



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004102800/02, 29.07.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.07.2002

(30) Конвенционный приоритет:
30.07.2001 DE 10137130.6

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2005

(45) Опубликовано: 20.11.2006 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4290912 A, 22.09.1981. EP 0976851
B1, 02.02.2000. SU 323908 A, 15.11.1972. SU
168577 A, 26.11.1965.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
01.03.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 02/08432 (29.07.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/012170 (13.02.2003)

Адрес для переписки:
196084, Санкт-Петербург, а/я 77, пат.пов.
И.Ю.Спесивцевой

(72) Автор(ы):

Рейнхард Георг (DE),
Людвиг Урте (DE),
Хан Герхард (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЕКСКОР КОРРОЗИОНСФОРШУНГ ГМБХ (DE)

(54) ГАЗОФАЗНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения газофазных ингибиторов коррозии и может быть использовано для защиты изделий из железа, хрома, никеля, олова, цинка, алюминия, меди и их сплавов от атмосферной коррозии. Ингибирующая коррозию композиция содержит неорганическую соль азотистой кислоты, нерастворимый в воде многократно замещенный фенол, алифатический эфир ди-гидроксibenзойной кислоты и токоферол (2,5,7,8-тетраметил-2-(4',8',12'-триметилтридецил)хроман-6-ол). Способ включает

смешение компонентов, указанных выше. Изобретение также относится к применению комбинаций указанных компонентов в качестве газофазных ингибиторов коррозии в виде смесей мелкого порошка в средствах упаковки при хранении в закрытых помещениях или при транспортировке. Технический результат: повышение скорости сублимации в технических средствах упаковки и аналогичных замкнутых системах, обеспечение защиты от атмосферной коррозии металлических поверхностей. 6 н. и 15 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2004102800/02, 29.07.2002**(24) Effective date for property rights: **29.07.2002**(30) Priority:
30.07.2001 DE 10137130.6(43) Application published: **10.06.2005**(45) Date of publication: **20.11.2006 Bull. 32**(85) Commencement of national phase: **01.03.2004**(86) PCT application:
EP 02/08432 (29.07.2002)(87) PCT publication:
WO 03/012170 (13.02.2003)Mail address:
**196084, Sankt-Peterburg, a/ja 77, pat.pov.
I.Ju.Spesivtsevoj**(72) Inventor(s):
**Rejnkhard Georg (DE),
Ljudvig Urte (DE),
Khan Gerkhard (DE)**(73) Proprietor(s):
**EKSKOR KORROZIONSFORSSHUNG GMBKh
(DE)****(54) GAS-PHASE CORROSION INHIBITORS AND THE METHODS OF THEIR PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry; mechanical engineering; other industries; methods of production of the gas-phase corrosion inhibitors.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to the gas-phase corrosion inhibitors and the methods of their production and may be used for protection of the products made out of iron, chrome, nickel, stannous, zinc, aluminum, copper and their alloys from atmospheric corrosion. The inhibiting corrosion composition contains inorganic salt of the nitric acid, the water-insoluble multiply substituted phenol, the aliphatic ester of the dihydroxy- benzoic acid and the tocopherol (2,5,7,8-tetramethyl-2 -(4',8',12'- trimethyl tridecyl) chroman-6-ol). The method provides for mixing of the components pointed above. The invention also

is pertaining to application of combinations of the indicated components in the capacity of the gas-phase corrosion inhibitors in the form of mixtures of the fine powder in the means of package, at storing in the closed premises or at shipment. The technical result of the invention is the increased speed of sublimation in the technical means of packing and in the analogous closed systems, protection against atmospheric corrosion of the metallic surfaces.

EFFECT: the invention ensures the increased speed of sublimation in the technical means of packing and in the analogous closed systems, protection against atmospheric corrosion of the metallic surfaces.

21 cl, 1 tbl, 4 ex

RU 2 287 616 C2

RU 2 287 616 C2

Настоящее изобретение относится к области получения химических соединений, а именно газофазных ингибиторов коррозии (летучих ингибиторов коррозии или VCI (volatile corrosion inhibitor), для защиты распространенных металлов широкого применения, например железа, хрома, никеля, олова, цинка, алюминия, меди и их сплавов, от атмосферной коррозии.

Общеизвестно, что ингибиторы коррозии, которые в порошкообразной форме в нормальных условиях имеют тенденцию к сублимации и могут в газовой фазе оседать на защищаемых металлических поверхностях, применяются для временной антикоррозионной защиты металлических объектов в замкнутых пространствах, например, в упаковочных контейнерах или витринах.

Обычно выбор таких газофазных ингибиторов (ингибиторов коррозии в паровой фазе или VPI) или летучих ингибиторов коррозии (VCI) зависит от природы защищаемого металла. Летучие ингибиторы коррозии в порошкообразной форме помещаются в мешок из проникаемого для таких веществ материала (H.H.Uhlig, Korrosion und Korrosionsschutz, Akademie-Verlag Berlin, 1970, S. 247-249; K.Barton, Schutz gegen atmosphärische Korrosion; Theorie und Praxis, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S 96 ff.; И.Л.Позенфельд "Ингибиторы коррозии", М.: Химия, 1977, стр.320 и далее; A.D.Mercer, Proc. of the 7th Europ. Symp. on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara/Italy, M.S., Sez. V, Suppl. N.9, 1990, 449 pp.).

Современные антикоррозионные средства упаковки содержат летучие ингибиторы коррозии либо в виде таблеток, заключенных в пористую пенопластовую оболочку, либо в виде мелкого порошка в полимерных носителях. Например, в патентах US 3836077, US 3967926, US 5332525, US 5393457, US 4124549, US 4290912, US 5209869, JP 4124549, EP 0639657 и DE-OS 3545473 предлагаются различные способы помещения летучих ингибиторов коррозии в оболочки или на воздухопроницаемые синтетические пленки посредством введения ингибиторов в образующиеся в пенопласте распарыванием трещины с последующим нанесением газопроницаемого материала или посредством включения летучих ингибиторов коррозии в полимерные расплавы с их последующим литьем под давлением, экструзией или раздувным формованием (экструзией с раздувом). В результате образуется контейнер-носитель (в виде пленки или твердого материала), из которого компоненты летучих ингибиторов коррозии могут непрерывно выделяться благодаря пористой структуре носителя.

Также предпринимались попытки введения летучих ингибиторов коррозии в твердые полимерные материалы вспениванием, что описано, к примеру, в патентах JP 58063732, US 4275835 и DD 295668. Помимо этого, известны способы производства антикоррозионных упаковочных материалов, обработанных соответствующими растворами с содержанием летучих ингибиторов коррозии. Способы получения упаковочных материалов такого рода с использованием различных активных веществ и растворителей раскрываются, например, в патентах JP 61227188, JP 62063686, JP 63028888, JP 63183182, JP 63210285, DE-PO 1521900 и US 3887481.

Однако поскольку в полученных таким способом антикоррозионных средствах упаковки активные вещества, как правило, расположены свободно в структурных полостях материала носителя - бумаги, картона, пенопласта и пр., - существует риск механического высвобождения или утечки частиц таких активаторов. Поэтому невозможно гарантировать, что к моменту использования обработанных таким образом носителей для антикоррозионной защиты в них останется достаточно эффективная удельная поверхностная концентрация летучего ингибитора коррозии.

В патенте US-PS 5958115 описывается антикоррозионная композиция, разработанная с целью преодоления вышеуказанного недостатка. Данный материал представляет собой смесь золи оксида металла, сублимируемого ингибитора коррозии и ряда присадок. На материале носителя из отработанного оксида металла и присадок эта композиция образует прочную, достаточно пористую гелевую пленку, из которой летучие ингибиторы коррозии (VCI) выделяются равномерно на протяжении длительного времени.

