



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 281 790 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.02.2003 Patentblatt 2003/06

(51) Int Cl.7: **C23F 11/02**

(21) Anmeldenummer: **02013016.7**

(22) Anmeldetag: **12.06.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.07.2001 DE 10137130**

(71) Anmelder: **EXCOR Korrosionsforschung GmbH
01067 Dresden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Reinhard, Georg, Prof. Dr.
01309 Dresden (DE)**
• **Ludwig, Urte, Dr.
01259 Dresden (DE)**
• **Hahn, Gerhard
34346 Hann. Münden (DE)**

(74) Vertreter: **Hertz, Oliver, Dr.
v. Bezold & Sozien,
Akademiestrasse 7
80799 München (DE)**

(54) **Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren und Verfahren zu deren Zubereitung**

(57) Es werden Stoffkombinationen mit (1) einem anorganischen Salz der salpetrigen Säure, (2) einem wasserunlöslichen, mehrfach substituierten Phenol, (3) einem aliphatischen Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure, (4) einem Tocopherol sowie ggf. (5) einem geeigneten wasserdampfvlüchtigen bicyclischen Terpen oder aliphatisch substituierten Naphthalin, das die Sublimation der in der jeweiligen Stoffkombination enthaltenen Komponenten insbesondere in Luft höherer relativer

Feuchtigkeit begünstigt, und die Verwendung solcher Stoffkombinationen als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren in Verpackungen oder bei der Lagerung in geschlossenen Räumen zum Schutz von üblichen Gebrauchsmetallen, wie z. B. Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen, gegen atmosphärische Korrosion beschrieben.

EP 1 281 790 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Stoffkombinationen als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren (flüchtige Korrosionsinhibitoren, VCI) zum Schutz von üblichen Gebrauchsmetallen, wie Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen, gegen atmosphärische Korrosion.

[0002] Es ist bereits allgemein bekannt, dass Korrosionsinhibitoren, die in Pulverform unter Normalbedingungen zur Sublimation neigen und über die Gasphase an zu schützende Metalloberflächen gelangen können, zum temporären Korrosionsschutz von Metallgegenständen innerhalb von geschlossenen Räumen, z.B. in Verpackungen oder Schaukästen eingesetzt werden.

[0003] Üblicherweise werden diese Dampfphaseninhibitoren (vapour phase inhibitors, VPI) oder flüchtigen Korrosionsinhibitoren (volatile corrosion inhibitors, VCI) nach der Art des zu schützenden Metalls ausgewählt und als Pulver, abgepackt in Beutel aus einem Material, welches für die dampfförmigen VPI's durchlässig ist, eingesetzt (vgl. z.B.: 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. oder I.L. Rozenfeld, Korrosionsinhibitoren (russ.) Izd-vo Chimija, Moskva 1977, S. 320 ff; A.D. Mercer, Proc. of the 7th Europ. Symp. on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara/Italy, N.S., Sez. V, Suppl. N. 9. (1990), 449 pp.).

[0004] Moderne Verpackungsmittel für den Korrosionsschutz enthalten die VCI entweder in Tablettenform innerhalb von porösen Schaumstoffkapseln oder als feines Pulver innerhalb von polymeren Trägermaterialien. So werden in den Patenten US 3.836.077, US 3.967.926, US 5.332.525, US 5.393.457, US 4.124.549, US 4.290.912, US 5.209.869, JP 4.124.549, EP 0.639.657 und DE-OS 3.545.473 verschiedene Varianten vorgeschlagen, die VCI in Kapseln oder luftdurchlässige Kunststoff-Folien einzubringen, entweder durch Einlagerung in durch Auftrennen eines Schaumstoffes geschaffene Hohlräume mit anschließender Abdeckung derselben mit einem gasdurchlässigen Material oder durch Beigabe der VCI in die zur Schmelz-, Spritz- oder Blasextrusion vorgesehene Polymerschmelze, so dass ein Verpackungsmittel (Folie oder Hartstoff) entsteht, aus dem wegen der strukturbedingten Porosität die VCI-Komponenten kontinuierlich sublimieren können.

[0005] Es wurde auch bereits versucht, die VCI während des Schäumens von polymeren Feststoffen einzuarbeiten, was z.B. in JP 58.063.732, US 4.275.835 und DD 295.668 beschrieben ist. Weiterhin können VCI-haltige Verpackungsmittel hergestellt werden, indem die VCI-Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und auf das betreffende Verpackungsmittel aufgetragen werden. Verfahren dieser Art mit verschiedenen Wirkstoffen und Lösungsmitteln sind z.B. in JP 61.227.188, JP 62.063.686, JP 63.028.888, JP 63.183.182, JP 63.210.285, DE-PO 1521900 und US 3.887.481 beschrieben.

[0006] Da die so hergestellten VCI-Verpackungsmittel jedoch die Wirkstoffe gewöhnlich nur lose in den strukturbedingten Hohlräumen des Trägermaterials Papier, Pappe, Schaumstoff etc. eingelagert enthalten, besteht die Gefahr des mechanischen Abspreitens und Herausrieselns der Wirkstoff-Partikel, so dass nicht abgesichert werden kann, dass die so vorbehandelten Trägermaterialien zum Zeitpunkt ihrer Anwendung für den Korrosionsschutz überhaupt noch die erforderliche spezifische Oberflächenkonzentration an VCI besitzen.

[0007] Zur Beseitigung dieses Nachteils wird in der US-PS 5958115 ein korrosionsinhibierendes Kompositmaterial beschrieben, das aus einer Mischung eines Metalloxidsols, den sublimationsfähigen Korrosionsinhibitoren und weiteren Additiven besteht und auf dem Trägermaterial einen festhaftenden, hinreichend porösen Gelfilm der verwendeten Metalloxide und Additive bildet, aus dem die Korrosionsinhibitoren (VCI) mit einer gleichmäßigen, langandauernden Emissionsrate abgegeben werden.

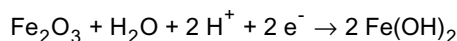
[0008] Nach ISO-Definition ist ein Korrosionsinhibitor eine "chemische Substanz, die bei Gegenwart mit einer geeigneten Konzentration in einem korrodierenden System die Korrosionsrate verringert, ohne die Konzentration von irgendeinem anderen korrodierenden Mittel entscheidend zu verändern. Die Verwendung des Begriffs Inhibitor soll durch die Art des Metalls und die Umgebung, in der er effektiv ist, näher bestimmt werden". ("chemical substance which decreases the corrosion rate when present in the corrosion system at a suitable concentration without significantly changing the concentration of any other corrosive agent; the use of the term inhibitor should be qualified by the nature of the metal and the environment in which it is effective" (cf. Corrosion of metals and alloys - Terms and definitions; ISO 8044 - 1986).

[0009] Hauptprinzip der Anwendung von VCI ist die Aufrechterhaltung, bzw. Verstärkung der inhärenten, meistens nur begrenzt schützenden Primäroxidschicht, die sich auf jedem Metall durch Berührung mit der Atmosphäre sehr schnell bildet, aber rein visuell ohne optische Hilfsmittel nicht wahrnehmbar ist (K. Barton, loc.cit.; E. Kunze (Hrsg.), Korrosion und Korrosionsschutz, Band 3, Wiley-VCH, Berlin, Weinheim, New York 2001, S. 1680 ff.).

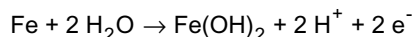
[0010] Hinsichtlich der Art und Eigenschaften der genannten Primäroxidschicht können die bekannten Gebrauchsmetalle und ihre Legierungen in zwei Kategorien eingeteilt werden, die passivierbaren, wo für die Aufrechterhaltung oder Neubildung der schützenden Primäroxidschicht ein hinreichend starkes Oxidationsmittel benötigt wird und jene, als nichtpassivierbar bezeichneten Metalle, wo die Passivoxidschicht gerade durch die Einwirkung von starken Oxidationsmitteln solche chemischen und/oder strukturellen Veränderungen erfährt, dass die Haftung auf dem Substrat

und damit auch die Korrosionsschutzwirkung verloren geht.

