

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4226288号  
(P4226288)

(45) 発行日 平成21年2月18日(2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日(2008.12.5)

(51) Int.Cl.

C23F 11/02 (2006.01)

F 1

C 23 F 11/02

請求項の数 24 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-218063 (P2002-218063)  
 (22) 出願日 平成14年7月26日 (2002.7.26)  
 (65) 公開番号 特開2003-113483 (P2003-113483A)  
 (43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)  
 審査請求日 平成17年6月7日 (2005.6.7)  
 (31) 優先権主張番号 10137130.6  
 (32) 優先日 平成13年7月30日 (2001.7.30)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 599105986  
 エクスコール・コロジオンスフォルシュング・ゲーエムベーハー  
 Excor Korrosionsforschung GmbH  
 ドイツ連邦共和国、デー-01067 ドレスデン、マークデブルガー・シュトラーゼ 58  
 (74) 代理人 100058479  
 弁理士 鈴江 武彦  
 (74) 代理人 100084618  
 弁理士 村松 貞男  
 (74) 代理人 100092196  
 弁理士 橋本 良郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】気相腐蝕抑制剤及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(1) 亜硝酸の無機塩、(2)疎水性多置換フェノール、(3)ジヒドロキシ安息香酸の脂肪族エステル、及び(4)トコフェロールを含む、揮発性腐蝕抑制剤。

## 【請求項 2】

前記トコフェロールが、2,5,7,8-テトラメチル-2-(4',8',12'トリメチルトリデシル)クロマン-6-オールである、請求項1に記載の揮発性腐蝕抑制剤。

## 【請求項 3】

(5) 水蒸気揮発性成分として二環式テルペン又は脂肪族で置換したナフタレンも含む、請求項1又は2に記載の揮発性腐蝕抑制剤。 10

## 【請求項 4】

(5) 升華促進剤として脂肪族で置換したナフタレンも含む、請求項1又は2に記載の揮発性腐蝕抑制剤。

## 【請求項 5】

重量パーセントで成分(1)を0.1%から40%、成分(2)を0.5%から40%、成分(3)を0.5%から40%、成分(4)を0.5%から40%含む、請求項1又は2に記載の揮発性腐蝕抑制剤。

## 【請求項 6】

重量パーセントで成分(1)を0.1%から40%、成分(2)を0.5%から30% 20

、成分(3)を0.5%から20%、成分(4)を0.5%から20%、成分(5)を0.1%から10%含む、請求項3又は4に記載の揮発性腐蝕抑制剤。

**【請求項7】**

昇華促進剤として含まれる二環式テルペンは、ボルナンのグループから得られ、ショウノウ、ボルネオールまたはそれらから得られる置換産物である、請求項3又は6に記載の揮発性腐蝕抑制剤。

**【請求項8】**

昇華促進剤として含まれる脂肪族で置換されたナフタレンは、イソプロピル群置換基を持ったナフタレンのグループから得られ、4-イソプロピル-1,6-ジメチル-ナフタレン(カダレン)または2,6-ジイソプロピルナフタレンである、請求項4又は6に記載の揮発性腐蝕抑制剤。

10

**【請求項9】**

亜硝酸の無機塩として、アルカリ亜硝酸塩、アルカリ土類亜硝酸塩または亜硝酸アンモニウムまたはそれらの混合物を含む、請求項1ないし8の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤。

**【請求項10】**

疎水性多置換フェノールとして、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-ターシャリー-ブチルフェノール、2,6-ジ-ターシャリー-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-ターシャリー-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-ターシャリー-ブチル-4-メトキシフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、これらの一つ、又はこれらの混合物を含む、請求項1ないし9の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤。

20

**【請求項11】**

脂肪族エステルのジヒドロキシ安息香酸として、2,4-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル、2,5-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル、2,6-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル、3,5-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル、または3,4-ジヒドロキシ安息香酸エチルエステル、これらの一つ、又はこれらの混合物を含む、請求項1ないし10の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤。

30

**【請求項12】**

-トコフェロールを、その立体異性体との混合物として含む、請求項1ないし11の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤。