Согласно определению Международной организации по стандартизации (ISO) ингибитором коррозии является "химическое вещество, присутствие которого в соответствующей концентрации в агрессивной среде снижает степень агрессивного воздействия, при этом значительно не изменяя концентрацию любого другого

5 коррозионного агента. Использование понятия "ингибитор", отвечающего данному определению, должно быть обусловлено природой металла и средой, в которой этот ингибитор эффективен" (Corrosion of metals and alloys - Terms and definitions; ISO 8044-1986).

Основной принцип применения летучих ингибиторов коррозии состоит в поддержании

10 или укреплении присущего металлу (однако в большинстве случаев обеспечивающего лишь незначительную защиту) поверхностного слоя оксидов, который очень быстро образуется на поверхности каждого металла вследствие его взаимодействия с атмосферой, но при этом остается невидимым без помощи специальных оптических средств (K.Barton, loc. cit; E.Kunze (Hrsg.), Korrosion und Korrosionsschutz, Band 3,

15 Wiley-VCH, Berlin, Weinheim, New York, 2001, S. 1680 ff.).

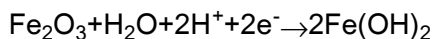
В зависимости от природы и свойств поверхностного слоя оксидов известные металлы и сплавы широкого применения можно разделить на две категории: пассивируемые металлы, требующие присутствия достаточно сильного окислителя для поддержания или

20 моделирования присущего им защитного поверхностного слоя оксидов, и металлы, которые принято называть непассивируемыми, пассивный слой которых именно под воздействием сильного окислителя претерпевает химические и/или структурные изменения, ведущие к потере сцепления с подложкой и, как следствие, к утрате антикоррозионного эффекта.

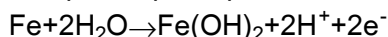
Следующие примеры иллюстрируют характерные различия между вышеуказанными категориями металлов широкого применения. Поверхностный слой оксидов черных

25 металлов, которые относятся к пассивируемым, в основном, состоит из оксидов железа (III). В случае увлажнения поверхности металла, что, например, происходит при образовании пленки водяного конденсата в насыщенной водяными парами среде (из-за понижения температуры среды), и при условии, что металл при этом не подвергается воздействию достаточно сильного окислителя, начинается процесс коррозии металла, в

30 результате которого оксиды железа (III) превращаются в соединения железа (II), например,



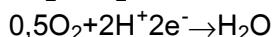
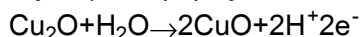
которые играют роль катода для анодного процесса коррозии субстрата:



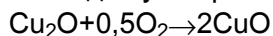
К металлам, считающимся непассивируемыми, относится медь. Поверхностный слой

35 оксидов меди подвержен дальнейшему окислению. В основном, этот слой состоит из оксида Cu_2O и является устойчивым исключительно в водной среде, не содержащей сильных растворенных окислителей, вне зависимости от значения pH. Под воздействием кислорода во влажном воздухе относительно быстро образуется оксид CuO в виде черного налета, который из-за размера кристаллической решетки не может срастись с субстратом

40 металла (т.е. эпитаксии не происходит), и, следовательно, не защищает металл от коррозии. Исходная реакция атмосферной коррозии меди может быть описана следующими формулами:



и в виде суммарной реакции депассивации металла:



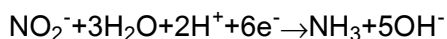
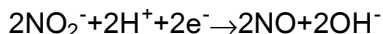
Большинство распространенных металлов широкого применения считаются пассивируемыми при контакте с водной средой. Аналогично железу ведет себя никель,

50 поверхностный слой оксидов которого содержит Ni_2O_3 . Пассивное состояние хрома обусловлено присутствием $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrOOH}$, олова - SnO/SnO_2 , цинка - ZnO , алюминия - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$. Эти пассивные слои оксидов обычно сохраняются в нейтральной водной среде или спонтанно формируются вновь в случае местного механического повреждения (размывания, эрозии) при условии гарантированного воздействия достаточно сильного

окислителя (E.Kunze, loc. cit).

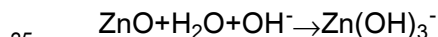
Как было неоднократно доказано, в качестве подобных пассивирующих окислителей могут выступать нитриты в виде солей азотистой кислоты. Они применяются в качестве ингибиторов в паровой фазе на протяжении длительного времени. Так, относительно

5 легколетучий нитрит дициклогексиламмония используется в качестве газофазного ингибитора коррозии уже более 50 лет (Uhlig, Barton, Rozenfeld, Kunze, loc. cit.) и описывается во многих патентах как компонент комбинаций различных летучих ингибиторов коррозии (US-PS 2419327, US-PS 2432839, US-PS 2432840, US-PS 4290912, US-PS 4973448, JP 02085380, JP 62109987, JP 63210285 A, DE-PS 4040586). Окисляющее
10 действие иона нитрита связано с его электрохимическим восстановлением, что может быть выражено, например, следующими формулами:



15 Поскольку в результате таких реакций образуются ионы гидроксила, OH^- , интенсивность протекания этих реакций в водной среде тем ниже, чем выше уровень pH этой среды.

В связи с этим недостатком является то, что в водной среде при комнатной температуре значение pH дициклогексилamina или иона дициклогексиламмония, образующегося в результате распада нитрита дициклогексиламмония, равно 9. Помимо
20 этого, нарушается не только пассивирующий эффект нитрита, но и стабильность пассивного слоя оксидов цинковых и алюминиевых материалов. Известно, что оксиды этих металлов стабильны только в нейтральной среде и что при значении $\text{pH} > 8$ они подвергаются усиливающемуся растворению до солей цинковой и алюминиевой кислот:



В стремлении создать антикоррозионные средства упаковки не только для черных металлов, но и, по меньшей мере, для оцинкованных сталей и алюминиевых материалов были предприняты попытки разработать такие соединения летучих ингибиторов коррозии,
30 которые бы содержали не только аминонитриты, но и компоненты, регулирующие уровень pH конденсационных водяных пленок на поверхности металла и, таким образом, предотвращающие описанный выше процесс растворения пассивирующих слоев оксидов.

В связи с этим было предложено комбинировать смеси нитритов и аминов с другими сублимируемыми веществами, например, с солями - от умеренно сильных до слабых -
35 насыщенных или ненасыщенных угольных кислот (US 2419327, US 2432839, US 2432840, DE 814725). Этим достигается лучшая защита распространенных алюминиевых или цинковых материалов широкого применения при их взаимодействии с водной средой или конденсационными водяными пленками, так как пассивный слой оксидов не подвергается механическим повреждениям или растворению под воздействием комплексообразующих
40 добавок. Однако в то же время эти добавки ослабляют пассивирующие свойства нитритов. Как известно, данные карбоксилаты образуют pH-буферные системы большего буферного объема в водной среде или под конденсационными водяными пленками на поверхности металла в присутствии амина или без него, в зависимости от имеющейся в каждом случае системы угольной кислоты и соли. При этом снижается восстановительная способность
45 окислителей, что особенно очевидно из приведенных выше реакций восстановления нитритов. Эти необходимые для пассивации реакции, как известно, протекают слева направо, нерегулируемо, при условии, что концентрация ионов OH^- в соответствующей реакционной среде невысока, или если ионы OH^- регулярно истекают из среды, или же при условии сохранения на много более высокой концентрации окислителя в среде по
50 сравнению с концентрацией ионов OH^- , например, когда отработанные компоненты окислителей непрерывно пополняются из депо.

