 、大约 10^{-2}M 至大约 $5 \times 10^{-7} \text{M}$ 、大约 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 至大约 10^{-6}M 、大约 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 至大约 $2 \times 10^{-6} \text{M}$ 、大约 10^{-3}M 至大约 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 、或大约 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ 至大约 10^{-5}M 。

[0215] 在一个实施方式中, 以与腐蚀抑制剂比较过量的金属盐提供腐蚀抑制剂组合物中金属盐: 腐蚀抑制剂的比率。例如, 腐蚀抑制剂组合物中金属盐: 腐蚀抑制剂的比率可以大于大约1:1、大于大约1.1:1、大于大约1.2:1、大于大约1.3:1、大于大约1.4:1、大于大约1.5:1、大于大约1.6:1、大于大约1.7:1、大于大约1.8:1、大于大约1.9:1、大于大约2:1、大于大约3:1、大于大约4:1、大于大约5:1、大于大约6:1、大于大约7:1、大于大约8:1、大于大约9:1、或大于大约10:1。腐蚀抑制剂组合物中金属盐: 腐蚀抑制剂的比率可以小于大约45:1、小于大约40:1、小于大约35:1、小于大约30:1、小于大约25:1、小于大约20:1、小于大约15:1、或小于大约10:1。腐蚀抑制剂组合物中金属盐: 腐蚀抑制剂的比率可以以如下范围提供: 大于大约1:1至大约45:1、大约1.5:1至大约40:1、大约2:1至大约35:1、大约2.5:1至大约30:1、大约3:1至大约25:1、大约3.5:1至大约20:1、大约4:1至大约15:1、或大约5:1至大约10:1。例如, 腐蚀抑制剂组合物中金属盐: 腐蚀抑制剂的比率可以以如下范围提供: 大约1.1:1至大约45:1、大约1.2:1至大约40:1、大约1.3:1至大约35:1、大约1.4:1至大约30:1、大约1.5:1至大约25:1、大约1.6:1至大约20:1、大约1.7:1至大约15:1、大约1.8:1至大约10:1、大约1.9:1至大约9:1、或大约2:1至大约8:1。

[0216] 腐蚀抑制剂组合物适合用于和施加于多种基底, 比如金属基底, 并且例如可以被提供为涂料组合物。组合物可以包括适合与一种类型的基底一起特定使用的一种或多种其它添加剂或腐蚀抑制剂。

[0217] 腐蚀抑制剂组合物可以是包括成膜有机聚合物的涂料组合物。涂料组合物可以是涂漆组合物。涂料组合物可以包括一种或多种树脂, 例如环氧类树脂。涂料组合物可以是涂漆

组合物,例如环氧树脂类涂漆组合物。

[0218] 涂料组合物可以是粉末涂料组合物,例如适合用于多种金属基底——包括如本文描述的铝合金或钢铁——的粉末涂料的粉末涂料组合物。

[0219] 涂料组合物可以是喷雾组合物。

[0220] 涂料组合物可以以随时间干燥或固化——即,溶剂蒸发——的湿的或“未完全固化的”条件被施加至基底。涂料可以自然地或通过加速的手段——例如紫外光固化系统——干燥或固化以形成膜或“固化的”涂漆。涂料也可以以半固化状态或完全固化状态被施加,比如胶粘剂。

[0221] 腐蚀抑制组合物也可以是封装的腐蚀抑制组合物。封装的腐蚀抑制组合物可以包括至少一种聚合物膜,其封装至少一种如本文描述的式1的有机杂环化合物和至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自如本文描述的稀土金属、碱土金属和过渡金属,或其任意实施方式。例如,封装的腐蚀抑制剂组合物可以包括至少一种聚合物膜;至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自Zn、La、Pr、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Co、Y、Ca、Sr、Ba、Sc和Zr;和至少一种如本文描述的式1的有机杂环化合物或其任意实施方式。聚合物膜可以包括预定的厚度和渗透性以允许颗粒离子在与水相互作用之后受控的扩散。