[0011] Zur Verdeutlichung dieses Unterschiedes, der zwischen den beiden Kategorien an Gebrauchsmetallen besteht, dienen die folgenden Beispiele. Bei den zur Kategorie der passivierbaren Metalle gehörenden Eisenwerkstoffen besteht die Primäroxidschicht z.B. hauptsächlich aus Fe(III)-Oxiden. Tritt eine Befeuchtung der Metalloberfläche ein, wie das z.B. schon bei Ausbildung eines kondensierten Wasserfilms in wasserdampfgesättigten Räumen infolge Temperaturerniedrigung der Fall ist, ohne dass gleichzeitig ein hinreichend starkes Oxidationsmittel einwirkt, dann beginnt die Korrosion des Metalls, indem sich diese Oxide in Fe(II)-Verbindungen umwandeln, z.B.:

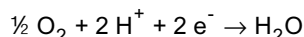
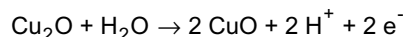


und für den anodischen Schritt der Korrosion des Substratmetalls:

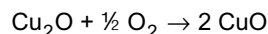


kathodisch fungieren.

[0012] Zu den Metallen, die in die Kategorie der nichtpassivierbaren Metalle eingeordnet werden müssen, gehört z. B. das Kupfer, dessen Primäroxidschicht gegen weitere Oxidation empfindlich ist. Seine Primäroxidschicht besteht bekanntlich hauptsächlich aus dem Oxid Cu_2O und ist nur in wässrigen Medien, die kein starkes Oxidationsmittel gelöst enthalten, unabhängig vom pH-Wert, beständig. Unter Einwirkung des Sauerstoffs in Feuchtluft entsteht dagegen relativ schnell das Oxid CuO , wahrnehmbar als schwarze Ablagerung, die auf Grund ihrer Kristallgitterabmessungen nicht mit dem Metallsubstrat verwachsen kann (keine Epitaxie) und daher nicht vor Korrosion schützt. Für die Startreaktionen der atmosphärischen Korrosion des Kupfers lässt sich folglich formulieren:

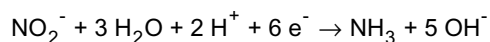
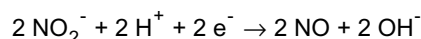


und als den Passivzustand aufhebende Bruttoreaktion:



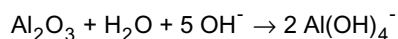
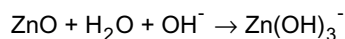
[0013] Die meisten der üblichen Gebrauchsmetalle gelten bei Kontakt mit wässrigen Medien als passivierbar. So liegt der Fall bei Nickel ähnlich wie bei Eisen, denn seine Primäroxidschicht enthält Ni_2O_3 . Bei Chrom wird der Passivzustand indessen durch Cr_2O_3 / CrOOH , bei Zinn durch SnO / SnO_2 , bei Zink durch ZnO und bei Aluminium durch Al_2O_3 / AlOOH verursacht. Diese Passivoxidschichten werden in neutralen wässrigen Medien gewöhnlich aufrecht erhalten, bzw. bei lokalem mechanischen Abtrag (Abrasion, Erosion) spontan wieder nachgebildet, wenn die Einwirkung eines hinreichend starken Oxidationsmittels gewährleistet ist (E. Kunze, loc.cit.).

[0014] Als solche passivierenden Oxidationsmittel haben sich die Nitrite als Salze der Salpetrigen Säure bereits vielfältig bewährt. Sie finden daher auch schon lange Anwendung als Dampfphaseninhibitoren. Namentlich das relativ leichtflüchtige Dicyclohexylammoniumnitrit wird schon mehr als 50 Jahre als Dampfphaseninhibitor angewandt (vgl. Uhlig, Barton, Rozenfeld, Kunze, loc. cit.) und ist als Bestandteil von VCI-Kompositionen in zahlreichen Patentschriften genannt (z.B.: US-PS 2.419.327, US-PS 2.432.839, US-PS 2.432.840, US-PS 4.290.912, US-PS 4.973.448, JP 02085380, JP 62109987, JP 63210285 A, DE-PS 4040586). Die Wirkung des Nitritions als Oxidationsmittel ist mit seiner elektrochemischen Reduktion verbunden, wofür z. B. folgende Reaktionen formuliert werden können:



[0015] Da diese Reaktionen zur Bildung von Hydroxylionen, OH^- , führen, verlaufen sie in wässrigen Medien um so weniger intensiv, je höher bereits der pH-Wert dieses Mediums ist.

[0016] Unter diesem Aspekt ist es unvorteilhaft, dass das Dicyclohexylamin, bzw. das durch Dissoziation des Dicyclohexylammoniumnitrits entstehende Dicyclohexylammoniumion in Wasser bei Raumtemperatur Werte um pH $\approx$ 9 einstellt. Das ist zudem nicht nur für die Entfaltung der Passivatorwirkung des Nitrits hinderlich, sondern gefährdet auch die Stabilität der Passivoxidschicht von Zink- und Aluminiumwerkstoffen. Bekanntlich sind die Oxide dieser Metalle nur im Neutralbereich beständig und erleiden bei pH > 8 zunehmende Auflösung unter Zinkat- oder Aluminatbildung:



[0017] In der Bestrebung, VCI-Verpackungsmittel zu schaffen, die nicht nur für Eisenmetalle, sondern mindestens auch für verzinkte Stähle und Aluminiumwerkstoffe anwendbar sind, wurde versucht, VCI-Kombinationen zu formulieren, die nicht nur A-minnitrite, sondern auch Komponenten enthalten, die in kondensierten Wasserfilmen auf Metalloberflächen pH-regulierend eingreifen, so dass es nicht zur beschriebenen Auflösung der Passivoxidschichten kommt.

[0018] Unter diesem Aspekt wurde vorgeschlagen, Nitrit-Amin-Mischungen mit weiteren sublimationsfähigen Stoffen, wie etwa den Salzen mittelstarker bis schwacher, gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren zu kombinieren, vgl. z.B. US 2.419.327, US 2.432.839, 2.432.840, DE 814.725. Man erreicht dadurch zwar einen verbesserten Schutz der üblichen Al- und Zn-Werkstoffe, wenn diese mit einem wässrigen Medium oder Kondenswasserfilm in Kontakt sind, sofern die Passivoxidschicht nicht mechanisch verletzt oder durch Einwirkung von Komplexbildnern aufgelöst wird, doch werden durch diese Spezies die Passivatoreigenschaften des Nitrits gleichzeitig gemindert. Die betreffenden Carboxylate bauen bekanntlich in wässrigen Medien oder Kondenswasserfilmen auf Metalloberflächen mit oder ohne gleichzeitige Anwesenheit eines Amins in Abhängigkeit von dem jeweils vorliegenden Carbonsäure/Salz-System pH-Puffersysteme höherer Pufferkapazität auf und behindern somit die Reduzierbarkeit von Oxidationsmitteln, was aus den oben aufgeführten Reduktionsreaktionen für Nitrit prinzipiell deutlich wird. Diese für den Passivierungseffekt notwendigen Reaktionen verlaufen bekanntlich von links nach rechts nur freiwillig, wenn das betreffende Reaktionsmedium nicht schon über eine hohe Konzentration an OH⁻-Ionen verfügt oder die entstehenden OH⁻-Ionen regelmäßig aus dem Medium ausgetragen werden oder die Konzentration des Oxidationsmittels im Medium vergleichsweise viel höher als die entstehenden OH⁻-Ionen eingestellt bleibt, etwa indem umgesetzte Anteile des Oxidationsmittels aus einem Depot kontinuierlich nachgeliefert werden.

[0019] Alle herkömmlichen Anwendungen von VCI-Kombinationen, die neben einem Oxidationsmittel wie Nitrit, Chromat oder einer organischen Nitroverbindung auch ein Amin oder Amincarboxylat enthalten, können folglich bei der praktischen Umsetzung nur erfolgreich sein, wenn das passivierend wirkende Oxidationsmittel in überhöhten Konzentrationen zur Anwendung gelangt. Dieser Umstand wird jedoch aus den entsprechenden Patentschriften nicht immer ohne weiteres erkennbar, da die Konzentrationsbereiche, in denen die erfindungsgemäßen VCI-Kombinationen einsetzbar sind, gewöhnlich sehr großzügig angegeben werden. Derartige oxidationsmittelhaltige VCI-Kombinationen sind z.B. beschrieben in der US-PS 600.328, wo empfohlen wird, möglichst viel eines organischen Nitritsalzes zur Anwendung zu bringen, bzw. in der DE-PS 814 725, in der Nitritsalze organischer Stickstoff-haltiger Basen (z. B.: Carboxylate, Piperidine, Oxazine oder Morpholine) vorgeschlagen werden unter der Bedingung, dass mindestens 0,5 bis 20 g des Nitrits / m² Verpackungsmaterial aufzutragen sind und zuverlässiger Schutz erst gegeben ist, wenn davon mindestens 35 bis 600 g / m³ Innenraum der Verpackung emittiert wurden.