Все традиционные способы применения летучих ингибиторов коррозии, содержащих наряду с окислителем - нитритом, хроматом или органическим азотистым соединением -

амин или аминокарбоксилат, следовательно, могут быть эффективны в практической реакции обмена только при сверхвысокой концентрации пассивирующего окислителя. Однако это обстоятельство не всегда явно следует из соответствующих патентных описаний, поскольку диапазон концентраций, в которых применимы отвечающие таким изобретениям соединения летучих ингибиторов коррозии, обычно даются слишком широко. Такие комбинации летучих ингибиторов коррозии, содержащие окислители, описаны, например, в патенте US-PS 600328, где рекомендуется широкое использование органической азотистокислой соли, а также в патенте DE-PS 814725, в котором раскрывается азотистокислая соль органического азотсодержащего основания (например, карбоксилата, пиперидина, оксазина или морфолина) при условии, что на 1 м² упаковочного материала наносится, по меньшей мере, 0,5-20 г нитрита, а достоверная защита обеспечивается только при эмиссии, по меньшей мере, 35-600 г нитрита на 1 м³ внутреннего пространства упаковки.

Данные комбинации летучих ингибиторов коррозии со сверхвысоким содержанием пассиваторов больше не используются, поскольку сегодня практическое применение описанных выше окислителей строго регламентировано по причине их изученного, более или менее вредного воздействия на человека и окружающую среду, а также ввиду предельных значений концентрации окислителей в препаратах и их максимально допустимой концентрации на рабочем месте (ПДК) (Классификация химических веществ и препаратов согласно директиве ЕС 67/548/EWG, включая ежегодные дополнения).

В качестве альтернативы для таких веществ было предложено комбинировать смеси летучих ингибиторов коррозии, состоящие из нитритов и аминокарбоксилатов (с добавлением молибдата или без него), с осушителем, например, силикагелем с целью образования конденсационной водяной пленки на защищаемой поверхности металла и для предотвращения связанного с этим негативного эффекта pH на протяжении как можно более длительного времени (патенты US-PS 5209869, US-PS 5332525 и EP 0662527 A1). Однако такой подход имеет значительный недостаток, состоящий в том, что помещенная в или на упаковку система летучих ингибиторов коррозии с осушителем имеет тенденцию к интенсивному водопоглощению из внешней среды, что, в свою очередь, замедляет эмиссию ингибиторов и, таким образом, ослабляет защитный антикоррозионный эффект летучих ингибиторов коррозии.

С другой стороны, в последние годы в связи с растущей глобализацией и интеграцией различных экономических районов планеты значительно увеличилась потребность в создании надежных и эффективных систем летучих ингибиторов коррозии и в разработке антикоррозионных средств упаковки. При этом способы применения летучих ингибиторов коррозии в процессе хранения и транспортировки становятся все более экологически и экономически эффективными, чем практиковавшиеся до недавнего времени методы кратковременной антикоррозионной защиты с использованием масел, жиров и восков, сопровождавшиеся образованием огромного количества трудноразлагаемых органических растворов к моменту удаления антикоррозионного агента с поверхности металла.

Большинство известных на сегодняшний день систем летучих ингибиторов коррозии, содержащих и нитрит, и амин, не способны обеспечить необходимую защиту по указанным выше причинам. Другой фактор риска, который удалось выявить, состоит в том, что, вторичные амины и циклические азотсодержащие соединения, преимущественно применяющиеся в качестве компонентов летучих ингибиторов коррозии (например, морфолин и пиперидин), легко преобразуются в N-нитрозосоединения. Такие N-нитрозамины обычно являются слабыми окислителями и способствуют коррозионному разъеданию металлов. Помимо этого, значительным недостатком этих веществ является их канцерогенное действие, препятствующее массовому техническому использованию таких систем летучих ингибиторов коррозии.

Сначала предпринимались попытки преодоления этого недостатка путем замещения нитритов, поскольку считалось, что нитрозирование аминов обусловлено исключительно одновременным присутствием нитрита. Так, в патенте US-PS 4051066 раскрывается способ

замены нитрита м-нитро и динитробензоатом. Авторы патентов DD-PS 268978 и DD-PS 295668 предлагают использовать вместо нитрита дициклогексиламин-о-нитрофенолат и дициклогексиламин-м-нитробензоат. В патенте US-PS 1224500 обобщены способы применения летучих алифатических и ароматических соединений азота в сочетании с гетероциклическими аминами, и в качестве примеров приведены 2-нитропропан, нитробензол и динитробензол. Однако некоторым пассивирующие свойства этих альтернативных окислителей оказались значительно более слабыми по сравнению с пассивирующим потенциалом нитритов, другим же не удалось достичь желаемого результата - избежать образования N-нитрозамина при одновременном использовании амина. Между тем известно, что именно такие испытанные компоненты летучих ингибиторов коррозии, как морфолин и дициклогексиламин, подвергаются нитрозированию даже под воздействием обычных компонентов воздуха, в особенности при взаимодействии с металлами и в условиях высоких температур. На практике это не позволяет вводить такие вещества в синтетические материалы, поскольку в металлических конструкциях экструзия, литье под давлением и раздувное формование, как известно, происходят при температуре около 200°C.

Чтобы удовлетворить спрос на обработанные летучими ингибиторами коррозии пленки и твердые синтетические материалы в трансокеанских перевозках, была предложена система летучих ингибиторов коррозии, не содержащая аминов, но включающая нитриты. Так, в патенте US-PS 3836077 раскрывается комбинация нитрита с боратом и с фенолом, в котором один, два или три атома замещены стиролом. Однако в этом патенте не обоснована цель применения таких фенолов, замещенных ароматической группой, в составе ингибиторов коррозии. Можно предположить, что они в качестве антиоксидантов должны были лишь защищать стабильность полиолефиновых пленок от окисляющего воздействия нитритов, содержащихся в больших количествах. Полиэтиленовые пленки, пропитанные такими соединениями, выделяют крайне малое количество нитритов, тогда как в равной степени необходимый фенил-β-нафтиламин согласно данному патенту дополнительно не вводится. Присутствие этого амина могло бы увеличить эмиссию нитрита, но при этом пришлось бы отказаться от идеи создания ингибитора коррозии, не содержащего амин. В итоге, на примере этого амина не удалось добиться сублимации бората и фенолов, замещенных ароматической группой.

В патенте US-PS 4290912 для производства антикоррозионных пленок предлагается использовать неорганические нитриты в сочетании с фенолом с тройным замещением атомов и силикагелем, однако варианты исполнения показывают, что имеются в виду только фенолы, замещенные алифатической группой, и прежде всего 2,6-ди-трет.бутил-4-метил-фенол (бутилированный гидрокситолуол, БНТ). Поскольку такие замещенные фенолы подвержены взгонке даже при нормальных температурах, более высокая скорость сублимации этой антикоррозионной смеси может быть достигнута также при использовании нитрита натрия или калия без участия летучего амина. Однако попавший на поверхность металла нитрит не может обеспечить достаточно эффективное ингибирование коррозии без помощи других компонентов. Для пассивированных металлов это требует, как известно, присутствия компонентов, имеющих благоприятное для пассивации значение pH под конденсационными водяными пленками и способных при помощи адсорбции стабилизировать образовавшийся пассивный слой оксидов и защитить его от растворения (E.Kunze, loc. cit). При одновременном присутствии непассивированных металлов, например медных материалов, исключительное влияние нитрита повлекло бы за собой усиление коррозии.