**【請求項13】**

二環式テルペンとしてショウノウまたはボルネオールを、個々に、またはそれらの混合物として含む、請求項1ないし12の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤。

**【請求項14】**

4-イソプロピル-1,6-ジメチルナフタレン(カダレン)または2,6-ジ-イソプロピルナフタレンを、個々に、またはそれらの混合物として含む、請求項1ないし13の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤。

40

**【請求項15】**

(1)亜硝酸塩の無機塩、(2)疎水性多置換フェノール、(3)ジヒドロキシ安息香酸の脂肪族エステル、及び(4)トコフェロールが一緒に混合された、昇華性のある揮発性腐蝕抑制剤を生産する方法。

**【請求項16】**

(5)二環式テルペン、または脂肪族で置換されたナフタレンも添加される、請求項15に記載の方法。

**【請求項17】**

重量パーセントで成分(1)を0.1%から40%、成分(2)を0.5%から30%、成分(3)を0.5%から20%、成分(4)を0.5%から20%、及び成分(5)を0.1%から10%で混ぜた、請求項15または16の一つに記載の方法。

50

**【請求項 18】**

微粉末混合体の形状の揮発性腐蝕抑制剤（VCI, VPI）として、金属材料のパッケージ、貯蔵または輸送において請求項1ないし14の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤を使用する方法。

**【請求項 19】**

コーティング物質、及び／又はコロイド状複合材料に組み込まれ、キャリア材料を被覆し、パッケージ、貯蔵、及び輸送作業中に上記キャリア材料に使用される、請求項1ないし14の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤を使用する方法。

**【請求項 20】**

前記キャリア材料が、紙、カードボード、発泡物質、織物製品、及びVCIを放射するパッケージ材料として製造されたシートから選択される、請求項19に記載の方法。 10

**【請求項 21】**

粉末状材料と共に微小粉末化した混合体の形状において注入铸造、融解押し出し、またはプロー成形から成る腐蝕抑制剤を生産することにより、活性成分の濃縮物（マスター・バッチ）と平らな最終生産物を產生することにより、VCI放射ハードプラスチックまたはフィルムが形成され、形成されたフィルムはパッケージ、貯蔵、及び輸送作業において、揮発性腐蝕抑制剤（VCI, VPI）を放出するそれらの能力で金属腐蝕を妨げることに使用できる、請求項1ないし14の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤を使用する方法。

**【請求項 22】**

粉末状材料が、ポリオレフィン、ポリアミド、およびポリエステルからなる群から選択される、請求項21に記載の揮発性腐蝕抑制剤を使用する方法。 20

**【請求項 23】**

パッケージ、貯蔵、及び輸送作業中に、使用金属の腐蝕を防ぐために、揮発性腐蝕抑制剤（VCI、VPI）として請求項1ないし14の一つに記載の揮発性腐蝕抑制剤を使用する方法。

**【請求項 24】**

前記使用金属が、鉄、クロム、ニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、銅及びそれらの合金からなる群から選択される、請求項23に記載の揮発性腐蝕抑制剤を使用する方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

30

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、鉄、クロム、ニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、銅、及びそれらの合金のような普通の金属を大気腐蝕から保護する気相腐蝕抑制剤（揮発性腐蝕抑制剤、複数のVCI）に使用する物質の混合物に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

腐蝕抑制剤は、標準状態で粉末状態から昇華する傾向があり、ガス相を通して保護すべき金属表面に到達できることがすでに一般的に知られており、例えばパッケージまたはディスプレイボックスの中のような閉鎖された領域内で、金属物体の一時的な腐蝕保護のために使用できる。 40

**【0003】**

これらの気相抑制剤（VPI）または揮発性腐蝕抑制剤（VCI）は、通常は保護すべき金属タイプに応じて選択し、気相抑制剤を透過可能な材料で造られた袋の中にパッケージして、粉末形状で用いる。（参照、例えば、H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Prevention, Akademie-Verlag Berlin, 1970, p 247-249; K. Barton, Protection Against Atmospheric Corrosion; Theory and Practice, Verlag Chemie, Weinheim 1973, p 96 ff. 又は I. L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors (Russian) Izdat-vo Chimija, Moscow 1977, p 50

320 ff; A. D. Mercer, Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara/Italy, N.S., Sez V, Suppl. No. 9 (1990), 449 pp.).