[0222] 腐蚀抑制组合物可以是腐蚀抑制试剂盒。腐蚀抑制试剂盒可以包括两种或更多种组分,并且例如包括化合物在施加至金属基底上之前混合的说明。例如第一组分可以是至少一种如本文描述的式1的有机杂环化合物和至少一种金属盐或混合金属盐,其中金属选自如本文描述的稀土金属、碱土金属和过渡金属,或其任意实施方式;并且第二组分可以是涂料组合物,例如涂漆组合物。涂漆组合物可以是环氧类涂漆组合物。第三组分可以是添加剂,例如用于本文描述的树脂的硬化剂或任何添加剂。

[0223] 组合物可以包括一系列成分和/或组分,并且还可以包括一系列用于制备成分和/或组分和将其混合在一起以制造涂料组合物的说明。

[0224] 将领会组合物可以包括一种或多种添加剂,比如颜料、填料和增量剂。本文描述的腐蚀抑制剂可以与其组合的合适添加剂的实例包括,例如,粘合剂、溶剂、颜料(包括可溶的或不可溶的增量剂、填料、腐蚀-抑制颜料等)、溶剂、添加剂(例如,固化剂、表面活性剂、染料、氨基酸等)等。注意,一些添加剂也可以被适当地视为颜料并且反之亦然(例如,消光剂)。更具体地,这些“添加剂”包括但不限于甘氨酸,精氨酸,甲硫氨酸,和氨基酸的衍生物比如甲硫氨酸亚砷、甲基亚砷、和碘负离子/碘酸盐,明胶和明胶衍生物比如动物和鱼明胶,线性糊精和环糊精——包括 α 和 β 环糊精,三氟甲基磺酸,三氟甲基磺酸盐(triflate),乙酸盐,滑石,高岭土,有机类离子交换树脂比如有机类阳离子和阴离子交换树脂,有机类离子交换树脂比如有机阳离子和阴离子交换树脂,已经与稀土材料的盐、氧化物、和/或混合氧化物预交换或反应的有机类离子交换树脂,和金属硫酸盐比如稀土材料的硫酸盐、硫酸镁、硫酸钙(无水和有水形式)、磷酸锶、硫酸钡等,和其组合。

[0225] 将领会,组合物可以包括本文描述的组分或添加剂中的任一种或多种,或由其构成。

[0226] 组合物还可以包括其它添加剂比如流变改性剂、填料、增韧剂、热或UV稳定剂、阻燃剂、润滑剂、表面活性剂。基于溶剂(一种或多种)、试剂(一种或多种)和添加剂(一种或多种)的活化处理或组合的总重量,添加剂(一种或多种)通常以小于大约10%的量存在。实例

包括:

[0227] (a) 流变改性剂比如羟基丙基甲基纤维素(例如Methocell 311,Dow)、改性脲(例如Byk 411,410)和聚羟基羧酸酰胺(例如Byk 405);

[0228] (b) 成膜剂比如二羧酸的酯(例如Lusolvan FBH,BASF)和乙二醇醚(例如Dowanol,Dow);

[0229] (c) 湿润剂比如含氟表面活性剂(例如3M Fluorad)和聚醚改性的聚-二甲基-硅氧烷(例如Byk 307,333);

[0230] (d) 表面活性剂比如脂肪酸衍生物(例如Bermadol SPS2543,Akzo)和季铵盐;

[0231] (e) 分散剂比如基于伯醇的非离子型表面活性剂(例如Merpol 4481,Dupont)和烷基酚-甲醛-二硫化物浓缩物(例如Clariant 1494);

[0232] (f) 消泡剂;

[0233] (g) 抗腐蚀试剂比如磷酸酯(例如ADD APT,Anticor C6)、(2-苯并噻唑基硫代)琥珀酸的烷基铵盐(例如Irgacor 153CIBA)和三嗪二硫醇;

[0234] (h) 稳定剂比如苯并咪唑衍生物(例如Bayer,Preventol BCM,杀生的膜防护);

[0235] (i) 均化剂比如碳氟化合物改性的聚合物(例如EFKA 3777);

[0236] (j) 颜料或染料比如荧光剂(Royale Pigment and chemicals);