Специально для защиты меди и медных сплавов от атмосферной коррозии на протяжении длительного времени применяется бензотриазол (Baton, Mercer, loc. cit.). Тем не менее, поскольку сублимационный потенциал этого соединения относительно низок, в патентах DE-PS 1182503 и US-PS 3295917 предлагается сначала поместить депо этого летучего ингибитора коррозии в высокотемпературный режим (до 85°C) с одновременным охлаждением металлических деталей, на которых может образоваться

конденсационный слой. В патентах US-PS 2941953 и US-PS 3887481 описывается, напротив, способ пропитки бумаги бензотриазолом и/или толилтриазолом. В данном случае действуют органические растворители, например тетрачлорэтилен, и рекомендуется как можно более плотно и герметично оборачивать металлические детали бумагой,

пропитанной такими летучими ингибиторами коррозии, для максимально возможного сокращения расстояния между депо ингибиторов и защищаемой поверхностью металла. Эта технология, однако, имеет уже упоминавшийся выше недостаток, состоящий в том, что активирующие добавки в форме тончайшего порошка крайне слабо сцепляются с бумагой и могут легко вымываться, следовательно, антикоррозионные свойства такой упаковки не могут быть достаточно эффективны.

Аналогично нитритам и нитратам бензо- и толилтриазолы также проявляют возрастающую тенденцию к сублимации из депо летучих ингибиторов коррозии при одновременном присутствии других сублимируемых твердых материалов в порошкообразной форме. В качестве примеров таких комбинаций в патенте EP 0662527 приводятся смеси бензотриазола с бензоатом циклогексиламина и этиламина или с безводным молибдатом натрия и нитритом дициклогексиламина, в патентах US-PS 4051066 и US-PS 4275835 описываются сочетания бензотриазола с молибдатом аммония и амина, бензоатами и нитратами амина, в патенте US-PS 4973448 раскрывается смесь бензотриазола с органическими карбонатами, фосфатами и аминами и, наконец, в патентах JP 62063686 и JP 63210285 A - комбинации бензотриазола с солями щелочных металлов и с аминными солями ароматических угольных кислот.

Сочетания бензо-, толил- или метилбензотриазола с другими органическими азотистыми летучими твердыми веществами описываются, например, в патентах JP 62109987, JP 61015988, DD-PS 268978 и DD-PS 298662. Недостатком таких комбинаций является то, что все компоненты, содержащие ионы аммония и амины, из-за их более или менее выраженного стремления к образованию комплексов с металлоионами снижают защитное действие триазола, прежде всего в отношении цветных металлов. Помимо этого, описанные выше амины и соединения аммония обладают выраженной гидрофильностью. Депо летучих ингибиторов коррозии, содержащие вещества такого рода, как уже упоминалось выше, имеют тенденцию к выраженному водопоглощению. Таким образом, вследствие гидролиза сублимационный потенциал этих веществ, как правило, резко снижается, что неизбежно ведет к ухудшению антикоррозионного воздействия.

С целью использования преимуществ летучих ингибиторов коррозии и антикоррозионного эффекта структуры триазола в патенте JP-PS 03079781 предлагается использовать только алкиламинтриазол вместо комбинации триазола с аминами. В действительности, эксплицитно выраженные вещества 3-амино-1,2,4-триазол и 3-амино-5-метил-1,2,4-триазол обладают более высокой скоростью улетучивания, но тем не менее, при взаимодействии с медью они не проявляют такого очевидного антикоррозионного эффекта, как бензо- и толилтриазол.

Современные технологии упаковки, хранения и транспортировки требуют создания твердых искусственных материалов и синтетических пленок, обработанных летучими ингибиторами коррозии с применением таких летучих антикоррозионных присадок, которые могли бы обеспечить защиту от коррозии для как можно более широкого спектра распространенных металлов. В целом, производство таких композиций требует решения следующих проблем:

- во-первых, необходимо учитывать высокую степень летучести газофазных ингибиторов коррозии при температурах, запускающих процесс экструзии, так как экструзия может привести к интенсивному переходу ингибиторов в газообразное состояние и, таким образом, к значительным потерям этих веществ, а также к вспениванию пленок, нарушению их целостности и, помимо этого, к неконтролируемому ухудшению их прочностных и защитных свойств;

- во-вторых, важно принимать во внимание, что в результате переработки смесей в процессе экструзии возможен риск термического разложения ингибиторов коррозии и

возникновения химических реакций между компонентами ингибиторов или с полимерной матрицей. Вследствие этого возникает существенный недостаток, состоящий в том, что большое число до этого достаточно широко применявшихся летучих ингибиторов коррозии не могут в дальнейшем использоваться данным образом и должны быть заменены

5 активными веществами нового типа.

Задачей настоящего изобретения является раскрытие усовершенствованных сублимируемых антикоррозионных веществ и их композиций с учетом вышеперечисленных недостатков традиционных ингибиторов коррозии. Прежде всего, такие улучшенные вещества должны обладать достаточной скоростью сублимации из депо в технических
10 средствах упаковки и аналогичных замкнутых системах в практически актуальных климатических условиях. Также после адсорбции и/или конденсации на поверхности металлов широкого применения, находящихся внутри таких систем, эти вещества должны обеспечивать необходимую защиту металлов от атмосферной коррозии. Помимо этого, задачей настоящего изобретения является раскрытие способов получения или обработки
15 таких веществ и их композиций для производства усовершенствованных упаковочных средств, содержащих летучие ингибиторы коррозии.

Для решения вышеуказанных задач приводятся примеры композиций химических веществ и способов их применения, отличающиеся по п.1 или по п.15 формулы. Эффективные формы и способы применения настоящего изобретения раскрываются в
20 зависимых пунктах формулы.

Сущность настоящего изобретения состоит в предоставлении комбинаций сублимируемых веществ, содержащих следующие компоненты:

- (1) неорганическую соль азотистой кислоты,
- (2) нерастворимый в воде многократно замещенный фенол,
- 25 (3) алифатический эфир ди-гидрокси-бензойной кислоты и
- (4) токоферол (2,5,7,8-тетраметил-2-(4',8',12'-триметилтридецил)хроман-6-ол).

Помимо этого, в сочетании с компонентами (1)-(4) при необходимости в качестве компонента (5) может использоваться бициклический терпен или нафталин, замещенный алифатической группой. В результате этого комбинации, содержащие заместители
30 компонентов (1)-(4), даже при относительно низких температурах и в воздушной среде со стабильно высокими показателями относительной влажности постоянно показывают достаточно большую скорость эмиссии, обеспечивая этим дальнейшее улучшение антикоррозионной защиты летучими ингибиторами.

Согласно настоящему изобретению указанные композиции используются
35 непосредственно в форме соответствующих порошковых смесей или вводятся известными методами в средства упаковки, содержащие летучие ингибиторы коррозии, в процессе производства такой упаковки. Таким образом, полученные средства упаковки функционируют в качестве депо летучих ингибиторов коррозии, что обеспечивает особенно эффективное антикоррозионное действие композиций, отвечающих настоящему
40 изобретению.

Предметом настоящего изобретения является также способ применения указанных композиций в качестве газофазных ингибиторов коррозии в средствах упаковки или при хранении в закрытых помещениях с целью защиты распространенных металлов широкого применения, например, железа, хрома, никеля, олова, цинка, алюминия, меди и их
45 сплавов, от атмосферной коррозии. Композиции, отвечающие настоящему изобретению, преимущественно применяются для защиты широкого спектра распространенных металлов и их сплавов от атмосферной коррозии в средствах упаковки и при хранении в аналогичных замкнутых системах.