腐蝕抑制剤をパッケージする最新の材料は、多孔質フォームカプセル内部にタブレット形態で複数のVCIを包含するもの、あるいは高分子キャリア材料内部に微粉末として複数のVCIを包含するものがある。例えば、米国特許3,836,077, 3,967,926, 5,332,525, 5,393,457, 4,124,549, 4,290, 912, 5,209,869, 日本国特許4,124,549, ヨーロッパ特許0,639,657及び未審査ドイツ国特許3,545,473は、複数のVCIをカプセル形態又は空気浸透性プラスチックフィルム形態で導入する際のそれぞれの変形を提案している。これらには、フォームをカットオーブンし、その後ガス透過材料で覆うことによって作られたキャビティ中に組み込んでいるもの、あるいはVCIを融解押出成形またはブロー成形を意図した融解ポリマーに添加しているものがある。つまり結果として、その構造的に誘導された多孔性によって、VCI成分が継続して昇華することができるパッケージ材料（フィルムまたは硬い材料）ができる。

#### 【0004】

高分子個体のフォーミング中に複数のVCIを組み込む試みは既に行われている。例えば、日本国特許58,063,732, 米国特許4,275,835及びドイツ民主共和国特許295,668. さらに、VCIを含有するパッケージ材料は、適切な溶媒中にVCI成分を溶解し、できた溶液をそれぞれのパッケージ材料に添加して作ることができる。種々の活性成分及び溶剤を使用するこのタイプの手法は、例えば、日本国特許61,227,188, 62,063,686, 63,028,888, 63,183,182, 63,210,285, ドイツ国特許1521900及び米国特許3,887,481に記載される。

#### 【0005】

しかしながら、このように製造されたVCIパッケージ材料は、単に大ざっぱに、紙、厚紙、フォーム等々であるキャリア材料中の構造的に誘導されたキャビティ中に組み込まれた活性成分を含むに過ぎない。つまり、機械的な破裂、活性成分粒子の漏れの危険性がある。つまり、このように前もって処理されたキャリア材料は、腐蝕防止のためにそれらを使用する際に、VCIの必要とされた特定表面濃度をまだ有しているかどうか確認することが不可能である。

#### 【0006】

この不利益を解消するために、米国特許5,958,115は、金属酸化物ゾルの混合液、昇華性を有し、追加添加ができ、強固に付着を形成する腐蝕抑制剤、金属酸化物及び支持材料上で使用される添加物の十分な多孔質ゲルフィルムから成る腐蝕抑制合成材料を記載している。これにより、腐蝕抑制剤（複数のVCI）はフィルムから一定で、永続的な放出速度で、吐き出される。

#### 【0007】

ISO定義によれば、腐蝕抑制剤は、「他のどのような腐蝕剤濃度の重要な変化なしに、好適な濃度で腐蝕系に存在するとき、腐蝕速度を低減する化学物質であり；抑制剤という用語の使用は、金属の特性及び抑制剤の効果的な環境によって制限されるべきである」（「金属及び合金の腐蝕 用語及び定義」ISO 8044-1986）。

複数のVCI使用の主要方針は、固有の主要酸化層を保持または補強することであり、通常は限定された保護のみを提供するが、空気に触れる事によって、あらゆる金属上に非常に素早く形成する。但し、視覚上の補助がなければ、視覚的には感知できない。

#### 【0008】

(K. Barton, loc. cit.; E. Kunze (eds.), Corrosion and Corrosion Protection, volume 3, Wiley-VCH, Berlin, Weinheim, New York 2001,

p 1 6 8 0 f f . ) .