[0237] (k) 有机和无机染料比如荧光素;和

[0238] (l) 路易斯酸比如氯化锂、氯化锌、氯化锶、氯化钙和氯化铝。

[0239] (m) 合适的阻燃剂,其阻碍火焰传播、可能异常地增加的放热和/或生烟或任选地包括:

[0240] • 磷衍生物比如包含磷酸盐、聚磷酸盐、亚磷酸盐、磷嗪和磷官能团的分子,例如,磷酸三聚氰胺、磷酸双三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、磷酸铵、聚磷酸铵、季戊四醇磷酸酯、亚磷酸三聚氰胺和三苯基磷。

[0241] • 含氮衍生物比如三聚氰胺、氰脲酸三聚氰胺、邻苯二甲酸三聚氰胺、三聚氰胺邻苯二甲酰亚胺、蜜白胺、蜜勒胺、蜜弄(melon)、氰脲酸蜜白胺、氰脲酸蜜勒胺、氰脲酸蜜弄、环六亚甲基四胺、咪唑、腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶和胸腺嘧啶。

[0242] • 包含硼酸盐官能团的分子比如硼酸铵和硼酸锌。

[0243] • 包含两个或更多个醇基团的分子比如季戊四醇、聚乙烯醇、聚乙二醇和糖类,例如,葡萄糖、蔗糖和淀粉。

[0244] • 吸热地释放不燃的分解气体的分子,比如,金属氢氧化物,例如,氢氧化镁和氢氧化铝。

[0245] • 可膨胀石墨。

[0246] 选择腐蚀抑制剂组合物的方法

[0247] 本公开内容还涉及选择用于抑制腐蚀的腐蚀抑制剂组合物的方法。

[0248] 方法中的主要目标是使用高吞吐量筛选技术建立(a)至少一种如本文描述的式1的有机杂环化合物;和(b)至少一种金属盐或混合金属盐的选择,其中金属选自如本文描述的稀土金属、碱土金属和过渡金属,或其任意实施方式。

[0249] 快速筛选方法提供了下列优势:(1)它是快速的,例如它减少每个实验的时间并且增加每单位时间内的实验数目,(2)它减少每个实验的准备时间并且还减少结果分析消耗

的时间,和(3)它与现有的腐蚀标准或测试方法相关联。从环境视角而言,使用描述的快速筛选方法,使用的和需要丢弃的材料与溶液的量被显著地减少。

[0250] 可以在与金属基底的表面接触的八十八孔聚二甲基硅氧烷块(PDMS)中,在氯化钠(NaCl)溶液中和在室温下进行腐蚀抑制剂组合物的快速筛选持续24小时。金属基底可以是含铜合金,比如含铜铝合金。可以在大约 10^{-1} 至大约 10^{-6} M的浓度下制备NaCl溶液。

[0251] 快速筛选测试允许通过成像对腐蚀抑制剂组合物进行腐蚀分析。由于需要捕捉用于处理的一幅图像中的所有腐蚀损害,所以图像处理对此技术是重要的。半定量图像分析技术同时地分析腐蚀以匹配视觉可见的腐蚀。在Adobe PhotoShop[®]中使用层和逆像组合不同光照条件下样品的两张照片以将得到的腐蚀转变为亮度值,并且然后产生样品掩模和背景掩模图像用于分析。观察到的腐蚀被转变为0-10量度内的腐蚀值,其中4个板上的重复和每个板的多次重复一致地在彼此的10%内。

[0252] 实施例

[0253] 为了本公开内容可以被更清楚地理解,通过参考下列非限制性实验材料、方法和实施例,在下面进一步详细地描述了本公开内容的实施方式。

[0254] 快速筛选腐蚀抑制剂组合物的一般程序

[0255] 如本文描述的,腐蚀抑制剂组合物包括至少一种金属盐或混合金属盐与至少一种腐蚀抑制剂的混合物。每种金属盐或混合金属盐以 10^{-3} M、 5×10^{-4} M、 2×10^{-4} M、 10^{-4} M、 5×10^{-5} M、 2×10^{-5} M和 10^{-5} M的浓度被添加入0.1M NaCl在去离子水中的溶液。每种腐蚀抑制剂以 10^{-3} M、 5×10^{-4} M、 2×10^{-4} M、 10^{-4} M、 5×10^{-5} M、 2×10^{-5} M和 10^{-5} M的浓度被添加入0.1M NaCl在去离子水中的溶液。