[0020] Da heute die praktische Anwendung der bezeichneten Oxidationsmittel infolge ihrer bekannt gewordenen, mehr oder weniger schädigenden Wirkung auf Mensch und Umwelt reglementiert wird und es hinsichtlich der Konzentration in Zubereitungen sowie der maximal zulässigen Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) Grenzwerte gibt (vgl. z. B. Einstufung von Stoffen und Zubereitungen gemäß EG-Richtlinie 67/548/EWG einschließlich jährlicher Anpassung), sind die genannten VCI-Kombinationen mit überhöhten Passivatoranteilen nicht mehr einsetzbar.

[0021] Als Ersatz dafür wurde beispielsweise in den US-PS 5,209,869, US-PS-5.332.525 und dem EP 0662 527 A1 vorgeschlagen, die aus Nitriten und Amincarboxylaten mit oder ohne Molybdat bestehenden VCI-Mischungen noch mit einem Trockenmittel, wie Kieselgel zu kombinieren, damit die Ausbildung eines kondensierten Wasserfilms auf der zu schützenden Metalloberfläche und der damit verbundene, nachteilige pH-Effekt möglichst lange hinausgezögert werden. Allerdings hat dieser Vorschlag den entscheidenden Nachteil, dass das auf oder in dem Verpackungsmittel fixierte VCI-System infolge des vorhandenen Trockenmittels zur starken Wasseraufnahme aus der Umgebung neigt, was wiederum zu einer Beeinträchtigung der Emissionsrate der VCI-Komponenten und damit zu einer Minderung des VCI-Korrosionsschutzeffektes führt.

[0022] Andererseits hat sich in den letzten Jahren mit der zunehmenden Globalisierung und Verflechtung der Wirtschaftsgebiete unserer Erde der Bedarf an zuverlässig funktionierenden VCI-Systemen und VCI-Verpackungsmitteln stark erhöht, ist doch die Anwendung von VCI bei Lagerungs- und Transportprozessen wesentlich umweltfreundlicher

und kostengünstiger als die bislang üblichen Verfahren des temporären Korrosionsschutzes, die im Auftrag von Ölen, Fetten und Wachsen bestehen und wo zum Zeitpunkt der Entfernung dieser Mittel von den Metallteilen große Mengen schwierig zu entsorgender organischer Lösungen anfallen.

[0023] Die meisten der bisher bekannten VCI-Systeme, die gleichzeitig ein Nitrit und ein Amin enthalten, können die geforderte Zuverlässigkeit schon aus den bereits erwähnten Gründen nicht erbringen. Als weiterer Unsicherheitsfaktor hat sich inzwischen erwiesen, dass vor allem die als VCI-Komponenten eingeführten sekundären Amine und cyclischen Stickstoff-haltigen Verbindungen, wie z.B. Morpholin und Piperidin, leicht zu N-Nitrosoverbindungen umgewandelt werden. Diese N-Nitrosamine agieren gewöhnlich als schwache Oxidationsmittel und fördern die Korrosion der Metalle. Wesentlich nachteiliger ist jedoch ihre kanzerogene Wirkung, die der großtechnischen Nutzung dieser VCI-Systeme im Wege steht.

[0024] Zunächst versuchte man diesen Nachteil durch Substitution des Nitrits zu beheben, da zu vermuten war, dass die Nitrosierung der Amine nur durch die gleichzeitige Anwesenheit von Nitrit verursacht wird. In der US-PS 4051066 wird daher anstelle des Nitrits m-Nitro- und Dinitrobenzoat eingesetzt, die DD-PS 268 978 und DD-PS 295 668 schlagen dagegen die Anwendung von Dicyclohexylamin-o-Nitrophenolat und Dicyclohexylamin-m-Nitrobenzoat vor. Die US-PS 1224500 verallgemeinert schließlich auf die Anwendung flüchtiger aliphatischer und aromatischer Nitroverbindungen zusammen mit heterocyclischen Aminen und erwähnt 2-Nitropropan, Nitrobenzol und Dinitrobenzol konkret. Zum einen erwiesen sich jedoch die Passivatoreigenschaften dieser alternativen Oxidationsmittel im Vergleich zum Nitrit als wesentlich schwächer und zum anderen wurde der beabsichtigte Effekt, bei den gleichsam verwendeten Aminen die N-Nitrosaminbildung zu vermeiden, nicht erreicht. Inzwischen ist bekannt, dass gerade solche bewährten VCI-Komponenten, wie das Morpholin und das Dicyclohexylamin schon durch die normalen Bestandteile der Luft nitrosiert werden, insbesondere bei Kontakt mit Metallen und bei höheren Temperaturen. Das verbietet praktisch ihre Einarbeitung in Kunststoffe, denn diese Schmelz-, Spritz- oder Blasextrusion findet bekanntlich bei Temperaturen um 200 °C in metallischen Anlagen statt.

[0025] Um gerade die Nachfrage nach mit VCI ausgerüsteten Folien und Hartkunststoffen für die Bewältigung von Überseetransporten zu befriedigen, wurde die Anwendung aminfreier, nitrithaltiger VCI-Systeme vorgeschlagen. So wird in der US-PS 3836077 die Kombination von Nitrit mit Borat und einem Phenol, das mit Styren mono-, di- oder trisubstituiert ist, genannt. Der Zweck des Einsatzes solcher aromatisch substituierten Phenole wurde in dieser PS nicht begründet. Vermutet werden kann jedoch, dass sie als Antioxidantien lediglich die Stabilität der Polyolefinfolien gegen die oxidative Wirkung des in größeren Anteilen enthaltenen Nitrits absichern sollten. Aus Folien, die aus Polyethylen und diesen Stoffkombinationen hergestellt wurden, sublimieren lediglich geringe Anteile Nitrit, solange auf die zusätzliche Einarbeitung des in der genannten PS ebenfalls beanspruchten Phenyl-beta-naphthylamins verzichtet wird. Durch die Anwesenheit dieses Amins konnte die Emissionsrate des Nitrits verbessert werden, womit das Ziel aminfrei zu bleiben, jedoch aufgegeben wurde. Mit diesem Amin gelang es im übrigen nicht, eine Sublimation von Borat und den aromatisch substituierten Phenolen zu erreichen.

[0026] Die US-PS 4 290 912 hebt dagegen für die Herstellung von VCI-Folien auf die Anwendung von anorganischen Nitriten in Kombination mit einem dreifach substituierten Phenol und Silicagel ab, doch belegen die Ausführungsbeispiele, dass im Falle der Phenole nur aliphatisch substituierte und vor allem das 2,6-Di tert.butyl-4-methyl-phenol (butyliertes Hydroxytoluen, BHT) gemeint sind. Da diese substituierten Phenole schon bei Normaltemperatur zur Sublimation neigen, konnte mit dieser Kombination auch für Natrium- oder Kaliumnitrit ohne Mitwirkung eines flüchtigen Amins eine verbesserte Sublimationsrate erreicht werden, doch kann das auf der Metalloberfläche eintreffende Nitrit ohne Mitwirkung weiterer Komponenten keinen zuverlässigen VCI-Korrosionsschutz realisieren. Es bedarf bei passivierenden Metallen bekanntlich der Mitwirkung von Komponenten, die den pH-Wert in kondensierten Wasserfilmen in einen für die Passivierung günstigen Bereich einstellen und die ausgebildete Passivoxidschicht durch Adsorption gegen Auflösung stabilisieren (vgl. z.B. E. Kunze, loc.cit.). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von nichtpassivierenden Metallen, wie z.B. den Kupferwerkstoffen hätte die alleinige Einwirkung eines Nitrits zudem verstärkte Korrosion zur Folge.