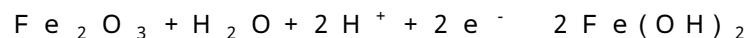
上記主要酸化層のタイプや特性に関して、既知実用的金属及びその合金は二つに分類される。すなわち、不動態金属、ここでは十分に強力な酸化剤が、保護的主要酸化層を保持又は再現するために必要である。そして、もう一つが不動態性の無いものとして分類される金属、ここでは不活性な酸化層が、強力な酸化剤の攻撃によって化学的及び／又は構造的变化を受けることにより、基盤に対する粘着が失われ、腐蝕防止効果も失われる。

#### 【 0 0 0 9 】

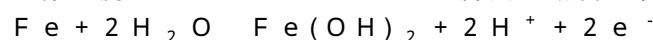
実用金属の二種類間の区別を図式化するために、次のような例が用いられる。不動態金属の分類に属する鉄材料において、主要酸化層は主に Fe(III)酸化鉄から成る。金属表面が湿っていると、水蒸気で飽和した空間では、温度低下によってフィルム周囲で凝縮した水が次第に生じ、十分に強力な酸化剤が同時に効果しないと、これらの酸化物を Fe(II)化合物に転化して、金属の腐蝕が始まる。

10

#### 【 0 0 1 0 】



基体金属のアノードステップでの腐蝕の場合は、



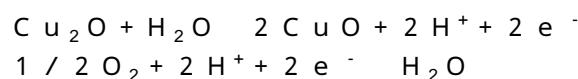
これらはカソード的に機能する。

#### 【 0 0 1 1 】

不動態性の無い金属のカテゴリーに分類される金属は、例えば、さらに酸化され易い主要酸化層を持つ銅を含む。その主要酸化層は、主に酸化銅 Cu<sub>2</sub>O から成ることが知られ、pHにかかわらず、あらゆる強力な酸化剤を含まない水媒体にだけ安定である。しかしながら、湿った空気中での酸素の攻撃で、酸化銅 CuO が、かなり急速に形成され、結晶格子の寸法のために金属基体で内部成長できない黒色沈殿として検出できるので（エピタクシーではない）、それゆえ少しも腐蝕保護を与えることができない。下記の化学反応式は、大気によって起こる銅の腐蝕開始反応を示している。

20

#### 【 0 0 1 2 】



そして、不動状態を除去する全体の反応として、



30

大部分の通常の実用的金属は、水媒体との接触に対して不動態性を有すると考えられる。例えばニッケルの場合は、主要酸化層が Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含んでいるために、鉄の場合と類似している。クロムの場合において、不動態状態は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CrOOH によてもたらされ、スズの場合において、不動態状態は SnO / SnO<sub>2</sub> によてもたらされ、亜鉛の場合において、不動態状態は ZnO によてもたらされ、アルミニウムの場合は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / AlOOH である。これらの不動態酸化層は、通常は中性水媒体中で維持され、十分に強力な酸化剤の作用が保証される時、局部物理的侵食（侵食、腐蝕）の後に自然発生的に再度形成される。（E. Kunze, loc. cit.）。

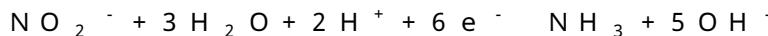
亜硝酸の塩である亜硝酸塩は、このタイプの不動態化する酸化剤としてすでに大きな成功を収めている。それゆえ、気相抑制剤として長い間使用してきた。高い揮発性を示すジシクロヘキシリアンモニウム亜硝酸塩は、50年以上もの間、すでに気相抑制剤として使用してきた。（参照 Uhlig, Barton, Rozenfeld, Kunze, loc. cit.）そして、多数の特許公報に VCII 合成物の成分として名を挙げている。（e.g., 米国特許 2,419,327, 2,432,839, 2,432,840, 4,290,912, 4,973,448, 日本国特許 02085380, 62109987, 63210285 A 及びドイツ国特許 4040586）。亜硝酸塩イオンの酸化剤としての効果は、その電子化学的還元と結びつく。例として、次の化学反応式を示す。

40

#### 【 0 0 1 3 】



50



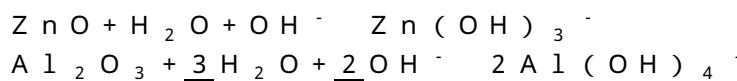
この反応は水酸化物イオンOH<sup>-</sup>の形成を導くだけなので、この反応は、溶媒の一般的pHがより高くなる水媒体の中で、それ程激しくは前進しない。