Предметом настоящего изобретения также является материал, ингибирующий коррозию,
50 содержащий:

компонент, представляющий собой неорганическую соль азотистой кислоты и способствующий спонтанному образованию пассивного слоя оксидов благодаря окислительному действию этой соли на пассивируемые металлы;

компонент, представляющий собой многократно замещенный фенол, обеспечивающий стабильность металлических поверхностей, защищенных пассивным слоем оксидов, благодаря присущей этому компоненту нерастворимости в воде при одновременно выраженной адсорбции на металлических поверхностях;

5 компонент, представляющий собой алифатический эфир ди-гидрокси-бензойной кислоты, обладающий неожиданным свойством не только поддерживать действие нитритов в качестве пассиватора, но и способствовать адсорбционной стабилизации пассивных слоев оксидов;

10 компонент, представляющий собой токоферол (2,5,7,8-тетраметил-2-(4',8',12'-триметилтридецил)хроман-6-ол) благодаря присущей ему антиоксидантной способности неожиданным образом ингибирующий коррозию кислорода воздуха или азотистого компонента (1) на непассивируемых металлах, и, помимо этого, полностью тормозящий химические реакции между другими компонентами композиций, отвечающих настоящему изобретению, обеспечивая этим долговременную стабильность таких композиций; а также

15 бициклический терпен или нафталин, замещенный алифатической группой, в качестве дополнительного компонента, функционирующего - благодаря его относительно высокому давлению при взгоне и летучести водяного пара - в качестве катализатора переноса активных веществ (1)-(4) через газовое пространство на защищаемые металлические поверхности даже при низких температурах и в воздушной среде с высоким показателем 20 относительной влажности, но при этом не оказывающего негативного коррозионного воздействия, а, напротив, обеспечивающего максимальный антикоррозионный эффект композиций, отвечающих настоящему изобретению.

Дополнительно композиция, отвечающая настоящему изобретению может содержать, по меньшей мере, один нейтральный наполнитель.

25 Согласно настоящему изобретению компоненты композиции являются исключительно эффективными веществами, которые можно легко и безопасно обрабатывать известными методами и которые в применимом относительном количестве не относятся к категории токсичных или экологически опасных веществ. Таким образом, они особенно подходят для производства антикоррозионных средств упаковки, являющихся в полной мере 30 экономичными и безопасными в применении.

Для обеспечения включения отвечающих настоящему изобретению композиций в депо летучих ингибиторов коррозии или в средства упаковки, действующие в качестве таких депо, целесообразно как можно более интенсивно перемешать все составляющие таких композиций в безводном состоянии известными методами.

35 Отвечающие настоящему изобретению композиции преимущественно содержат следующие пропорции вещества:

компонент (1): от 0,1 до 40%;
компонент (2): от 0,5 до 40%;
компонент (3): от 0,5 до 40%;
компонент (4): от 0,5 до 40%

40

или - в случае использования всех пяти компонентов -

компонент (1): от 0,1 до 40%;
компонент (2): от 0,5 до 30%;
компонент (3): от 0,5 до 20%;
компонент (4): от 0,5 до 20%
компонент (5): от 0,1 до 10%.

45

Настоящее изобретение более детально иллюстрируется нижеприведенными примерами. Как из этого следует, вид, относительное количество каждого компонента в 50 отвечающей настоящему изобретению смеси и относительное содержание смеси в соответствующем депо летучих ингибиторов коррозии зависят как от защищаемого металла, так и от условий производства средств упаковки, содержащих летучие ингибиторы коррозии.

Пример 1

На основе безводных субстанций была приготовлена следующая композиция, отвечающая настоящему изобретению:

30,0 мас. %	нитрит натрия ;
9,0 мас. %	2,6-ди-трет.бутил-4-метокси-фенол;
11,7 мас. %	2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4-метил-фенол;
16,7 мас. %	метилловый эфир 2,4-дигидроксibenзойной кислоты;
11,7 мас. %	d-токоферол;
7,4 мас. %	(1S)-(-)-борнеол, (эндо-(1S)-1,7,7-триметилбисцикло[2,2,1]гептан-2-ол);
13,5 мас. %	нейтральный наполнитель (силикагель).

В каждом случае 5 г этой смеси равномерным слоем наносили на дно стакана объемом 25 мл и помещали стакан в стеклянную банку вместимостью 1 л. Рядом с первым стаканом размещали второй, содержащий 10 мл полностью деионизированной (обессоленной) воды. Затем в банку помещали экспериментальный штатив, на котором в каждом случае подвешивали четыре очищенных стандартных опытных кольца под углом 45° к горизонтальной плоскости. Соответственно в каждом из четырех опытов использовались кольца, изготовленные из низколегированной стали 100Cr6, чугуна GGL25, AlMgSiCu и Cu-SF, очищенных от оксидных пленок и отложений.

Возникновение коррозии на двух первых опытных образцах можно было легко установить визуально. Определить начальный этап коррозии третьего и четвертого опытных образцов, изготовленных из цветных металлов, было сложнее.

Для преодоления этой проблемы перед началом эксперимента состояние поверхности каждого опытного кольца оценивали по уровню блеска металла на определенных участках поверхности. Для этого регистрировали кривую отражения по сумме участков прямого и рассеянного отражения при помощи измерительной системы "GLOSScomp" ("OPTRONIK", Берлин). Р/dB пики этой кривой достаточно точно соответствуют конкретному состоянию поверхности металла.

Помутнение поверхности металла вследствие образования первых оксидных пленок или других признаков коррозии обычно отмечается в алюминиевом и медном субстрате с незначительным значением Р по сравнению с отмеченным исходным состоянием. Для того чтобы доказать наличие таких изменений, которые едва ли можно определить без помощи оптических средств, достаточно установить значение $\Delta P/\%$.

Каждую стеклянную банку, содержащую образцы металлов, полностью обессоленную воду и композицию, отвечающую настоящему изобретению, плотно закрывали крышкой с уплотняющим ободком при помощи натяжного бугеля. Так называемую фазу выделения компонентов летучих ингибиторов коррозии в закрытых сосудах считали завершённой после выдерживания сосудов в течение 16 ч при комнатной температуре. Затем каждую стеклянную банку нагревали в воздушном термостате при 40°C в течение 16 ч с последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение 8 ч. Эту циклическую нагрузку (1 цикл = 24 ч) повторяли до появления первых изменений на поверхности опытных образцов, визуально различимых через стеклянную стенку банки, либо до достижения максимальной нагрузки, равной 42 циклам.

После окончания эксперимента регистрировали значение $\Delta P/\%$ для каждого алюминиевого и медного кольца. Опытные образцы из стали и чугуна оценивались только визуально.

Аналогичным способом исследовали коммерчески доступный порошок летучего ингибитора коррозии в качестве контрольного вещества для сравнения с композицией, отвечающей настоящему изобретению. Контрольный порошок летучего ингибитора коррозии (R1) включал:

54,0 мас. %	моноэтаноламинбензоат;
23,0 мас. %	1Н-бензотриазол;
23,0 мас. %	наполнитель (силикагель).

Результат исследования

На опытных образцах из черных металлов, помещенных вместе с отвечающими изобретению композицией, не наблюдали каких-либо видимых изменений после 42 циклов в каждом из четырех параллельных опытов. Такой же результат был зафиксирован для алюминиевых и медных опытных образцов, которые после 42 циклов нагрузки показали значение $0 \leq \Delta P/\% \leq +0,5$. Из этого следует, что металлический блеск поверхности этих металлов сохранился неизменным во влажном воздухе, насыщенном композицией, отвечающей настоящему изобретению.