[0256] 200 μ L的最终体积的腐蚀抑制剂组合物被添加至与金属基底的表面接触的八十八孔聚二甲基硅氧烷块(PDMS)。腐蚀抑制剂组合物包括金属盐或混合金属盐与腐蚀抑制剂的多种组合,其中范围包括1:1至45:1之间的金属盐:腐蚀抑制剂。

[0257] 然后使腐蚀实验在室温(20°C)下进行24小时。在实验期间,洞被宽松地覆盖有塑料膜以防止腐蚀抑制剂组合物蒸发,同时允许空气的扩散。

[0258] 在24小时时期结束时,颠倒组件,丢弃腐蚀抑制剂组合物并且使用去离子水清洗每个孔。拆卸组件并且去除PDMS橡胶。再次清洗板上的腐蚀圆(circle)并且使用压缩空气去除过量的液体。在成像前,使金属基底在室温下在包含自动指示的硅胶的干燥器中干燥12小时。

[0259] 在Adobe PhotoShop[®]中使用层和逆像组合不同光照条件下样品的两张照片以将得到的腐蚀转变为亮度值,并且然后产生样品掩模和背景掩模图像用于分析。亮度值从0(最暗,最小量的腐蚀)至100(最亮,最大量的腐蚀)评级。观察到的腐蚀被转变为0-10量度内的腐蚀值,其中4个板上的重复和每个板的多次重复一致地在彼此的10%内。通常,0的值表示最小量的腐蚀并且10的值表示最大量的腐蚀。

[0260] 在图1a和图1b中,显示了多种腐蚀抑制剂组合物的来自24小时孔快速筛选方法的0-10量度内的腐蚀值的表格。腐蚀抑制剂组合物的选择选自如本文描述的(a)式1的腐蚀抑制剂化合物12、13、16和17,和(b)金属盐或混合金属盐Ce和Zn,并且以多种浓度提供。也显示了腐蚀抑制剂和金属盐或混合金属盐的相同选择的比较腐蚀值。图1a和图1b显示了在含

铜铝合金AA7075上进行的快速筛选方法。图1b中显示的金属盐的浓度与图1a中显示的金属盐的浓度相同。

[0261] 在图2a和图2b中,显示了多种腐蚀抑制剂组合物的来自24小时孔快速筛选方法的0-10量度内的腐蚀值的表格。腐蚀抑制剂组合物的选择选自如本文描述的(a)式1的腐蚀抑制剂化合物12、13、16和17,和(b)金属盐Ce和Zn,并且以多种浓度提供。也显示了腐蚀抑制剂和金属盐或混合金属盐的相同选择的比较腐蚀值。图2a和图2b显示了在含铜铝合金AA2024上进行的快速筛选方法。图2b中显示的金属盐的浓度与图2a中显示的金属盐的浓度相同。

[0262] 实施例1a

[0263] 根据上面描述的一般过程,CeCl₃·7H₂O和化合物16被制备并且转移至与AA7075类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图1a显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0264] 实施例1b

[0265] 根据上面描述的一般过程,ZnCl₂和化合物16被制备并且转移至与AA7075类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图1a显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0266] 实施例2a

[0267] 根据上面描述的一般过程,CeCl₃·7H₂O和化合物17被制备并且转移至与AA7075类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图1a显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0268] 实施例2b

[0269] 根据上面描述的一般过程,ZnCl₂和化合物17被制备并且转移至与AA7075类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图1a显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0270] 实施例3a

[0271] 根据上面描述的一般过程,CeCl₃·7H₂O和化合物12被制备并且转移至与AA7075类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图1b显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0272] 实施例3b

[0273] 根据上面描述的一般过程,ZnCl₂和化合物12被制备并且转移至与AA7075类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图1b显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0274] 实施例4a

[0275] 根据上面描述的一般过程,CeCl₃·7H₂O和化合物13被制备并且转移至与AA7075类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图1b显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0276] 实施例4b