#### 【0014】

この観点から、ジシクロヘキシリアンモニウム亜硝酸塩の分解によって生じたジシクロヘキシリアミンまたはジシクロヘキシリアンモニウムイオンによって、pH値が室温下水中でおおよそ9に定まることは有利ではない。これは、亜硝酸塩の不動態化剤としての効果の現れに不利なだけでなく、亜鉛やアルミニウム材料の不動態酸化層の安定性をも危うくする。これらの金属の酸化は、pHが中性でのみ安定することが知られており、pH8を越えると、亜鉛酸塩またはアルミニン酸塩を形成し、進行的な溶解を受ける。

10

#### 【0015】



鉄金属だけでなく、少なくとも電気を通すスチール及び、アルミニウム材料も使えるVCIパッケージ材料を作る試みにおいて、アミン亜硝酸塩だけでなく、金属表面上で凝縮した水の膜の影響を制御できるpHを有する成分も含有するVCI混合物について明確に示そうとしてきた。そうすることで、上述した不動態酸化層の溶解が生じ得ない。

#### 【0016】

この観点から、亜硝酸塩アミン混合液は、昇華性を有する他の物質とを組合わせるべきであることが提案されてきた。ここで他の物質とは、溶媒を強化する飽和または不飽和カルボン酸の弱い塩のようなものである。例えば、米国特許2,419,327, 2,432,839, 2,432,840及びドイツ国特許814,725に記載されている。確かにこれは、水媒体または凝縮した水の膜と接触したとき、もし不動態酸化層が物理的ダメージを受けていなければ、またはキレート剤の攻撃によって溶解していなければ、通常のAl-及びZn-の向上した保護をもたらす。しかし亜硝酸塩の不動態特性はまた、同時にこの種のものによって減少もする。それぞれのカルボン酸塩は、アミンが同時に存在するしないに係わらず、水媒体中または金属表面上の凝縮した水の膜内部でより高い緩衝能力のあるpH緩衝系を作り出すことが知られている。カルボン酸/塩システムが存在しないで。つまり、カルボン酸/塩は、酸化剤の還元を妨げ、これは上記で示した亜硝酸塩の還元反応から原理的には明らかである。不動態効果に必要であるこれらの反応は、左から右に自発的に進むことが知られているが、その条件は、それぞれの反応溶媒がまだOH<sup>+</sup>イオンを高濃度で有していない場合のみ、または形成されたOH<sup>+</sup>イオンが溶媒から一様に取り除かれた場合のみ、あるいは溶媒中の酸化剤の濃度が、例えば、転換された酸化剤の量が継続的に貯蔵部から再供給されるという事実の長所によって、形成されたOH<sup>+</sup>イオンの濃度よりかなり高い場合のみである。

20

#### 【0017】

VC混合物の伝統的な用途は、亜硝酸塩、クロム酸塩または有機ニトロ化合物のような酸化剤に加えてアミンやアミンカルボン酸塩も含み、実用的な実施について結果として成功しているが、不動態効果を有する酸化剤が過剰濃度で使用された場合のみである。しかしながら、この事実はいつも相当する特許公報から容易に明らかになるとは限らない。なぜなら本発明に基づくVC混合物が使用される濃度幅が、一般的にとても広いからである。そのような酸化剤を含むVC混合物は、例えば、米国特許600,328,に記載される。ここでは、できる限り多量の有機亜硝酸塩を使用することを薦めている。または、独国特許814725,に記載されている。ここでは、有機窒素塩基(例えば、カルボン酸塩、ペリジン、オキサジンまたはモルホリン)の亜硝酸塩が、少なくとも0.5gから20gの亜硝酸塩をパッケージ材料1平方メートルあたりに用いるべきであるという条件の下で提案され、そして確実な保護は少なくとも35gから600gの物質がパッケージの内部に1立方メートルあたり出された時のみ達成されるという条件の下で提案されている。