В экспериментальных сериях с коммерчески доступной системой сравнения после 8-10 циклов на опытных образцах из GGL25 наблюдались первые точечные очаги коррозии, которые стремительно росли в случае продолжения эксперимента. На стальных кольцах после 11-12 циклов нагрузки наблюдалась коррозия по кромке.

Как и в экспериментальных сериях с отвечающей изобретению композицией, степень блеска опытных образцов из алюминия и меди измеряли вновь только после 42 циклов нагрузки. При этом во всех случаях отмечали уменьшение блеска металла, что выражалось в отрицательных значениях $\Delta P/\%$. Среднее значение для AlMgSiCu составило - 2,1, что было значительно более четким показателем, чем в случае Cu-SF со средним значением - 0,3.

Таким образом, контрольная система сравнения способна обеспечить антикоррозионную защиту летучими ингибиторами только в отношении медного субстрата. Приведенный выше пример показал очевидное преимущество композиции, отвечающей настоящему изобретению, для антикоррозионной защиты распространенных металлов широкого применения летучими ингибиторами по сравнению с контрольной системой.

Пример 2

На основе безводных субстанций была приготовлена следующая композиция, отвечающая настоящему изобретению:

20,0 мас. %	нитрит натрия ;
11,0 мас. %	2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4-метил-фенол;
11,5 мас. %	метилловый эфир 2,4-дигидроксibenзойной кислоты;
12,7 мас. %	токоферол (RRR- α -t);
25,6 мас. %	бензоат натрия ;
6,8 мас. %	бензойная кислота;
12,4 мас. %	(+)-борнеол, (эндо-(1R)-1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-ол),

из которой далее готовили 5% раствор в 90% этаноле/воде.

Водно-спиртовой кислый золь, полученный согласно патенту DE-OS 19708285 перемешиванием при комнатной температуре в течение 20 ч из 50 мл тетраэтоксисилана, 200 мл этанола и 100 мл 0,01 N соляной кислоты и содержащий на выходе 4,2% твердого вещества в 70% этаноле при значении $pH \approx 4$, смешивали с 50 мл 5% раствора композиции, отвечающей настоящему изобретению. Полученным составом пропитывали бумагу плотностью 70 г/м² методом влажного вальцевания. Непосредственно после высыхания на воздухе полученной таким образом бумаги, пропитанной летучим ингибитором коррозии, производили оценку ее антикоррозионной эффективности по сравнению с коммерчески доступной бумагой, обработанной летучим ингибитором коррозии, которую использовали в качестве контрольной системы (R2). По результатам химического анализа контрольная система (R2) содержала нитрит дициклогексиламина, циклогексиламинциприлат и бензотриазол, при этом общая доля вещества в ней была приблизительно сопоставима с соответствующей долей в композиции, отвечающей настоящему изобретению.

Для оценки использовали опытные образцы в форме колец (стандартные кольца) из низколегированной стали 100Cr6, чугуна GGL25, AlMgSiCu и Cu-SF, аналогичных описанным в примере 1. Процедура испытания также была аналогична методике, описанной в примере 1. Единственное отличие состояло в том, что вместо использования порошковых смесей летучих ингибиторов коррозии в настоящем примере каждую

стеклянную банку выстилали бумагой, пропитанной летучими ингибиторами коррозии. В каждом случае использовали одну круглую бумажную заготовку диаметром 8 см для выстилки дна банки, один лист бумаги размером 13×28 см для защиты стенок и одну бумажную заготовку круглой формы диаметром 9 см для крышки. Затем в каждую банку помещали экспериментальный штатив и стакан Бехера с полностью обессоленной водой. Стеклобанку закрывали и подвергали климатическим нагрузкам, описанным в примере 1.

Поскольку в данных экспериментальных условиях было невозможно наблюдать за состоянием испытываемых изделий через стеклянные стенки, для оценки состояния каждый опытный сосуд открывали на короткое время после завершения каждого пятого цикла в фазе комнатной температуры. Если каких-либо изменений визуально не наблюдали, климатическую нагрузку возобновляли согласно описанному выше режиму.

Результат исследования

Опытные образцы из черных металлов, помещенные вместе с композицией, отвечающей настоящему определению, вновь во всех трех параллельных экспериментальных сериях не выявили каких-либо внешних изменений после 42 циклов нагрузки. Такой же результат был зафиксирован для алюминиевых и медных опытных образцов, которые после 42 циклов нагрузки показали значение $0 \leq \Delta P/\% \leq +0,5$. Из этого следует, что металлический блеск поверхности этих металлов сохранился неизменным во влажном воздухе, насыщенном парами композиции, отвечающей настоящему изобретению.

В экспериментальных сериях с коммерчески доступной системой сравнения после 8-10 циклов на опытных образцах из GGL25 наблюдались первые точечные очаги ржавчины, которые начинали быстро увеличиваться в размерах при продолжении эксперимента. На стальных кольцах после 11-12 циклов нагрузки наблюдалась коррозия по кромке.

Степень блеска опытных образцов из алюминия и меди измеряли вновь только после 42 циклов нагрузки. При этом во всех случаях отмечали уменьшение блеска металла, что выражалось в отрицательных значениях $\Delta P/\%$. Среднее значение для AlMgSiCu составило - 3,5, что было значительно более четким показателем, чем в случае Cu-SF со средним значением - 0,5.

Таким образом, контрольная система сравнения способна обеспечить антикоррозионную защиту летучими ингибиторами только в отношении медного субстрата, тогда как согласно настоящему примеру отвечающая изобретению композиция даже в условиях экстремальной влажности воздуха обеспечивает поддержание необходимого уровня входящих в ее состав летучих ингибиторов коррозии для защиты распространенных металлов широкого применения.

Пример 3

На основе безводных субстанций была приготовлена следующая композиция, отвечающая настоящему изобретению:

22,4 мас. %	нитрит натрия ;
6,0 мас. %	2,6-ди-трет.бутил-4-метокси-фенол;
14,7 мас. %	2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-трет.бутил-фенол;
15,7 мас. %	этиловый эфир 2,4-дигидроксibenзойной кислоты;
12,7 мас. %	токоферол (RRR- α -T);
12,4 мас. %	2,6-диизопропил-нафталин;
8,1 мас. %	стеараткальци ;
7,8 мас. %	карбонат кальци (слип);
2,2 мас. %	силикагель (антиблок).

35 мас. % данной смеси добавляли к 65 мас. % стандартного полиэтилена высокого давления (ПВД). При помощи двухшнекового экструдера с обратным ходом "Rheocord 90" ("НААКЕ") получали суперконцентрат (мастербач) летучего ингибитора коррозии. Суперконцентрат подвергали экструзии при скорости вращения шнеков от 65 до 80 об/мин, при температуре цилиндра около 150°C и температуре сопла 158°C, а затем гранулировали методом холодного осаждения. Из гранулированного суперконцентрата

летучего ингибитора коррозии методом экструзии с раздувом изготавливали обработанную летучим ингибитором пленку, для чего на экструдер устанавливали одинарный шнек и кольцевое сопло. После смешивания 3 мас.% суперконцентрата летучего ингибитора коррозии с 97 мас.% стандартного гранулята ПВД производили обработку вещества при температуре цилиндра 175°C и температуре у отверстия сопла 180°C, при этом скорость вращения шнека составляла от 80 до 85 об/мин. В результате получали пленку, обработанную летучим ингибитором коррозии, со средней толщиной покрытия 80 мкм (VCI(3)).