[0277] 根据上面描述的一般过程,ZnCl₂和化合物13被制备并且转移至与AA7075类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图1b显示组合提供了支持由该组合提供的优

势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0278] 实施例5a

[0279] 根据上面描述的一般过程,CeCl₃·7H₂O和化合物16被制备并且转移至与AA2024类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图2a显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0280] 实施例5b

[0281] 根据上面描述的一般过程,ZnCl₂和化合物16被制备并且转移至与AA2024类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图2a显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0282] 实施例6a

[0283] 根据上面描述的一般过程,CeCl₃·7H₂O和化合物17被制备并且转移至与AA2024类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图2a显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0284] 实施例6b

[0285] 根据上面描述的一般过程,ZnCl₂和化合物17被制备并且转移至与AA2024类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图2a显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0286] 实施例7a

[0287] 根据上面描述的一般过程,CeCl₃·7H₂O和化合物12被制备并且转移至与AA2024类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图2b显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0288] 实施例7b

[0289] 根据上面描述的一般过程,ZnCl₂和化合物12被制备并且转移至与AA2024类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图2b显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0290] 实施例8a

[0291] 根据上面描述的一般过程,CeCl₃·7H₂O和化合物13被制备并且转移至与AA2024类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图2b显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0292] 实施例8b

[0293] 根据上面描述的一般过程,ZnCl₂和化合物13被制备并且转移至与AA2024类型金属基底接触的八十八孔PDMS,并且进行分析。图2b显示组合提供了支持由该组合提供的优势的结果,其在多种浓度范围是特别协同的。

[0294] 极化电阻电化学测试的一般程序

[0295] 如本文描述的,腐蚀抑制剂组合物包括如本文描述的至少一种金属与至少一种式1的腐蚀抑制剂的混合物。每种金属以10⁻³M、5×10⁻⁴M、2×10⁻⁴M、10⁻⁴M、5×10⁻⁵M、2×10⁻⁵M和10⁻⁵M的浓度被添加入0.1M NaCl在去离子水中的溶液。每种腐蚀抑制剂以10⁻³M、5×10⁻⁴M、2×10⁻⁴M、10⁻⁴M、5×10⁻⁵M、2×10⁻⁵M和10⁻⁵M的浓度被添加入0.1M NaCl在去离子水中的溶液。

[0296] 使用细等级3M Scotchbrite磨擦金属基底(3cm×3cm表面积)。使用去离子水冲洗

金属基底——例如AA2024和AA7075——并且空气干燥。钛网和饱和甘汞电极 (SCE) 构成分别与工作电极耦合的对电极和参比电极以形成标准的3-电极电解池。在开始极化扫描之前,每种腐蚀抑制剂组合物被置于5分钟的开路电位 (OCP) 期间。在0.167mV/s的扫描速率下,在对OCP的 ± 10 mV的电位范围内每小时测量线性极化持续168小时。由拟合的电流密度对电位线的斜率推导出极化电阻 R_p 的值。测试在敞开的180ml溶液中进行168小时。使用带EC-1ab软件v10.4的16通道-VMP3(可变的通道恒定电位器)进行极化实验。

[0297] 实施例9

[0298] 根据上面描述的一般过程制备并且分析 $ZnCl_2$ 和化合物17。金属基底是AA2024并且如上面描述的制备。图3显示组合相对于单独组分提供了意料之外的协同结果。

[0299] 实施例10

[0300] 根据上面描述的一般过程制备并且分析 $ZnCl_2$ 和化合物17。金属基底是AA7075并且如上面描述的制备。

[0301] 实施例11

[0302] 根据上面描述的一般过程以 10^{-4} M的浓度制备 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 和化合物23并且进行分析。根据上面描述的一般过程以 10^{-4} M的浓度制备 $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ 和化合物23并且进行分析。金属基底是AA2024并且如上面描述的制备。组合与工业标准腐蚀抑制剂—— 10^{-4} M下的 $K_2Cr_2O_7$ 的0.1M NaCl溶液——比较。由该组合观察到的结果显示具有相对于工业标准腐蚀抑制剂显著增强的腐蚀抑制性质。