[0027] Namentlich zum Schutz von Kupfer und Kupferlegierungen vor atmosphärischer Korrosion ist seit langem Benzotriazol im Einsatz (vgl. z.B. Barton, Mercer, loc. cit.). Da jedoch die Sublimationstendenz dieser Verbindung relativ gering ist, wird in der DE-PS 1182503 und der US-PS 3.295.917 vorgeschlagen, das Depot dieses VCI zunächst auf eine höhere Temperatur (bis ca. 85 °C) einzustellen und gleichzeitig die Metallgegenstände, auf denen die Kondensation erfolgen soll, zu kühlen. In den US-PS 2.941.953 und 3.887.481 ist dagegen das Imprägnieren von Papier mit Benzotriazol und/oder Tolyltriazol beschrieben. Es kommen organische Lösungsmittel, wie das Tetrachlorethylen zum Einsatz und es wird vorgeschrieben, die zu schützenden Metallteile möglichst eng und dicht mit dem so imprägnierten VCI-Verpackungsmittel zu umhüllen, um den Abstand zwischen VCI-Depot und zu schützender Metalloberfläche möglichst gering zu halten. Diese Technologie hat jedoch den bereits genannten Nachteil, dass der Wirkstoff in Form feinsten Pulverpartikel auf dem Papier nur geringfügig haftet und leicht abrieseln kann, so dass die Korrosionsschutzeigenschaften dieser Verpackungsmittel nicht zuverlässig zu gestalten sind.

[0028] Die Sublimationstendenz des Benzo- und Tolyltriazols aus VCI-Depots nimmt ähnlich der anorganischen Nitrite und Nitrate ebenfalls zu, wenn gleichzeitig noch weitere sublimationsfähige Feststoffe in Pulverform eingearbeitet

werden. Hierzu nennen EP 0662527 Gemische von Benzotriazol mit Cyclohexylaminbenzoat und Ethylaminbenzoat oder mit wasserfreiem Natriummolybdat und Dicyclohexylaminnitrit, US-PS 4.051.066 und UD-PS 4.275.835 Gemische von Benzotriazol mit Ammonium- und Aminmolybdaten, Aminbenzoaten und -nitraten, US-PS 4.973.448 Gemische von Benzotriazol mit organischen Carbonaten, Phosphaten und Aminen, JP 62063686 und JP 63210285 A schließlich Gemische von Benzotriazol mit Alkali- und Aminsäuren.

[0029] Kombinationen des Benzo-, Toly- oder Methylbenzotriazols mit anderen Stickstoff-organischen flüchtigen Feststoffen sind z.B. in JP 62109987, JP 61015988, DD-PS 268978 und DD-PS 298662 beschrieben. Nachteilig ist, dass alle ammoniumionen- und aminhaltigen Komponenten wegen ihrer mehr oder weniger ausgeprägten Tendenz zur Komplexbildung mit Metallionen die Schutzwirkung der Triazole vor allem gegenüber Buntmetallen wieder herabsetzen. Außerdem sind die bezeichneten Amine und Ammoniumverbindungen stark hydrophil. VCI-Depots, die derartige Stoffe enthalten, neigen, wie oben bereits erwähnt, zur verstärkten Wasseraufnahme. Infolge ihrer Hydrolyse kommt es anschließend gewöhnlich zu einer stärkeren Senkung ihrer Sublimationstendenz, was zwangsläufig eine Minderung des Korrosionsschutzeffektes zur Folge hat.

[0030] Zur Nutzung der Vorteile des Einsatzes von VCI und des Inhibitoreffektes der Triazolstruktur wird in der JP-PS 03079781 vorgeschlagen, anstelle der Stoffkombinationen Triazol/Amin lediglich Alkylaminotriazole zu verwenden. In der Tat haben die explizit aufgeführten Stoffe 3-Amino-1.2.4-Triazol und 3-Amino-5-Methyl-1.2.4-Triazol eine höhere Verflüchtigungsrate, allerdings vor allem gegenüber Kupfer keinen so deutlichen Korrosionsschutzeffekt, wie das Benzo- und Tolyltriazol.

[0031] Sind nun für moderne Verpackungs-, Lagerungs- und Transporttechnologien mit VCI-Komponenten ausgestattete Hartkunststoffe und Kunststoff-Folien bereitzustellen und dabei solche VCI-Additive zu verwenden, die den VCI-Korrosionsschutz für eine möglichst breite Palette von Gebrauchsmetallen gewährleisten können, dann sind für deren Herstellung im wesentlichen folgende Probleme zu bewältigen:

- erstens ist die hohe Flüchtigkeit der VPI bei Temperaturen, bei denen der Extrusionsprozeß vorgenommen wird, einzukalkulieren, denn diese kann zu einem intensiven Übergang der Inhibitoren in den gasförmigen Zustand und damit zu bedeutenden Verlusten dieser Stoffe sowie zum Ausschäumen der Folie, zur Verletzung ihrer Geschlossenheit und damit zur unkontrollierten Verminderung ihrer Festigkeits- und Schutzeigenschaften führen;
- zweitens ist zu berücksichtigen, dass es im Verlauf der Verarbeitung der Mischungen während des Extrusionsprozesses zur thermischen Zersetzung der Korrosionsinhibitoren und zu chemischen Reaktionen der Komponenten untereinander bzw. mit der Polymermatrix kommen kann. Daraus resultiert insgesamt der entscheidende Nachteil, dass eine Vielzahl bisher üblicher VPI auf diese Weise nicht mehr applizierbar sind und durch neuartige Wirkstoffe substituiert werden müssen.

[0032] Die Aufgabe der Erfindung ist es, gegenüber den oben aufgeführten Nachteilen herkömmlicher Korrosionsinhibitoren verbesserte sublimationsfähige, korrosionsinhibierende Stoffe und Stoffkombinationen anzugeben, die insbesondere unter den praktisch interessierenden klimatischen Verhältnissen innerhalb von technischen Verpackungen und analogen geschlossenen Räumen mit hinreichender Geschwindigkeit aus einem entsprechenden Depot sublimieren und nach Adsorption und/oder Kondensation auf der Oberfläche von in diesem Raum befindlichen Metallen dort für Bedingungen sorgen, unter denen die üblichen Gebrauchsmetalle zuverlässig vor atmosphärischer Korrosion geschützt werden. Die Aufgabe der Erfindung ist es ferner, Verfahren zur Herstellung bzw. Verarbeitung solcher Stoffe und Stoffkombinationen für die Herstellung verbesserter VCI-Verpackungsmittel anzugeben.

[0033] Diese Aufgaben werden mit Stoffkombinationen und Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 bzw. 15 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Verwendungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0034] Die Grundidee der Erfindung besteht in der Bereitstellung von sublimationsfähigen Stoffkombinationen, die die folgenden Komponenten enthalten:

- (1) anorganisches Salz der Salpetrigen Säure,
- (2) wasserunlösliches, mehrfach substituiertes Phenol,
- (3) aliphatischer Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure, und
- (4) Tocopherol (2,5,7,8-Tetramethyl-2-(4',8',12'-trimethyltridecyl) Chroman-6-ol).

[0035] In Abstimmung mit den Komponenten (1) bis (4) kann ggf. ferner als Komponente (5) ein bicyclisches Terpen oder aliphatisch substituiertes Naphthalin zugesetzt sein, was dazu beiträgt, dass die aus Vertretern der Komponenten (1) bis (4) bestehenden Stoffkombinationen auch bei relativ niedrigen Temperaturen und in Luft mit dauerhaft hohen Werten der relativen Luftfeuchtigkeit stets eine ausreichend hohe Emissionsrate resultiert und damit die Zuverlässigkeit des VCI-Korrosionsschutzes weiter verbessert wird.

[0036] Erfindungsgemäß werden diese Stoffkombinationen direkt in Form entsprechender pulverförmiger Gemische zum Einsatz gebracht oder nach an sich bekannten Methoden im Rahmen der Herstellung von VCI-Verpackungsmitteln

eingearbeitet, so dass diese Verpackungsmittel als VCI-Depot fungieren und die Korrosionsschutzeigenschaften der erfindungsgemäßen Stoffkombinationen besonders vorteilhaft zur Entfaltung kommen können.

[0037] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der genannten Stoffkombinationen als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren in Verpackungen oder bei der Lagerung in geschlossenen Räumen zum Schutz von üblichen Gebrauchsmetallen, wie z. B. Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen gegen atmosphärische Korrosion. Die erfindungsgemäßen Stoffkombinationen werden vor allem verwendet, um die breite Palette der üblichen Gebrauchsmetalle und ihrer Legierungen in Verpackungen und während der Lagerung in analogen geschlossenen Räumen vor atmosphärischer Korrosion zu schützen.