30

#### 【0018】

40

50

上記で言及した酸化層の実用的使用は、今日それらの知見、人間及び環境へのかなりの有害効果によって制限されている。したがって調合の際の濃度に関して制限があり、最大許容ジョブサイト濃度（M A K value）に関して制限がある。（例えば、物質の分類および年次最新情報を提供するE Cガイドライン67 / 548 / E E Cによる調合の分類。）それゆえ、ここで言及された過剰な不動態化剤の量を必要とするV C I混合物は、もはや使用し得ない。

#### 【0019】

この代替手段として、米国特許5,209,869及び5,332,525並びにヨーロッパ特許0662527A1によって、モリブデン酸塩が存在するしないに係わらず亜硝酸塩及びアミンカルボン酸塩から成るV C I混合物が、シリカゲルのような乾燥剤と組み合わされ、それによって保護されるべき金属表面上で凝縮した水の膜の発達および関係したネガティブpH効果が、最大可能な時間で延長できるということを提案している。しかしながら、この提案は、パッケージ材料中または上に固定されたV C Iシステムが、乾燥剤の存在によってその環境から水を吸収する大きな傾向を有し、それがV C I成分の放出率に悪い影響を導き、ひいてはV C I腐蝕・防止効果の減少につながるという、重大な障害を持つ。

10

#### 【0020】

一方で、グローバル化が進み、世界中で経済分野でのインターネット化が進み、確実に機能するV C IシステムとV C Iパッケージ材料への要求が非常に増大し、貯蔵や輸送過程でのV C Iの使用は、過去に知られた一時的な腐蝕防御の方法よりもさらにより環境的に優しく、安価になってきている。これらは適合するオイル、脂肪およびワックスから成る。金属部分からこれらの薬剤の除去の時に、処理することが難しい多量の有機溶液が得られる。

20

#### 【0021】

過去に知られるV C Iシステムの大部分は、亜硝酸塩およびアミンを同時に含み、上記に言及した理由により必要な確実性を産することができない。しばらくの間、開発していた別の不確実な要因は、特に第2級アミンおよびモルホリンやピペリジンのような環状窒素化合物である。V C I成分として導入されているこれらの成分は、確実にN-ニトロソ化合物に変換される。これらのN-ニトロソアミンは通常、弱い酸化剤として反応し、金属の腐蝕を促進してしまう。しかしながら、それらの発癌性効果の方が、これらV C Iシステムの大規模産業使用を妨げるという点で、より重大な障害である。

30

#### 【0022】

最初は、亜硝酸塩を置換することによってこの不利益を解消するための試みが行われた。なぜならアミンのニトロ化が、亜硝酸塩と同時に存在することによってのみ引き起こされるとみなされていたからだ。米国特許4,051,066は、それゆえ亜硝酸塩の代わりにm-ニトロベンゾエートとジニトロベンゾエートの使用を提案している。一方でドイツ民主共和国特許268978および295668は、ジシクロヘキシルアミン-o-ニトロフェノレートの使用およびジシクロヘキシルアミン-m-ニトロベンゾエートの使用を提案している。最後に、米国特許1,224,500は、ヘテロサイクリックアミンと一緒に揮発性の脂肪属又は芳香族窒素化合物を使用することに関する一般化する。そして具体的には2-ニトロプロパン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼンの名を挙げている。しかしながら、初めに、これらの代替酸化剤の不動態化剤としての特性が、亜硝酸塩と比較してかなり弱いことが明かになる。次に、アミンを同時に使用すると、N-ニトロソアミンの形成を避けるための所望の効果は得られなかった。ところで、より明かになったV C I成分としてモルホリン及びジシクロヘキシルアミンのようなものは、空気の通常成分によって窒素化を受ける。特に金属に接触し、高い温度である場合は顕著である。これは、事実上プラスチック中のそれらの合同を妨げる。なぜなら、融解押し出し、注入成形またはブロー成形は、金属製の設備内で200°C前後の温度で遂行されることが知られているからである。