[0303] 实施例12

[0304] 根据上面描述的一般过程以 10^{-4} M的浓度制备 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 和化合物23并且进行分析。根据上面描述的一般过程以 10^{-4} M的浓度制备 $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ 和化合物23并且进行分析。金属基底是AA7075并且如上面描述的制备。组合与工业标准腐蚀抑制剂—— 10^{-4} M下的 $K_2Cr_2O_7$ 的0.1M NaCl溶液——比较。由该组合观察到的结果显示具有相对于工业标准腐蚀抑制剂显著增强的腐蚀抑制性质。

[0305] 实施例13

[0306] 根据上面描述的一般过程以 10^{-4} M的浓度制备 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 和以 2×10^{-5} M的浓度制备化合物23,并且进行分析。根据上面描述的一般过程以 10^{-4} M的浓度制备 $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ 和以 2×10^{-5} M的浓度制备化合物23,并且进行分析。金属基底是AA2024并且如上面描述的制备。组合与工业标准腐蚀抑制剂—— 10^{-4} M下的 $K_2Cr_2O_7$ 的0.1M NaCl溶液——比较。由该组合观察到的结果显示具有相对于工业标准腐蚀抑制剂显著增强的腐蚀抑制性质。

[0307] 实施例14

[0308] 根据上面描述的一般过程以 10^{-4} M的浓度制备 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 和以 2×10^{-5} M的浓度制备化合物23,并且进行分析。根据上面描述的一般过程以 10^{-4} M的浓度制备 $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ 和以 2×10^{-5} M的浓度制备化合物23,并且进行分析。金属基底是AA7075并且如上面描述的制备。组合与工业标准腐蚀抑制剂—— 10^{-4} M下的 $K_2Cr_2O_7$ 的0.1M NaCl溶液——比较。由该组合观察到的结果显示具有相对于工业标准腐蚀抑制剂显著增强的腐蚀抑制性质。