[0038] Gegenstand der Erfindung ist auch ein korrosionsinhibierendes Material, enthaltend eine Komponente, die ein anorganisches Salz der salpetrigen Säure ist und infolge seiner Oxidationskraft auf passivierbaren Metallen die spontane Bildung einer Passivoxidschicht veranlasst, eine weitere Komponente, die ein mehrfach substituiertes Phenol ist und infolge ihrer Eigenschaften, in Wasser nicht löslich, aber an mit einem Passivoxid bedeckten Metalloberflächen gut adsorbierbar zu sein, zur Stabilisierung solcher Metalloberflächen vor Korrosion beiträgt, eine Komponente, die ein aliphatischer Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure ist und überraschenderweise sowohl die Wirkung von Nitriten als Passivator unterstützt als auch zur adsorptiven Stabilisierung von Passivoxidschichten beiträgt, eine Komponente, die ein Tocopherol (2,5,7,8-Tetramethyl-2-(4',8',12'-trimethyltridecyl) Chroman-6-ol) ist und wegen ihrer Eigenschaft, als Antioxidans zu fungieren, überraschenderweise den Angriff des Luftsauerstoffs oder der nitritischen Komponente (1) bei nichtpassivierbaren Metallen inhibiert und darüber hinaus chemische Reaktionen zwischen den übrigen Komponenten der erfindungsgemäßen Stoffkombinationen komplett unterbindet, so dass deren Langzeitstabilität gewährleistet ist, sowie schließlich als weitere Komponente ein bicyclisches Terpen oder aliphatisch substituiertes Naphthalin, die wegen ihres relativ hohen Sublimationsdruckes und ihrer Wasserdampfflüchtigkeit auch bei niedrigeren Temperaturen und in Feuchtluft mit hohen Werten der relativen Luftfeuchtigkeit als Trägersubstanz für den Transport der Wirkstoffe (1) bis (4) über den Gasraum zur zu schützenden Metalloberfläche fungiert, ohne an derselben negativen, korrosionsfördernden Einfluss zu nehmen, sondern dafür sorgt, dass sich die Korrosionsschutzwirkung der erfindungsgemäßen Stoffkombinationen voll entfalten kann. Zusätzlich kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens einen inerten Füllstoff enthalten.

[0039] Die erfindungsgemäß vorgesehenen Komponenten sind vorteilhafterweise ausschließlich Substanzen, die sich nach an sich bekannten Methoden leicht und gefahrlos verarbeiten lassen und in den anzuwendenden Mengenanteilen als nichttoxisch und die Umwelt nicht gefährdend einzustufen sind. Sie eignen sich darum besonders zur Herstellung von korrosionsschützenden Verpackungsmitteln, die in großem Umfang kostengünstig und ohne Gefährdungspotential anwendbar sind.

[0040] Für die Einbringung der erfindungsgemäßen Stoffkombinationen in VCI-Depots oder in als solche fungierende Verpackungsmittel ist es zweckmäßig, die einzelnen Stoffe im wasserfreien Zustand nach an sich bekannten Methoden möglichst intensiv untereinander zu vermischen.

[0041] Die erfindungsgemäßen Stoffkombinationen werden vorzugsweise innerhalb folgender Masseverhältnisse formuliert:

Komponente (1)	0,1 bis 40 %
Komponente (2)	0,5 bis 40 %
Komponente (3)	0,5 bis 40 %
Komponente (4)	0,5 bis 40 %

oder bei Einsatz aller fünf Komponenten

Komponente (1)	0,1 bis 40 %
Komponente (2)	0,5 bis 30 %
Komponente (3)	0,5 bis 20 %
Komponente (4)	0,5 bis 20 %
Komponente (5)	0,1 bis 10 %.

[0042] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Wie daraus auch hervorgeht, richten sich Art, Mengenanteil der einzelnen Komponenten im erfindungsgemäßen Gemisch und Mengenanteil Gemisch im jeweiligen VCI-Depot sowohl nach dem zu schützenden Metall als auch nach den Herstellungsbedingungen des betreffenden VCI-Verpackungsmittels.

Beispiel 1:

[0043] Aus den wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Stoffkombination bereitet:

30,0 Masse-%	Natriumnitrit
9,0 Masse-%	2.6-Di-tert.butyl-4-methoxy-phenol
11,7 Masse-%	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol
16,7 Masse-%	2.4 Dihydroxybenzoesäuremethylester
11,7 Masse-%	d-Tocopherol
7,4 Masse-%	(1S)-(-)-Borneol:(endo-(1S)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1] heptan-2-ol)
13,5 Masse-%	inertes Füllstoff (Kieselgel)

[0044] Jeweils 5 g dieses Gemisches wurden auf dem Boden eines 25 ml Becherglases breit verteilt und dieses in ein Weckglas (Inhalt 1 l) gestellt. Neben dem Becherglas wurde ein zweites mit 10 ml VE-Wasser (voll entsalztes Wasser) positioniert. Dann wurde ein Prüfkörpergestell eingebracht, an dem jeweils 4 Stück gereinigte Standardprüf-
 ringe unter 45° Neigung zur Waagrechten aufgehängt waren. Diese bestanden bei jedem Ansatz aus den Werkstoffen niedriglegierter Stahl 100Cr6, Gusseisen GGL25, AlMg1SiCu und Cu-SF, frei von Anlauffilmen und Ablagerungen.

[0045] Bei den beiden erstgenannten Prüfkörpern lässt sich einsetzende Rostbildung visuell leicht feststellen. Schwieriger zu identifizieren ist dagegen die Anfangsphase der Korrosion bei den beiden letztgenannten Buntmetall-
 prüfkörpern.

[0046] Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde von diesen Prüfringen vor Versuchsbeginn der Oberflächenzustand durch Messung des Glanzverhaltens an ausgewählten Stellen beurteilt. Das dazu verwendete Meßsystem "GLOSScomp" (OPTRONIK, Berlin) registriert die aus den Anteilen direkter und diffuser Reflexion zusammengesetzte Reflexionskurve, deren Peakhöhe P/dB für die jeweilige Beschaffenheit der Metalloberfläche hinreichend repräsentant ist.

[0047] Ein durch erste Anlauffilme bzw. andere Korrosionserscheinungen bedingter Glanzverlust macht sich bei Al- und Cu-Basiswerkstoffen im Vergleich zu dem fixierten Ausgangszustand gewöhnlich in geringeren Werten von P bemerkbar. Um anzuzeigen, dass solche Veränderungen stattgefunden haben, die das Auge rein visuell ohne optische Hilfsmittel nur schwerlich wahrnimmt, ist es ausreichend, $\Delta P/\%$ zu ermitteln.

[0048] Die Weckgläser mit den Metallproben, dem VE-Wasser und der erfindungsgemäßen Stoffkombination wurden dicht verschlossen, wozu jeweils ein Deckel mit Dichtring sowie ein Spannbügel benutzt wurden. Nach 16 h Wartezeit bei Raumtemperatur konnte die sog. Aufbauphase der VCI-Komponenten innerhalb des Gefäßes als abgeschlossen betrachtet werden. Die einzelnen Weckgläser wurden dann für 16 h in Wärmeschränke bei 40 °C exponiert, anschließend wieder 8 h bei Raumtemperatur. Diese zyklische Belastung (1 Zyklus = 24 h) wurde so lange wiederholt, bis an den Prüfkörpern durch die Glaswandung hindurch visuelle Veränderungen festzustellen waren oder eine Maximalbe-
 lastung von 42 Zyklen abgewartet.

[0049] Nach Versuchsende wurden für die einzelnen Al- und Cu-Ringe die Werte $\Delta P/\%$ registriert. Die Stahl- und Gußeisen-Prüfkörper wurden lediglich visuell beurteilt.

[0050] In Referenz zu der erfindungsgemäßen Stoffmischung wurden 5 g - Portionen eines handelsüblichen VCI-Pulvers in gleicher Weise geprüft. Dieses Referenz-VCI-Pulver (R1) bestand aus

54,0 Masse-%	Monoethanolaminbenzoat
23,0 Masse-%	1H-Benzotriazol
23,0 Masse-%	Füllstoff (Kieselgel)

Ergebnis der Prüfung:

[0051] Die aus den Eisenwerkstoffen bestehenden Prüfkörper, die zusammen mit der erfindungsgemäßen Stoffmischung eingesetzt worden waren, hatten bei allen 4 Parallelansätzen nach 42 Zyklen ein unverändertes Aussehen. Gleiches betraf auch die Al- und Cu-Prüfkörper. Diese waren nach 42 Zyklen durch $0 \leq \Delta P/\% \leq +0,5$ ausgewiesen. Daraus folgt, dass ihr metallisch glänzendes Aussehen in der mit der erfindungsgemäßen Stoffkombination gesättigten Feuchtluft unverändert blieb.