Из обработанной летучим ингибитором пленки (VCI(3)), произведенной с применением композиции, отвечающей настоящему изобретению, изготавливали мешки (раскроем и сваркой боковых швов наложением). В каждом случае листы холоднокатаной углеродистой стали (C25) размером 90×50×1 мм³ (Q-Panel, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio, 44145, USA) и стали, полученной горячим цинкованием (ZnSt), с толщиной цинкового слоя 18 мкм (EKO Stahl GmbH, D-15872, Eisenhüttenstadt) помещали в изолирующую раму под углом 90° друг к другу ([⊥]) и заваривали в подготовленный мешок.

В качестве контрольной системы сравнения (R3) использовали коммерчески доступную пленку, обработанную летучими ингибиторами коррозии, которая согласно химическому анализу включала нитрит дициклогексилламина, молибдат натрия и бензоат натрия при почти удвоенном суммарном содержании веществ в ней по сравнению с содержанием летучих ингибиторов коррозии в композиции, отвечающей настоящему изобретению, и при толщине покрытия, равном 110 мкм. Помимо этого, для испытания подготовили аналогичные средства упаковки из полиэтиленовой пленки толщиной 80 мкм, не содержащей летучих ингибиторов коррозии.

Все подготовленные модели упаковки выдерживали при комнатной температуре в течение 17 ч для насыщения атмосферы внутри них компонентами летучих ингибиторов коррозии (фаза выделения!). Затем образцы переводили в климатическую камеру HC 4020 ("VÖTSCH Industrietechnik GmbH", D-72304, Blingen), настроенную на периодическое изменение состояния газовой среды по параметрам влажности воздуха и температуры согласно DIN EN 60068-2-30. При этом 24-часовой цикл состоял из следующих этапов: 6 ч при 25°C и относительной влажности (RH)=98%; 3-часовая фаза нагрева от 25°C до 55°C при RH=95%; 9 ч при 55°C и RH=93%; 6-часовая фаза остывания от 55°C до 25°C при RH=98%; и 3 ч при 25°C и RH=98%.

Поверхности опытных листов металла можно было осматривать через прозрачную упаковочную пленку после каждого цикла, не нарушая целостности упаковки.

Как только внутри какой-либо из испытываемых моделей упаковки отмечали видимые признаки коррозии, климатическую нагрузку для такой модели прекращали и регистрировали количество циклов, пройденных до этого момента.

Таблица 1

Результаты испытани моделей упаковки в услови х периодического изменени влажности воздуха и температуры (среднее количество циклов нагрузки в трех параллельных пробах).

Упаковка	Результат исследовани	
	Количество циклов (DIN EN 60068-2-30)	Состо ние поверхности металла
C25 [⊥] ZnSt/ ПВД, 80 мкм	5	на C25 первые следы ржавлени по кромке;
	7	на ZnSt начинающа с точечна бела окалина в области кромки
C25 [⊥] ZnSt/VCI(3), 80 мкм	Прекращено после 40 циклов нагрузки	отсутствие каких-либо признаков коррозии на обоих металлических образцах
C25 [⊥] ZnSt/ R3, 110 мкм	25	на C25 точечное ржавление
	21	на ZnSt бела окалина на месте соприкосновени с C25 и на срезах

Данный пример наглядно демонстрирует преимущество использования отвечающей настоящему изобретению композиции в качестве высокоэффективного компонента пленок, обработанных летучими ингибиторами коррозии, в трансокеанских перевозках, климатические условия которых, как известно, поэтапно регулируются согласно выбранному режиму смены нагрузки по параметрам влажности воздуха и температуры.

Пример 4

На основе безводных субстанций была приготовлена следующая композиция, отвечающая настоящему изобретению:

	10,0 мас. %	нитрит натрия ;
	5,0 мас. %	2,6-ди-трет.бутил-4-метил-фенол;
5	15,0 мас. %	2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-трет.бутил-фенол;
	16,0 мас. %	метилловый эфир 2,4-дигидроксibenзойной кислоты;
	11,6 мас. %	d-токоферол;
	12,4 мас. %	2,6-диизопропил-нафталин;
	11,7 мас. %	1Н-бензотриазол;
	4,3 мас. %	стеарат кальция ;
10	8,2 мас. %	оксид цинка (наполнитель);
	4,3 мас. %	карбонат кальция (слип);
	1,5 мас. %	силикагель (антиблок).

35 мас. % данной смеси добавляли к 65 мас. % стандартного полиэтилена высокого давления (ПВД) и получали суперконцентрат (мастербач) летучего ингибитора коррозии. Условия получения такого концентрата ингибитора, а также условия производства пленки, обработанной летучим ингибитором коррозии, были аналогичны соответствующим условиям, описанным в примере 3. В результате получали пленку, обработанную летучим ингибитором коррозии, со средней толщиной покрытия 80 мкм (VCI(4)).

Из части пленки, обработанной летучим ингибитором коррозии (VCI(4)), произведенной с применением отвечающей изобретению композиции, получали плоские заготовки, а из оставшейся части - мешки (раскроем и сваркой боковых швов наложением), которые использовали для упаковки электронных печатных плат. При этом использовались пластины размером 50,8×50,8 мм, которые в стопах по пять штук каждая с проложенной между ними пленкой, обработанной летучими ингибиторами коррозии, заваривались в обработанный такими же ингибиторами мешок. Каждая печатная плата имела слоистую структуру, состоявшую из гальванической Cu (25 мкм)/химического Ni (5 МКМ)/Sud Au (0,3 мкм), адгезионная способность (сцепляемость) которых после хранения и транспортировки должна быть гарантирована.

В качестве контрольной антикоррозионной упаковки использовали коммерчески доступную пленку, обработанную летучими ингибиторами коррозии (R4), выделяющую каприлат циклогексиламина и бензотриазол в качестве компонентов летучего ингибитора коррозии (толщина покрытия - 100 мкм). Также для испытания подготовили средства упаковки для стоп печатных плат, произведенные из полиэтиленовой пленки (ПВД) толщиной 80 мкм, не содержащей летучих ингибиторов коррозии.

Все подготовленные таким образом модели упаковки подвергали описанной в примере 3 климатической нагрузке согласно DIN EN 60068-2-30. После 20, 25, 30 и 35 циклов нагрузки каждый раз из климатической камеры извлекали три идентичные упаковки для оценки сцепляемости металлов. Сцепляемость исследовали при помощи ручного термоакустического бондера K&S 4124 (60 кГц) после выдерживания освобожденных от упаковки печатных плат на сухом воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч. Каждую печатную плату скрепляли связывающей проволокой из Au Beta 25 мкм (с разрывающей нагрузкой >8 сН) в 170 положениях на расстоянии 1,7 мм друг от друга. Затем с помощью микротестера LC 02 оценивали стабильность сцепляемости каждой платы в 50 положениях посредством усилия отрыва (метод MIL-883 D).

Сцепляемость признавали достаточной при среднем значении усилия отрыва свыше 10 сН и при наличии микроскопически определяемого разрыва на месте прежней связи.

Результат исследования

Сцепляемость всех печатных плат, упакованных с применением отвечающей изобретению композиции и подвергнутых климатической нагрузке согласно приведенным выше условиям, была признана сохранившейся даже после 35 циклов нагрузки. В отличие от этих все без исключения печатные платы, упакованные в полиэтиленовую пленку без содержания летучего ингибитора коррозии, утратили сцепляемость уже после 20 циклов нагрузки.

Чтобы обеспечить стабильность связывания образцов, упакованных в обработанные контрольной системой R4 пленки, после 20 и 25 циклов хотя бы на 45 или 37%, необходимо было увеличить время выдержки таких печатных плат от снятия упаковки до оценки их сцепляемости, по меньшей мере, с 2 до 8 ч. Все опытные образцы, упакованные

в пленки R4 и прошедшие более 25 циклов нагрузки, утратили сцепляемость. Данный пример свидетельствует о том, что композиция, отвечающая настоящему изобретению, посредством образования адсорбционных пленок защищает металлы даже от самых незначительных изменений на их поверхности, которые, оставаясь визуально неразличимыми, тем не менее могут ухудшать эксплуатационные свойства металлов.