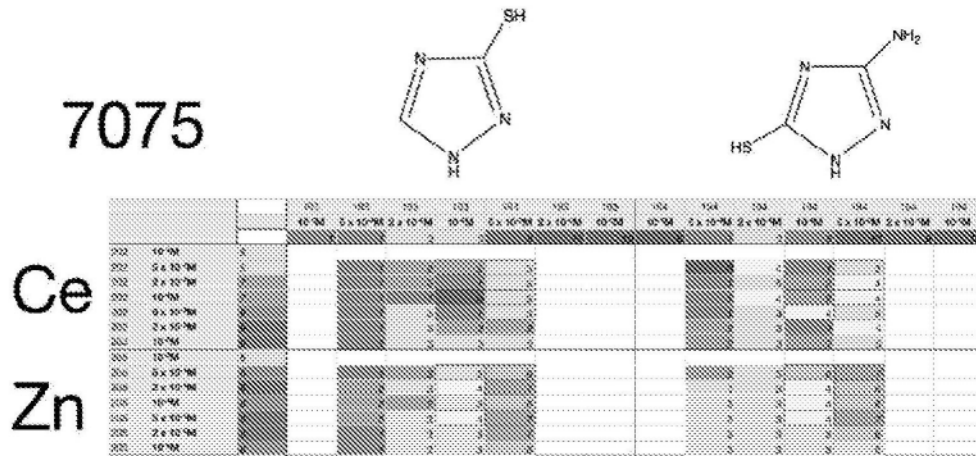


图1a

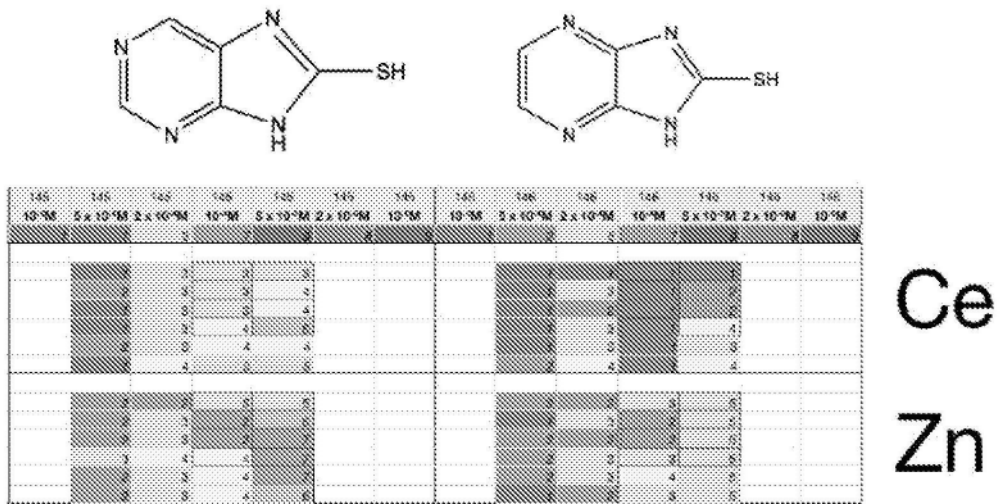


图1b

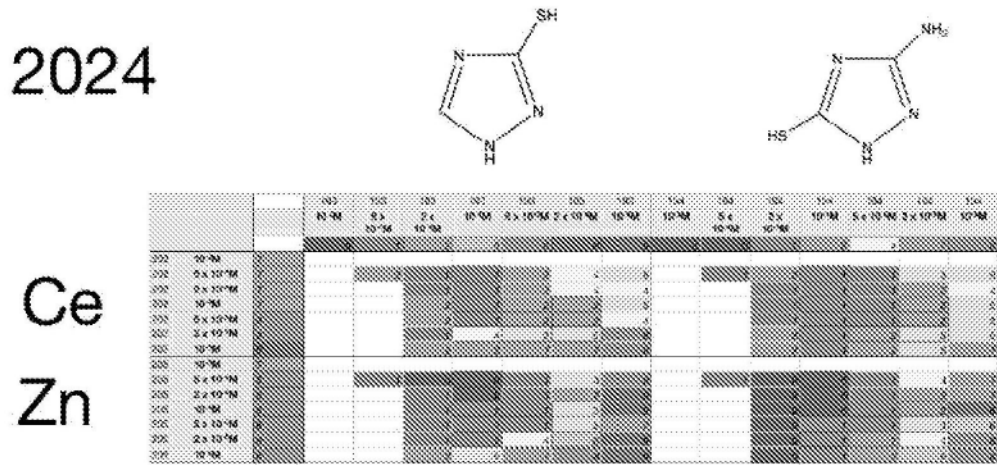