[0052] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem zeigten die Prüfkörper aus GGL25 nach 8 bis 10 Zyklen erste punktförmige Roststellen, die sich bei Fortsetzung der Tests schnell vergrößerten. An den Stahlringen konnte nach 11 bis 12 Zyklen Kantenrost beobachtet werden.

[0053] Das Glanzverhalten der Al- und Cu-Prüfkörper wurde auch hier erst nach 42 Zyklen erneut vermessen. Dabei war stets eine Glanzverminderung festzustellen, die sich durch negative ΔP -Werte / % kennzeichnete, bei AlMg1SiCu

mit -2,1 als Mittelwert wesentlich deutlicher als bei Cu-SF mit -0,3.

[0054] Das Referenzsystem ist folglich lediglich zum VCI-Korrosionsschutz von Cu-Basiswerkstoffen geeignet. Aus dem beschriebenen Beispiel kommt im Vergleich dazu der VCI-Effekt der erfindungsgemäßen Stoffkombination gegenüber den üblichen Gebrauchsmetallen sehr vorteilhaft zur Geltung.

Beispiel 2

[0055] Aus den wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Stoffkombination bereitet:

20,0 Masse-%	Natriumnitrit
11,0 Masse-%	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol
11,5 Masse-%	2.4 Dihydroxybenzoesäuremethylester
12,7 Masse-%	Tocopherol (RRR- α -T.)
25,6 Masse-%	Natriumbenzoat
6,8 Masse-%	Benzoessäure
12,4 Masse-%	(+)-Borneol, (endo-(1R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol)

und davon eine 5%ige Lösung in Ethanol (90%)/Wasser hergestellt.

[0056] Ein wässrig-alkoholisches saures Sol, das gemäß der DE-OS 19708285 aus 50 ml Tetraethoxysilan, 200 ml Ethanol und 100 ml 0,01N Salzsäure durch 20-stündiges Rühren bei Raumtemperatur gewonnen worden war und danach 4,2% Feststoffgehalt in 70% Ethanol bei pH $\approx$ 4 hatte, wurde mit 50 ml der 5%igen Lösung der erfindungsgemäßen Stoffkombination gemischt und damit Papier (Kraftpapier 70 g/m²) mittels Naßwalzen beschichtet. Unmittelbar nach Trocknen des so hergestellten VPI-Papiers an Luft wurde es im Vergleich zu einem als Referenzsystem (R2) dienenden handelsüblichen Korrosionsschutzpapier auf seine korrosionsschützende Wirkung getestet. Das Referenzsystem (R2) enthielt nach chemischer Analyse die Wirkstoffe Dicyclohexylaminnitrit, Cyclohexylamincyprylat und Benzotriazol, wobei der Gesamtanteil etwa mit dem der erfindungsgemäßen Stoffkombination vergleichbar war.

[0057] Es kamen analog Beispiel 1 wieder Prüfkörper in Ringform (Standardprüfringe) aus niedriglegiertem Stahl 100Cr6, Gußeisen GG125, AlMg1SiCu und Cu-SF zur Anwendung und auch das Prüfritual war analog dem in Beispiel 1 beschriebenen. Der einzige Unterschied war nun, dass an Stelle der VCI-Pulvermischungen jetzt die einzelnen Weckgläser mit dem VCI-Papier ausgekleidet wurden, jeweils 1 kreisrunder Zuschnitt mit $\varnothing$ 8 cm am Boden, ein Mantel von 13 x 28 cm und ein abermals kreisrunder Zuschnitt mit $\varnothing$ 9 cm für den Deckel. Dann wurden das Prüfkörpergestell und das Becherglas mit dem VE-Wasser platziert, das Weckglas geschlossen und die Klimabelastung wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

[0058] Da jedoch nunmehr der Zustand der Prüflinge nicht durch die Glaswand beobachtet werden konnte, wurden die Ansätze zu diesem Zweck nach jedem 5. Zyklus während der Raumtemperatur-Phase kurzzeitig geöffnet. Waren visuell keine Veränderungen festzustellen, wurde die Klimabelastung in der beschriebenen Weise fortgesetzt.

Ergebnis der Prüfung:

[0059] Die aus den Eisenwerkstoffen bestehenden Prüfkörper, die zusammen mit der erfindungsgemäßen Stoffmischung eingesetzt worden waren, hatten wieder bei allen 3 Parallelansätzen nach 42 Zyklen ein unverändertes Aussehen.

Gleiches traf auch auf die Al- und Cu-Prüfkörper. Diese waren nach 42 Zyklen wieder durch $0 \leq \Delta P/\% \leq +0,5$ ausgewiesen. Daraus folgt, dass ihr metallisch glänzendes Aussehen in der mit der erfindungsgemäßen Stoffkombination gesättigten Feuchtluft unverändert geblieben war.

[0060] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem zeigten die Prüfkörper aus GGL25 nach 8 bis 10 Zyklen erste punktförmige Roststellen, die sich bei Fortsetzung der Tests schnell vergrößerten. An den Stahlringen konnte nach 11 bis 12 Zyklen Kantenrost beobachtet werden.

[0061] Das Glanzverhalten der Al- und Cu-Prüfkörper wurde erst nach 42 Zyklen erneut vermessen. Dabei war stets eine Glanzverminderung festzustellen, die sich durch negative ΔP -Werte / % kennzeichnete, bei AlMg1SiCu mit -3,5 als Mittelwert wieder wesentlich deutlicher als bei Cu-SF mit -0,5.

[0062] Das Referenzsystem ist folglich nur zum VCI-Korrosionsschutz von Cu-Basiswerkstoffen bedingt geeignet, während die erfindungsgemäße Stoffkombination, wie das Beispiel zeigt, gegenüber den üblichen Gebrauchsmetallen selbst unter den extremen Feuchtluftbedingungen zuverlässige VCI-Eigenschaften entfaltet.

Beispiel 3:

[0063] Aus den wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Stoffkombination bereitet:

22,4 Masse-%	Natriumnitrit
6,0 Masse-%	2,6-Di-tert.butyl-4-methoxy-phenol
14,7 Masse-% tyl-phenol	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6 di tert. bu-
15,7 Masse-%	2,4 Dihydroxybenzoesäureethylester
12,7 Masse-%	Tocopherol (RRR- α -T.)
12,4 Masse-%	2,6 Diisopropyl naphthalin
8,1 Masse-%	Calciumstearat
7,8 Masse-%	Calciumcarbonat (Slip)
2,2 Masse-%	Silicagel (antiblock)

35 Masse-% dieses Gemisches wurden mit 65 Masse-% eines üblichen LD-PE vermischt und zu einem VCI-Masterbatch verarbeitet. Dazu wurde ein Extruder Rheocord 90 (HAAKE) mit gegenläufiger Doppelschnecke verwendet. Mit der Schneckendrehzahl von 65 bis 80 U/min wurde bei Zylindertemperaturen um 150°C und einer Düsentemperatur von 158 °C extrudiert und durch Kaltabschlag granuliert. Dieses granulierten VCI-Masterbatch wurde durch Blasextrusion zu VCI-Folien weiterverarbeitet, wozu der Extruder mit Einfachschnecke und Ringdüse auszustatten war. Nach Durchmischen von 3 Masse-% des VCI-Masterbatchs mit 97 Masse-% eines üblichen LD-PE-Granulates wurde bei Zylindertemperaturen von 175°C und einer Düsenaustrittstemperatur von 180°C gearbeitet, wobei die Schneckendrehzahl zwischen 80 und 85 U/min variierte. Es wurde eine VCI-Folie mit einer mittleren Schichtdicke von 80 µm hergestellt (VCI(3)). Die so unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Stoffkombination hergestellte VCI-Folie VCI (3) wurde zu Beuteln verarbeitet (Zuschnitt und Verschweißen der überlagerten Seitennähte). Bleche der Werkstoffe Kohlenstoffstahl **C25**, kaltgewalzt, (90 x 50 x 1) mm³ (Q-Panel, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio 44145 USA), und feuerverzinkter Stahl (**ZnSt**) mit 18 µm Zn-Auflage (EKO Stahl GmbH, D-15872 Eisenhüttenstadt) wurden jeweils innerhalb von Distanzrahmen in $\perp$ -Anordnung positioniert und in einen vorgefertigten Beutel eingeschweißt.

