

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationales Büro



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
**13. Februar 2003 (13.02.2003)**

**PCT**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 03/012170 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**

**C23F 11/02**

**(72) Erfinder:** REINHARD, Georg; Wallotstrasse 35, 01309 Dresden (DE). LUDWIG, Urte; Jonsdorfer Strasse 14, 01259 Dresden (DE). HAHN, Gerhard; Am Galgenberg 21, 34346 Hann. Münden (DE).

**(21) Internationales Aktenzeichen:**

PCT/EP02/08432

**(74) Anwalt:** HERTZ, Oliver; v. Bezold & Sozien, Akademiestrasse 7, 80799 München (DE).

**(22) Internationales Anmeldedatum:**

29. Juli 2002 (29.07.2002)

**(81) Bestimmungsstaaten (national):** CN, IL, RU, SG.

Deutsch

**(25) Einreichungssprache:**

Deutsch

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(30) Angaben zur Priorität:**

101 37 130.6

30. Juli 2001 (30.07.2001) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**(71) Anmelder:** EXCOR KORROSIONSFORSCHUNG GMBH [DE/DE]; Magdeburger Strasse 58, 01067 Dresden (DE).



---

**(54) Title:** VAPOR-PHASE CORROSION-INHIBITORS AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

**(54) Bezeichnung:** DAMPFPHASEN-KORROSIONSINHIBTOREN UND VERFAHREN ZU DEREN ZUBEREITUNG

**WO 03/012170 A1**

**(57) Abstract:** The invention relates to substance combinations that comprise (1) an inorganic salt of nitrous acid, (2) a water-insoluble, polysubstituted phenol, (3) an aliphatic ester of a dihydroxy benzoic acid, (4) a tocopherol, and optionally (5) a suitable vapor-volatile bicyclic terpene or aliphatically substituted naphthalene, which favors sublimation of the components contained in the respective substance combination especially in air that has an elevated relative humidity. The invention further relates to the use of said substance combinations as vapor-phase corrosion inhibitors in packagings or for use in the storage in closed rooms for protecting conventional metals of use, such as iron, nickel, tin, zinc, aluminum, copper and their alloys, from atmospheric corrosion.

**(57) Zusammenfassung:** 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 wasser dampfflüssigen 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.

Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren und Verfahren  
zu deren Zubereitung

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.

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.

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.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. Rosenfeld, Korrosionsinhibitoren (russ.) Izt-vo Chimija, Moskva 1977, S. 320 ff; A.D. Mercer, Proc. of the 7<sup>th</sup> Europ. Symp. on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara/Italy, N.S., Sez. V, Suppl. N. 9. (1990), 449 pp.).

Moderne Verpackungsmittel für den Korrosionsschutz enthalten die VCI entweder in Tablettenform innerhalb von porösen Schaumstoffkapseln oder als feines Pulver innerhalb von poly-

meren 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 Auf trennen 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.

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.

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.

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.

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).

Hauptprinzip der Anwendung von VCI ist die Aufrechterhaltung, bzw. Verstärkung der inhärenten, meistens nur begrenzt schützenden Primäroxidschicht, die sich auf jedem Metall durch Be- rührung mit der Atmosphäre sehr schnell bildet, aber rein vi suell ohne optische Hilfsmittel nicht wahrnehmbar ist (K. Bar ton, loc.cit.; E. Kunze (Hrsg.), Korrosion und Korrosions schutz, Band 3, Wiley-VCH, Berlin, Weinheim, New York 2001, S. 1680 ff.).

Hinsichtlich der Art und Eigenschaften der genannten Primär oxidschicht können die bekannten Gebrauchsmetalle und ihre Le-

gierungen in zwei Kategorien eingeteilt werden, die passivierbaren, wo für die Aufrechterhaltung oder Nachbildung 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.

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 Metallocberfläche 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.:



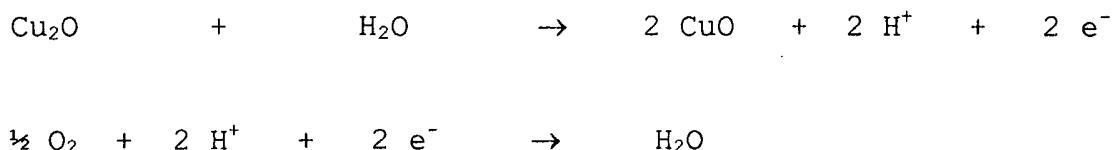
und für den anodischen Schritt der Korrosion des Substratmetalls:



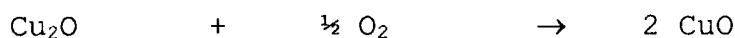
kathodisch fungieren.