40

#### 【0023】

50

海外出荷を扱うためにVCIと関係を絶ったフィルム及びハードプラスチックの要求を満たすために、亜硝酸塩を含むアミン非含有VCIシステムを使用することが提案されている。例えば、米国特許3,836,077は、ホウ酸塩及び一つ、二つ、または三つのスチレン置換基を含むフェノールとの亜硝酸塩の組み合わせを記述している。芳香族置換基をもつようなフェノールを使用する目的は、この特許明細書には説明されていない。しかし、それらが酸化防止剤としての機能を意図していることは推量できる。ただ、大量に存在する亜硝酸塩の酸化効果に対してポリオレフィンフィルムの安定性を単に保証するに過ぎない。特許明細書上でもクレームされているフェニル-ベータ-ナフチルアミンが追加的に合体しない限りは、小量の亜硝酸塩だけしか、ポリエチレン製のフィルム及びそれについての混合物から昇華しない。それについての組み合わせは、。亜硝酸塩の発散率は、このアミンの存在によって向上するが、これは、アミン非含有という目的に合致していない。その上、このアミンでは、ホウ酸塩及び芳香族置換基をもつフェノールの昇華を達成することは可能ではない。

## 【0024】

米国特許4,290,912は、しかしながら、VCIフィルムの生産のために、三つの置換基を持つフェノール及びシリカゲルとの組み合わせで無機亜硝酸塩の使用を強調しているが、実施例は明らかである。フェノールの場合において、単に脂肪族で置換されたフェノール類及び特に、2,6-ジ-ターシャリー-ブチル-4-メチルフェノール（ブチル化したヒドロキシトルエン、BHT）が意図される。これらの置換されたフェノール類は、通常温度でさえ昇華の傾向を有するので、向上した昇華率は、ナトリウム亜硝酸塩又はカリウム亜硝酸塩でも、揮発性アミンの関与無しでこの組み合わせを達成できるが、金属表面に到達する亜硝酸塩は、追加成分無しでは確実なVCI腐蝕保護を得られない。不動態金属の場合においては、不動体化を有するに好適な範囲で、凝縮した水の膜内のpHを調節し、溶解を防止するために吸着形成された不動態酸化層を安定化する補助成分が必要である。（参照、例えば、E.Kunze, loc.cit.）。銅材料のような不動態性の無い金属が同時に存在することによって、亜硝酸塩の排他的反応は腐蝕の増加にもつながる。

## 【0025】

ベンゾトリアゾールは、銅や銅を含む合金を大気腐蝕から保護するために長い間使用されてきた。（参照、例えば、Barton, Mercer, loc.cit.）。しかしながら、この化合物の昇華傾向はかなり低いので、ドイツ特許1182503及び米国特許3,295,917は、このVCIの貯蔵部を最初から高い温度に合わせるべきであること（おおよそ、85ECまで）、そして同時に金属物体上で凝縮が生じるので金属物体は冷却すべきであることを提案している。米国特許2,941,953及び3,887,481は、しかしながら、紙をベンゾトリアゾール及び/又はトリルトリアゾールで浸透させることについて記載している。テトラクロロエチレンのような有機溶剤が使用されている。そして保護された金属部位はきちんと、できるだけ厳重にVCIパッケージ材料で包まれるべきだということが記されている。VCIパッケージ材料は、VCI貯蔵部分と保護されるべき金属表面の間の距離を最小化するためにこの方法で隙間を埋めた。しかしながら、この技術は、上記で言及した不利益を有している。つまりパウダーの極端に小さい粒子の形状により、活性成分が紙にあまり粘着せず、容易に滑り落ちてしまう。従って、このパッケージ材料の腐蝕・防止特性は確実性を保ち得ない。

## 【0026】

ベンゾトリアゾール及びトリルトリアゾールのVCI貯蔵部からの昇華傾向は、パウダー状の他の昇華性個体も同時に含む際に、無機物の亜硝酸塩及び硝酸塩の昇華傾向のように、増加する。これに関して、欧州特許0662527は、シクロヘキシリアルアミンベンゾエート及びエチルアミンベンゾエートとのベンゾトリアゾールの混合について、または無水ナトリウムモリブデート及びジシクロヘキシリアルアミン亜硝酸塩とのベンゾトリアゾールの混合について言及している。一方、米国特許4,051,066及び米国特許4,275,835は、アンモニウムモリブデート及びアミンモリブデート、アミンベンゾエートそ