[0064] Als Referenzsystem (R3) kam eine handelsübliche VCI-Folie zum Einsatz, die gemäß chemischer Analyse Dicyclohexylamininitrit, Natriummolybdat und Natriumbenzoat enthielt, in Summe etwa die doppelte Menge im Vergleich zu den VCI-Komponenten der erfindungsgemäßen Stoffkombination, und eine Schichtdicke von 110 µm hatte. Außerdem wurden artgleiche Verpackungen mit VCIfreier LDPE-Folie, 80 µm, zubereitet.

[0065] Alle angefertigten Modellverpackungen wurden noch ca. 17 h bei Raumtemperatur zwischengelagert, um in den Verpackungen die Einstellung einer an VCI-Komponenten gesättigten Atmosphäre (Aufbauphase!) zu gewährleisten. Dann erfolgte die Überführung in einen Klimaprüfschrank, Typ HC 4020 (VÖTSCH Industrietechnik GmbH, D-72304 Balingen), der auf das Feuchtluft-Temperatur-Wechselklima nach DIN EN 60068-2-30 eingestellt war. Dabei besteht ein 24-h-Zyklus aus folgenden Etappen: 6 h 25°C und (RH) = 98%, 3 h Aufheizphase von 25 auf 55 °C bei (RH) = 95%, 9 h 55°C bei (RH) = 93% und 6 h Abkühlphase von 55 auf 25 °C bei (RH) = 98% und 3 h 25°C und (RH) = 98%.

[0066] Die Oberfläche der Prüfbleche mit Folienumverpackung konnte nach jedem Zyklus durch das transparente Folienmaterial hindurch inspiziert werden

Sobald bei den Modellverpackungen sichtbare Korrosionserscheinungen auftraten, wurde für die betreffende Probe die Klimabelastung abgebrochen und die bis dahin vergangene Zyklenzahl registriert.

Ergebnis der Prüfung:

[0067]

Tabelle 1:

Ergebnisse der Feuchtluft- Temperatur-Wechselbeanspruchung von Modellverpackungen (Mittelwerte Zyklenzahl aus 3 Parallelproben)		
Verpackung	Zyklenzahl nach DIN EN 60068-2-30	Oberflächenzustand
C25 $\perp$ ZnSt / LDPE, 80 µm	5 7	am C25 erster Rost an Kanten; am ZnSt Weißrost punktuell im Kantenbereich beginnend

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Ergebnisse der Feuchtluft- Temperatur-Wechselbeanspruchung von Modellverpackungen (Mittelwerte Zyklenzahl aus 3 Parallelproben)		
Verpackung	Zyklenzahl nach DIN EN 60068-2-30	Oberflächenzustand
C25 $\perp$ 1 ZnSt / VCI(3), 80 μ m	nach 40 abgebrochen	ohne Korrosionserscheinungen an beiden Metallproben
C25 $\perp$ ZnSt / R3, 110 μ m	25	am C25 punktuell Rost;
	21	am ZnSt Weißrost an Kontaktstelle des C25 und an Schnittkanten

Dieses Beispiel dokumentiert die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Stoffkombination als hochleistungsfähiges VCI-Folien-Verpackungsmittel für den Überseetransport, dessen klimatische Bedingungen mit der ausgewählten Feuchtluft-Temperatur-Wechselbelastung bekanntlich zeitraffend nachgestellt werden.

Beispiel 4:

[0068] Aus den wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Stoffkombination bereitet:

10,0 Masse-%	Natriumnitrit
5,0 Masse-%	2.6-Di-tert.butyl-4-methyl-phenol
15,0 Masse-%	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4.6-di. tert butyl-phenol
16,0 Masse-%	2.4 Dihydroxybenzoesäuremethylester
11,6 Masse-%	d-Tocopherol
12,4 Masse-%	2.6 Diisopropyl naphthalin
11,7 Masse-%	1H-Benzotriazol
4,3 Masse-%	Calciumstearat
8,2 Masse-%	Zinkoxid (Füllstoff)
4,3 Masse-%	Calciumcarbonat (Slip)
1,5 Masse-%	Silicagel (antiblock)

35 Masse-% dieses Gemisches wurden wieder mit 65 Masse-% eines üblichen LD-PE vermischt und zu einem VCI-Masterbatch verarbeitet. Die Bedingungen einschließlich der anschließenden VCI-Folienherstellung entsprachen ebenfalls den in Beispiel 3 beschriebenen, so dass im Endeffekt wieder eine VCI-Folie mit einer mittleren Schichtdicke von 80 μ m resultierte (VCI(4)).

[0069] Die so unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Stoffkombination hergestellte VCI-Folie VCI(4) wurde teilweise zu Flächenzuschnitten bzw. zu Beuteln verarbeitet (Zuschnitt und Verschweißen der überlagerten Seitennähte) und diese für die Verpackung von elektronischen Leiterplatten eingesetzt. Dabei handelte es sich um Platinen der Abmessungen 50,8 x 50,8 mm, die im Stapel zu jeweils 5 Stück mit je einer Zwischenlage VCI-Folie in einen VCI-Beutel einzuschweißen waren. Jede Leiterplatte hatte ein Schichtsystem bestehend aus galvanisch Cu (25 μ m) / chemisch Ni (5 μ m) / Sud Au (0,3 μ m), dessen Bondfähigkeit nach Lagerungs- und Transportprozessen zu gewährleisten war.

[0070] Als Referenz-VCI-Verpackungsmittel kam eine handelsübliche VCI-Folie (R4) zur Anwendung, die als VCI-Komponenten Cyclohexylaminocaprylat und Benzotriazol emittierte und 100 μ m Schichtdicke besaß. Außerdem wurden Verpackungen der Leiterplattenstapel mit LDPE-Folie, 100 μ m, angefertigt.

[0071] Alle so vorbereiteten Modellverpackungen wurden mit dem bereits im Beispiel 3 genannten Klima nach DIN EN 60068-2-30 beaufschlagt und davon nach 20, 25, 30 und 35 Zyklen stets 3 gleichartige Verpackungen für Bondversuche aus dem Klimaschrank entnommen. Die Bondversuche nach 2 h Lagerung der vom Verpackungsmaterial befreiten Leiterplatten an trockener Luft bei Raumtemperatur wurden mit Hilfe eines manuellen Thermosonicbonders K&S 4124 (60 kHz) durchgeführt. Gebondet wurden mit Bonddraht Au Beta 25 um (Drahtreißlast > 8 cN) jeweils 170 Positionen je Leiterplatte im Abstand von 1,7 mm. Anschließend wurde mittels Mikrotester LC 02 von je 50 Bondverbindungen die Stabilität durch Ermittlung der Abreißkraft charakterisiert (Testmethode MIL-883 D).

[0072] Bondfähigkeit wurde als gegeben eingestuft, wenn die Mittelwerte der Abreißkraft bei > 10 cN lagen und der mikroskopisch festgestellte Riß an der Bondstelle eingetreten war.

Ergebnis der Prüfung:

[0073] Alle in die erfindungsgemäße Stoffkombination verpackten und auf die beschriebene Weise klimabeaufschlagten Leiterplatten konnten auch nach 35 Zyklen noch als bondfähig eingestuft werden. Bei den in VCI-freie LD-PE-Folie verpackten Leiterplatten war dagegen schon nach 20 Zyklen durchgängig keine Bondfähigkeit mehr gegeben.

[0074] Von den in die Referenz-VCI-Folie R4 verpackten Leiterplatten musste zunächst die Zwischenlagerzeit vom Auspacken bis zum Bondversuch von 2 auf mindestens 8 h ausgedehnt werden, um von den 20 und 25 Zyklen beaufschlagten Proben wenigstens noch 45 bzw. 37 % stabil bonden zu können. Alle Proben, die in VCI-Folie R4 mehr als 25 Zyklen beaufschlagt worden waren, mussten jedoch als nicht mehr bondfähig eingestuft werden.