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<sub>2</sub>O 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:



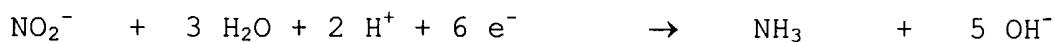
und als den Passivzustand aufhebende Bruttoreaktion:



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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei Chrom wird der Passivzustand indessen durch Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CrOOH, bei Zinn durch SnO / SnO<sub>2</sub>, bei Zink durch ZnO und bei Aluminium durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 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.).

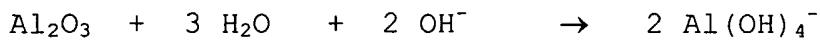
Als solche passivierenden Oxidationsmittel haben sich die Nitrite als Salze der Salpetrigen Säure bereits vielfältig bewährt. Sie finden daher auch schon lange Anwendung als Dampfphaseninhibitoren. Namentlich das relativ leichtflüchtige Dicyclohexylammoniumnitrit wird schon mehr als 50 Jahre als Dampfphaseninhibitor 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 Nitrits als Oxidationsmittel ist mit seiner elektrochemischen Reduktion verbunden, wofür z. B. folgende Reaktionen formuliert werden können:



Da diese Reaktionen zur Bildung von Hydroxylionen,  $\text{OH}^-$ , führen, verlaufen sie in wässrigen Medien um so weniger intensiv, je höher bereits der pH-Wert dieses Mediums ist.

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



In der Bestrebung, VCI-Verpackungsmittel zu schaffen, die nicht nur für Eisenmetalle, sondern mindestens auch für ver-

zinkte Stähle und Aluminiumwerkstoffe anwendbar sind, wurde versucht, VCI-Kombinationen zu formulieren, die nicht nur Amminitrite, sondern auch Komponenten enthalten, die in kondensierten Wasserfilmen auf Metalloberflächen pH-regulierend eingreifen, so dass es nicht zur beschriebenen Auflösung der Passivoxidschichten kommt.

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<sup>-</sup>-Ionen verfügt oder die entstehenden OH<sup>-</sup>-Ionen regelmäßig aus dem Medium ausgetragen werden oder die Konzentration des Oxidationsmittels im Medium vergleichsweise viel höher als die entstehenden OH<sup>-</sup>-Ionen eingestellt bleibt, etwa indem umgesetzte Anteile des Oxidationsmittels aus einem Depot kontinuierlich nachgeliefert werden.

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 / m<sup>2</sup> Verpackungsmaterial aufzutragen sind und zuverlässiger Schutz erst gegeben ist, wenn davon mindestens 35 bis 600 g / m<sup>3</sup> Innenraum der Verpackung emittiert wurden.

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.

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 Metallocberfläche 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.

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.

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.

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 Di-cyclohexylamin-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.

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 An-

teilen 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.

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 Metallocberfläche 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.

Namentlich zum Schutz von Kupfer und Kupferlegierungen vor atmosphärischer Korrosion ist seit langem Benzotriazol im Ein-

satz (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 vgeschrieben, 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 feinster Pulverpartikel auf dem Papier nur geringfügig haftet und leicht abrieseln kann, so dass die Korrosionsschutzeigenschaften dieser Verpackungsmittel nicht zuverlässig zu gestalten sind.

Die Sublimationstendenz des Benzo- und Tolyltriazols aus VCI-Depots nimmt ähnlich der anorganischer 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 Aminsalzen aromatischer Carbonsäuren.

Kombinationen des Benzo-, Tolyl- 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.

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.

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 unkontrollier-

ten 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.

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.

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.

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

- (1) anorganisches Salz der Salpentrigen 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).

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.

Erfnungsgemäß 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 erfundungsgemäßen Stoffkombinationen besonders vorteilhaft zur Entfaltung kommen können.

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 erfundungsgemäßen 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.

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 Längzeitstabilität 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.

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.

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.

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 %.

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:

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 Dihydroxybenzoësäuremethylester
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-%	inerter Füllstoff (Kieselgel)

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 Standardprüfringe 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.

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 Buntmetallprüfkörpern.

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.

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 anzugeben, dass solche Veränderungen stattgefunden haben, die das Auge rein visuell ohne optische Hilfsmittel nur schwerlich wahrnimmt, ist es ausreichend,  $\Delta P/\%$  zu ermitteln.