图2a

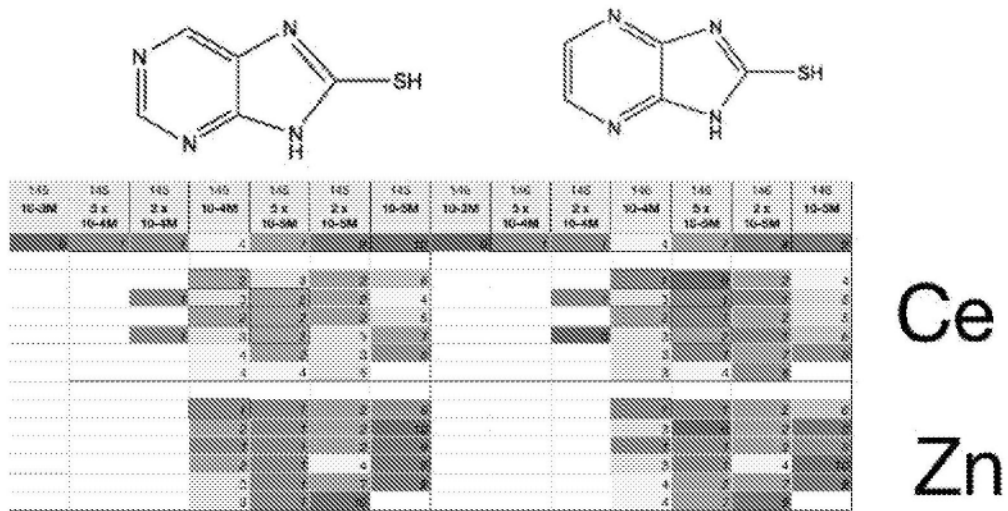


图2b

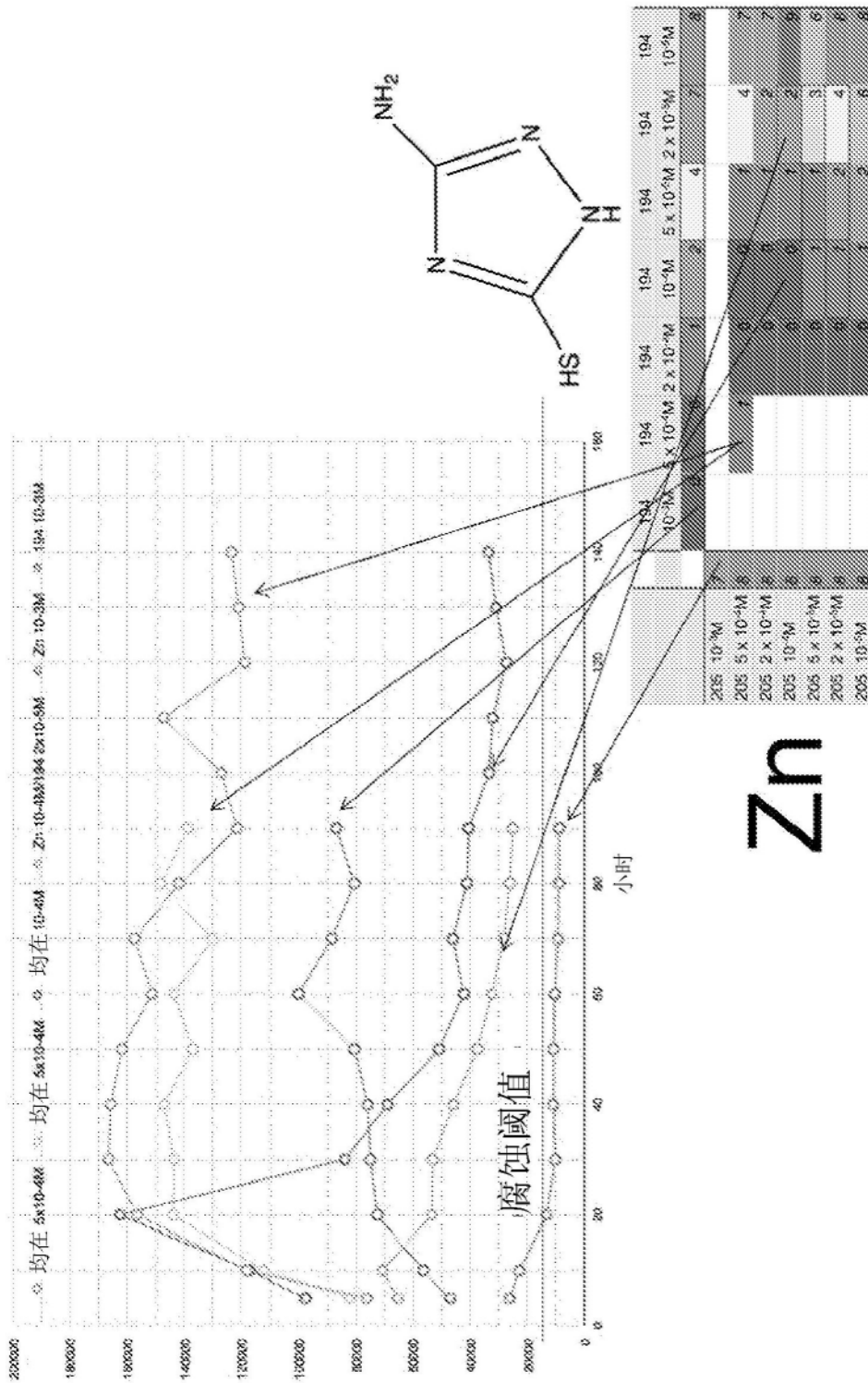


图3