[0075] Das Beispiel zeigt, dass die erfindungsgemäße Stoffkombination durch Ausbildung von Adsorptionsfilmen auf Metallen auch vor geringsten Oberflächenveränderungen schützt, die visuell noch nicht wahrnehmbar sind, aber schon die Gebrauchsfähigkeit dieser Metalle einschränken können. Mit der relativ schnellen Desorbierbarkeit dieser VCI-Filme wird die Anwendung der VCI-Methode auch in zukunftssträchtigen Bereichen wie der Mikroelektronik möglich, wo bisher handelsübliche VCI-Systeme, wie das hier geprüfte, erfolglos blieben, offensichtlich, weil sie anstelle von Adsorptionsfilmen dünne Konversionsschichten hinterlassen. Gerade aber für Bondprozesse ist die Sauberkeit der Metalloberflächen, frei von Adsorptionsfilmen und Konversionsschichten von fundamentaler Bedeutung, was durch bisher handelsübliche VCI-Systeme gerade nicht garantiert werden kann.

Patentansprüche

1. Korrosionsinhibierende Stoffkombination, die enthält:

- (1) anorganisches Salz der salpetrigen Säure,
- (2) wasserunlösliches, mehrfach substituiertes Phenol,
- (3) aliphatischer Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure, und
- (4) Tocopherol (2,5,7,8-Tetramethyl-2-(4',8',12'trimethyltridecyl) Chroman-6-ol).

2. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 1, die ferner (5) ein bicyclisches Terpen oder aliphatisch substituiertes Naphthalin als wasserdampfvlüchtige Komponente enthält.

3. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 1, bei der 0,1 bis 40 % Komponente (1), 0,5 bis 40 % Komponente (2), 0,5 bis 40 % Komponente (3) und 0,5 bis 40 % Komponente (4) enthalten sind.

4. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 2, bei der 0,1 bis 40 % Komponente (1), 0,5 bis 30 % Komponente (2), 0,5 bis 20 % Komponente (3), 0,5 bis 20 % Komponente (4) und 0,1 bis 10 % Komponente (5) enthalten sind.

5. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 2 oder 4, bei der die Zusammensetzung so eingestellt ist, dass im Temperaturbereich bis 80 °C bei einer relativen Luftfeuchten (RH) ≤ 98 % alle Komponenten mit für einen Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit sublimieren.

6. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 2 oder 4, bei der das als Promotor der Sublimation enthaltene bicyclische Terpen bevorzugt aus der Gruppe der Bornane stammt und ein Campher, Borneol oder davon abgeleitetes Substitutionsprodukt ist.

7. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 2 oder 4, bei der das als Promotor der Sublimation enthaltene aliphatisch substituierte Naphthalin bevorzugt aus der Gruppe der mit Isopropylgruppen substituierten Naphthaline stammt und 4-Isopropyl-1,6-dimethyl-naphthalin (Cadalen), 2,6-Di-Isopropyl-Naphthalin oder ein ähnliches Isopropyl-Naphthalin ist.

8. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die als anorganisches Salz der Salpetrigen Säure ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-Nitrit oder deren Gemische enthält.

9. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die als wasserunlösliches, mehrfach substituiertes Phenol 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert.-butyl-phenol, 2,6-Di tert. butyl-4-methyl-phenol, 2,6-Di tert. butyl-4-ethyl-phenol, 2,6-Di tert. butyl-4-methoxyphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methyl-phenol, oder ein ähnlich strukturiertes, mehrfach substituiertes Phenol allein

oder ein Gemisch derselben enthält.

- 5 10. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die als aliphatischen Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure, 2.4 Dihydroxybenzoesäuremethylester, 2.5 Dihydroxybenzoesäuremethylester, 2.6 Dihydroxybenzoesäuremethylester, 3.5 Dihydroxybenzoesäuremethylester, 3.4 Dihydroxybenzoesäureethylester oder einen ähnlichen aliphatischen Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure allein oder ein Gemisch derselben enthält.
- 10 11. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die α -Tocopherol einzeln oder als Gemisch mit seinen Stereoisomeren enthält.
12. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die auch einen Campher oder ein Borneol als bicyclisches Terpen einzeln oder als Gemisch derselben enthält.
- 15 13. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die auch 4-Isopropyl-1,6-dimethylnaphthalin (Cadalen), 2.6 Di-Isopropyl-Naphthalin oder ein ähnliches Isopropyl-Naphthalin einzeln oder als Gemisch derselben enthält.
- 20 14. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die zusätzlich zu den Komponenten (1) bis (5) einzeln oder als Gemisch Substanzen enthält, die Dampfphaseninhibitoren bilden.
- 25 15. Verfahren zur Herstellung einer sublimationsfähigen, korrosionsinhibierenden Stoffkombination, bei der (1) ein anorganisches Salz der Salpetrigen Säure, (2) wasserunlösliches, mehrfach substituiertes Phenol, (3) aliphatischer Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure, und (4) Tocopherol miteinander vermengt werden.
- 30 16. Verfahren gemäß Anspruch 15, bei dem ferner (5) ein bicyclisches Terpen oder ein aliphatisch substituiertes Naphthalin zugesetzt wird.
- 35 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 oder 16, bei dem die 0,1 bis 40 % Komponente (1), 0,5 bis 30 % Komponente (2), 0,5 bis 20 % Komponente (3), 0,5 bis 20 % Komponente (4) und 0,1 bis 10 % Komponente (5) vermengt werden.
- 40 18. Verwendung einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als flüchtiger Korrosionsinhibitor (VCI, VPI) in Form von feinpulvrigen Gemischen bei der Verpackung, Lagerung oder dem Transport von metallischen Materialien.
- 45 19. Verwendung einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Inkorporierung in Beschichtungsstoffe und/oder kolloidale Kompositmaterialien, um damit Trägermaterialien, insbesondere Papier, Karton, Schaumstoffe, textile Gewebe und ähnliche Flächengebilde, zur Herstellung von VCI-emittierenden Verpackungsmitteln zu beschichten und diese bei von Verpackungs-, Lagerungs- und Transportvorgängen anzuwenden.
- 50 20. Verwendung einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 für die Bildung von Korrosionsinhibitoren, die in Form von feinpulvrigen Gemischen mit polymeren Materialien, insbesondere Polyolefine, Polyamide, Polyester, zu Wirkstoffkonzentraten (Masterbatches) und flächigen Finalprodukten schmelz-, spritz- oder blasextrudiert werden, so dass VCI-emittierende Hartkunststoffe oder Folien entstehen, die mit ihrem Emissionsvermögen von flüchtigen Korrosionsinhibitoren (VCI, VPI) innerhalb von Verpackungs-, Lagerungs- und Transportvorgängen zum Korrosionsschutz von Metallen angewendet werden.
- 55 21. Verwendung einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als flüchtiger Korrosionsinhibitor (VCI, VPI) bei Verpackungs-, Lagerungs- und Transportvorgängen zum Korrosionsschutz von Gebrauchsmetalle, insbesondere Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 3016

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	US 4 290 912 A (BOERWINKLE FRED P ET AL) 22. September 1981 (1981-09-22) * Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 41; Ansprüche *	1-21	C23F11/02
A	EP 0 976 851 A (EXCOR KORROSIONSFORSCHUNG GMBH) 2. Februar 2000 (2000-02-02) * Absätze [0034],[0035]; Ansprüche; Beispiel 1 *	1-21	
A	EP 1 024 181 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 2. August 2000 (2000-08-02) * Ansprüche *	1-21	
A,D	DD 298 662 A (POMREHN HANS OTTO ;MENDE PETER (DE); MISTECKI HANS (DE); RUH ULRIC) 5. März 1992 (1992-03-05) * Ansprüche; Beispiele *	1-21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 25. Oktober 2002	Prüfer Mauger, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 3016

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4290912	A	22-09-1981	KEINE
EP 0976851	A	02-02-2000	DE 19834226 C1 10-02-2000 AT 211511 T 15-01-2002 BR 9903022 A 28-03-2000 DE 59900705 D1 28-02-2002 EP 0976851 A1 02-02-2000 JP 2000087268 A 28-03-2000
EP 1024181	A	02-08-2000	DE 19903400 A1 07-09-2000 EP 1024181 A1 02-08-2000 JP 2000281977 A 10-10-2000 US 6383271 B1 07-05-2002
DD 298662	A	05-03-1992	DD 298662 A5 05-03-1992

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82