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 Maximalbelastung von 42 Zyklen abgewartet.

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

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:**

Die aus den Eisenwerkstoffen bestehenden Prüfkörper , die zusammen mit der erfindungsgemäßen Stoffmischung eingesetzt wurden 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.

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.

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  $\Delta P$ -Werte / % kennzeichnete, bei AlMg1SiCu mit -2,1 als Mittelwert wesentlich deutlicher als bei Cu-SF mit -0,3.

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**

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 Dihydroxybenzoësäuremethylester

12,7 Masse-%	Tocopherol (RRR- $\alpha$ -T.)
25,6 Masse-%	Natriumbenzoat
6,8 Masse-%	Benzoesäure
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.

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 ≈ 4 hatte, wurde mit 50 ml der 5%igen Lösung der erfindungsgemäßen Stoffkombination gemischt und damit Papier (Kraftpapier 70 g/m<sup>2</sup>) 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 Dicyclohexylamin-nitrit, Cyclohexylamincyprylat und Benzotriazol, wobei der Gesamtanteil etwa mit dem der erfindungsgemäßen Stoffkombination vergleichbar war.

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 Ø 8 cm am Boden, ein Mantel von 13 x 28 cm und ein abermals kreisrunder Zuschnitt mit Ø 9 cm für den Deckel. Dann wurden das Prüfkörperrgestell und das Becherglas mit dem VE-

Wasser platziert, das Weckglas geschlossen und die Klimabelastung wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

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:

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.

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.

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

Das Referenzsystem ist folglich nur zum VCI-Korrosionsschutz von Cu-Basiswerkstoffen bedingt geeignet, während die erfin-

dungsgemäße Stoffkombination, wie das Beispiel zeigt, gegenüber den üblichen Gebrauchsmetallen selbst unter den extremen Feuchtluftbedingungen zuverlässige VCI-Eigenschaften entfällt.

Beispiel 3:

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-%	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4.6 di tert. butyl-phenol
15,7 Masse-%	2.4 Dihydroxybenzoësäureethylester
12,7 Masse-%	Tocopherol (RRR- $\alpha$ -T.)
<u>12,4 Masse-%</u>	<u>2.6 Diisopropyl naphthalin</u>
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 granulierte 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) mm<sup>3</sup> (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 L-Anordnung positioniert und in einen vorgefertigten Beutel eingeschweißt.

Als Referenzsystem (R3) kam eine handelsübliche VCI-Folie zum Einsatz, die gemäß chemischer Analyse Dicyclohexylaminnitrit, 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 VCI-freier LDPE-Folie, 80 µm, zubereitet.

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%.

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:

Verpackung	Zyklenzahl nach DIN EN 60068-2-30	Oberflächenzustand
C25 ⊥ ZnSt / LDPE, 80 µm	5	am C25 erster Rost an Kanten;
	7	am ZnSt Weißrost punktuell im Kanten- bereich beginnend
C25 ⊥ ZnSt / VCI(3), 80 µm	nach 40 abgebrochen	ohne Korrosionser- scheinungen an beiden Metallproben
C25 ⊥ ZnSt / R3, 110 µm	25	am C25 punktuell Rost;
	21	am ZnSt Weißrost an Kontaktstelle des C25 und an Schnittkanten

Tabelle 1: Ergebnisse der Feuchtluft- Temperatur- Wechselbeanspruchung von Modellverpackungen (Mittelwerte Zyklenzahl aus 3 Parallelproben)

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:

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 Dihydroxybenzoësäuremethylester

11,6 Masse-%	d-Tocopherol	26
12,4 Masse-%	2,6 Diisopropyl naphthalin	
11,7 Masse-%	1H-Benzotriazol	
<u>4,3 Masse-%</u>	<u>Calciumstearat</u>	
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 µm resultierte (VCI(4)).

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 µm) / chemisch Ni (5 µm) / Sud Au (0,3 µm), dessen Bondfähigkeit nach Lagerungs- und Transportprozessen zu gewährleisten war.

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

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 µm (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).

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:

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 LDPE-Folie verpackten Leiterplatten war dagegen schon nach 20 Zyklen durchgängig keine Bondfähigkeit mehr gegeben.

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.