Благодаря относительно высокой скорости десорбции таких пленок, обработанных летучими ингибиторами коррозии, метод антикоррозионной защиты такими ингибиторами может быть применим также в сверхсовременных областях микроэлектроники, где до настоящего времени безуспешно использовались коммерчески доступные системы летучих ингибиторов коррозии, аналогичные испытанной выше, вероятно вследствие того, что на месте адсорбционных пленок на поверхности металла оставалось тончайшее конверсионное покрытие. Однако для сохранения сцепляемости основополагающее значение имеет именно степень очистки поверхности металла от адсорбционных пленок и конверсионных покрытий, что использовавшиеся до настоящего времени коммерчески доступные системы летучих ингибиторов коррозии обеспечить не могли.

Формула изобретения

1. Ингибирующая коррозию композиция, содержащая:

- (1) неорганическую соль азотистой кислоты,
- (2) нерастворимый в воде многократно замещенный фенол,
- (3) алифатический эфир ди-гидрокси-бензойной кислоты и
- (4) токоферол (2,5,7,8-тетраметил-2-(4',8',12'-триметилтридецил) хроман-6-ол).

2. Ингибирующая коррозию композиция по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит (5) бициклический терпен или нафталин, замещенный алифатической группой, в качестве летучего компонента в паровой фазе.

3. Ингибирующая коррозию композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит от 0,1 до 40% компонента (1), от 0,5 до 40% компонента (2), от 0,5 до 40% компонента (3) и от 0,5 до 40% компонента (4).

4. Ингибирующая коррозию композиция по п.2, отличающаяся тем, что она содержит от 0,1 до 40% компонента (1), от 0,5 до 30% компонента (2), от 0,5 до 20% компонента (3), от 0,5 до 20% компонента (4) и от 0,1 до 10% компонента (5).

5. Ингибирующая коррозию композиция по п.4, отличающаяся тем, что она приготовлена таким образом, что в диапазоне температур до 80°C при относительной влажности воздуха (RH) ≤ 98% все компоненты этой композиции сублимируются в достаточном объеме и с достаточной скоростью для обеспечения антикоррозионной защиты в паровой зоне.

6. Ингибирующая коррозию композиция по п.4, отличающаяся тем, что бициклический терпен, содержащийся в ней в качестве ускорителя сублимации, относится к группе борнатов и представляет собой камфару, борнеол или производный от них продукт-замениитель.

7. Ингибирующая коррозию композиция по п.4, отличающаяся тем, что нафталин, замещенный алифатической группой, содержащийся в ней в качестве ускорителя сублимации, относится к нафталинам с замещенной изопропиловой группой и представляет собой 4-изопропил-1,6-диметил-нафталин (кадален), 2,6-ди-изопропил-нафталин или аналогичный изопропил-нафталин.

8. Ингибирующая коррозию композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит в качестве неорганической соли азотистой кислоты щелочной, щелочноземельный или аммониевый нитрит либо смеси этих веществ.

9. Ингибирующая коррозию композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит в качестве нерастворимого в воде многократно замещенного фенола 2-(2H-бензотриазол-2-

ил)-4-метил-фенол, 2-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4,6-ди-трет.бутил-фенол, 2,6-ди-трет.бутил-4-метил-фенол, 2,6-ди-трет.бутил-4-этил-фенол, 2,6-ди-трет.бутил-4-метокси-фенол, 2,6-ди-октадецил-4-метил-фенол или многократно замещенный фенол аналогичной структуры, отдельно или в виде смеси этих веществ.

5 10. Ингибирующая коррозию композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит в качестве алифатического эфира ди-гидрокси-бензойной кислоты метиловый эфир 2,4-дигидроксибензойной кислоты, метиловый эфир 2,5-дигидроксибензойной кислоты, метиловый эфир 2,6-дигидроксибензойной кислоты, метиловый эфир 3,5-дигидроксибензойной кислоты, этиловый эфир 3,4-дигидроксибензойной кислоты или
10 аналогичный алифатический эфир ди-гидрокси-бензойной кислоты, отдельно или в виде смеси этих веществ.

11. Ингибирующая коррозию композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит α -токоферол отдельно или в виде смеси его стереоизомеров.

12. Ингибирующая коррозию композиция по п.2, отличающаяся тем, что она содержит в
15 качестве бициклического терпена камфару или борнеол, отдельно или в виде смеси этих веществ.

13. Ингибирующая коррозию композиция по п.2, отличающаяся тем, что она содержит также 4-изопропил-1,6-диметил-(кадален), 2,6-ди-изопропил-нафталин или аналогичный изопропил-нафталин, отдельно или в виде смеси этих веществ.

20 14. Ингибирующая коррозию композиция по п.2, отличающаяся тем, что она содержит дополнительно к компонентам (1)-(5) отдельно или в виде смеси вещества, образующие газофазные ингибиторы.

15. Способ производства сублимируемой ингибирующей коррозию композиции, в которой смешивают компонент (1), представляющий собой неорганическую соль азотистой
25 кислоты, компонент (2), представляющий собой нерастворимый в воде многократно замещенный фенол, компонент (3), представляющий собой алифатический эфир ди-гидрокси-бензойной кислоты и компонент (4), представляющий собой токоферол.

16. Способ по п.15, предусматривающий также добавление (5) бициклического терпена или нафталина, замещенного алифатической группой.

30 17. Способ по п.16, предусматривающий смешивание от 0,1 до 40% компонента (1), от 0,5 до 30% компонента (2), от 0,5 до 20% компонента (3), от 0,5 до 20% компонента (4) и от 0,1 до 10% компонента (5).

18. Применение ингибирующей коррозию композиции по любому из пп.1-14 в качестве летучего ингибитора коррозии VCI или ингибитора коррозии в паровой фазе VPI в виде
35 смесей мелкого порошка при упаковке, хранении или транспортировке металлических материалов.

19. Применение ингибирующей коррозию композиции по любому из пп.1-14 с целью ее введения в материалы покрытия и/или в коллоидные композитные материалы для
40 обработки материалов-носителей, в особенности, бумаги, картона, пенопласта, текстильных тканей и аналогичных подложек с последующим производством из них средств упаковки, выделяющих летучие ингибиторы коррозии, и для использования этих средств в процессах упаковки, хранения и транспортировки.

20. Применение ингибирующей коррозию композиции по любому из пп.1-14 с целью получения ингибиторов коррозии, которые в виде смесей мелкого порошка с полимерными
45 материалами, в особенности, с полиолефинами, полиамидами, полиэстером образуют суперконцентраты и плоскостные конечные продукты вследствие литья под давлением, экструзии или раздувного формования, таким образом, формируя синтетические твердые материалы или пленки, выделяющие летучие ингибиторы коррозии, которые благодаря эмиссионной способности этих ингибиторов (VCI, VPI) могут использоваться в процессах
50 упаковки, хранения и транспортировки с целью обеспечения антикоррозионной защиты металлов.

21. Применение ингибирующей коррозию композиции по любому из пп.1-14 в качестве ингибитора коррозии VCI, VPI в процессах упаковки, хранения и транспортировки с целью

антикоррозионной защиты металлов широкого применения, особенно, железа, хрома, никеля, олова, цинка, алюминия, меди и их сплавов.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50