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 zukunftsträchtigen Bereichen wie der Mikro-elektronik 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 Konversions-schichten von fundamentaler Bedeutung, was durch bisher han-delsübliche 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 wasserdampfflüchtige 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 Luftfeuchtigkeit (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-methyl-phenol, 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-methoxy-phenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methyl-phenol, oder ein ähnlich strukturiertes, mehrfach substituiertes Phenol allein oder ein Gemisch derselben enthält.

10. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die als aliphatischen Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure, 2,4 Dihydroxybenzoësäuremethylester, 2,5 Dihydroxybenzoësäuremethylester, 2,6 Dihydroxybenzoësäuremethylester, 3,5 Dihydroxybenzoësäuremethylester, 3,4 Dihydroxybenzoësäureethylester oder einen ähnlichen aliphatischen Ester einer Di-Hydroxy-Benzoesäure allein oder ein Gemisch derselben enthält.

11. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die  $\alpha$ -Tocopherol einzeln oder als Gemisch mit seinen Stereoisomeren enthält.
12. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die auch einen Campher oder ein Bornanol als bicyclisches Terpen einzeln oder als Gemisch derselben enthält.
13. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die auch 4-Isopropyl-1,6-dimethyl-naphthalin (Cadalen), 2,6 Di-Isopropyl-Naphthalin oder ein ähnliches Isopropyl-Naphthalin einzeln oder als Gemisch derselben enthält.
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.
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 vermischt werden.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, bei dem ferner (5) ein bicyclisches Terpen oder ein aliphatisch substituiertes Naphthalin zugesetzt wird.
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) vermischt werden.

18. Verwendung einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als flüchtiger Korrosionssinhibitor (VCI, VPI) in Form von feinpulvriegen Gemischen bei der Verpackung, Lagerung oder dem Transport von metallischen Materialien.

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 beschichtet und diese bei von Verpackungs-, Lagerungs- und Transportvorgängen anzuwenden.

20. Verwendung einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 für die Bildung von Korrosionsinhibitoren, die in Form von feinpulvriegen 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.

21. Verwendung einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als flüchtiger Korrosionssinhibitor (VCI, VPI) bei Verpackungs-, Lagerungs- und Transportvorgängen zum Korrosionsschutz von Gebrauchsmetalle, insbesondere Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C23F11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 290 912 A (BOERWINKLE FRED P ET AL) 22 September 1981 (1981-09-22) cited in the application column 1, line 30 - line 41; claims ----	1-21
A	EP 0 976 851 A (EXCOR KORROSIONSFORSCHUNG GMBH) 2 February 2000 (2000-02-02) paragraphs '0034!, '0035!; claims; example 1 ----	1-21
A	EP 1 024 181 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 2 August 2000 (2000-08-02) claims ---- -/-	1-21

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2002

Date of mailing of the international search report

05/11/2002

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/08432

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 298 662 A (POMREHN HANS OTTO ;MENDE PETER (DE); MISTECKI HANS (DE); RUH ULRIC) 5 March 1992 (1992-03-05) cited in the application claims; examples -----	1-21

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08432

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4290912	A	22-09-1981	NONE			
EP 0976851	A	02-02-2000		DE 19834226 C1 AT 211511 T BR 9903022 A DE 59900705 D1 EP 0976851 A1 JP 2000087268 A		10-02-2000 15-01-2002 28-03-2000 28-02-2002 02-02-2000 28-03-2000
EP 1024181	A	02-08-2000		DE 19903400 A1 EP 1024181 A1 JP 2000281977 A US 6383271 B1		07-09-2000 02-08-2000 10-10-2000 07-05-2002
DD 298662	A	05-03-1992	DD	298662 A5		05-03-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08432

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C23F11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	US 4 290 912 A (BOERWINKLE FRED P ET AL) 22. September 1981 (1981-09-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 30 – Zeile 41; Ansprüche ---	1-21
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



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25. Oktober 2002

05/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mauger, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08432

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 298 662 A (POMREHN HANS OTTO ;MENDE PETER (DE); MISTECKI HANS (DE); RUH ULRIC) 5. März 1992 (1992-03-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-21

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08432

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 AT 211511 T BR 9903022 A DE 59900705 D1 EP 0976851 A1 JP 2000087268 A		10-02-2000 15-01-2002 28-03-2000 28-02-2002 02-02-2000 28-03-2000
EP 1024181	A	02-08-2000		DE 19903400 A1 EP 1024181 A1 JP 2000281977 A US 6383271 B1		07-09-2000 02-08-2000 10-10-2000 07-05-2002
DD 298662	A	05-03-1992	DD	298662 A5		05-03-1992