10

20

30

40

50

して硝酸塩とのベンゾトリアゾールの混合について言及している。米国特許 4,973,448 では、有機炭酸塩、リン酸塩及びアミンとのベンゾトリアゾールの混合について記述している。最後に、日本国特許 62063686、及び 63210285 A では、芳香族カルボン酸のアルカリ及びアミン塩とのベンゾトリアゾールの混合について言及している。

#### 【0027】

他の揮発性有機窒素固体とベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール又はメチルベンゾトリアゾールの組み合わせが、例えば、日本国特許 62109987 及び 61015988 、ドイツ民主共和国特許 268978 及び 298662 に記載されている。一つの不利益は、アミン及びアンモニウムイオンを含む全ての成分が、金属イオンと複合体を形成する顕著な傾向のために、特に、非鉄金属に関して、トリアゾールの保護的効果を減少させることである。それに加えて、これらのアミン及びアンモニウム化合物は親水性が強い。そのような物質を含む VCI 貯蔵部は、すでに上記で言及したように、水の吸い上げを増加させる傾向を有している。それらの加水分解が、その後に通常、昇華傾向の著しい減少につながり、腐蝕 - 防止効果の減少に必然的につながる。10

#### 【0028】

VCI を使用する利点及びトリアゾールの構造による抑制剤効果を活用するために、日本国特許 03079781 は、トリアゾール及びアミンの物質混合物の代りに、アルカリアミノトリアゾールだけを使用するべきであると提案している。事実上、明白に言及されたその物質、すなわち 3 - アミノ - 1,2,4 - トリアゾール及び 3 - アミノ - 5 - メチル - 1,2,4 - トリアゾールは、より高い揮発率を有するが、銅に関してベンゾトリアゾール及びトリルトリアゾールのような明確な腐蝕 - 防止効果はない。20

#### 【0029】

さらに気相腐蝕抑制剤はドイツ国特許 39 40 803 、ドイツ国特許 199 03 400 、ドイツ国特許 100 13 471 、米国 4 200 542 、欧州特許 522 161 、及び日本国特許 05 - 093 286 に記載されている。

#### 【0030】

【発明が解決しようとする課題】  
VCI 成分を備えたハードプラスチック及びプラスチックフィルムが、現在のパッケージ、輸送及び貯蔵技術に利用できるならば、そして VCI 腐蝕保護を実用金属の最大可能域で保証できる VCI 添加物が使用されれば、その後、以下の問題については、それらの生産において確実に克服されるに違いない。30

#### 【0031】

第一に、押し出し工程を行う温度での VPI の高い揮発性が、その過程において算出されるに違いなく、これは、ガス状態での抑制剤の広域移動を導くことができるからであり、従って、これらの物質の著しい損失に至り、完全性を乱すと同様にフィルムのフォーミングに至り、従ってその強度及び保護的特性の手におえない減少に至る。

#### 【0032】

第二に、腐蝕抑制剤の温度変質、及び成分どうし若しくはポリマーマトリックスと成分との化学反応が、これらの混合物を製造 / 処理する中で、押し出し過程中に起こることに注意すべきである。全体的に見て、これは著しい利点を生じる。つまり、過去の通例の複数の VPI の多くが、もはやこの方法では適用できず、新しいタイプの活性成分に取って代わられるに違いない。40

#### 【0033】

【課題を解決するための手段】  
本発明の目的は、昇華性を有する腐蝕 - 抑制物質及び上記記載した利点をもつ伝統的腐蝕抑制剤と比較して向上した物質混合物を提供することである。物質と物質の混合物は、相当する貯蔵部から昇華し、特に、産業的なパッケージ内部及び類似した相当の度合いで密閉された空間内部で実質的利益を有する気候状態の下でより昇華する。そして、吸収及び / 又は前記空間内で金属表面上の凝縮後に、前記物質はそこに状態を保証する。通常の実50

用的な金属はかなり大気腐蝕から保護されている。さらに、この発明のもう一つの目的は生産方法、及び改善したVCIパッケージ材料の生産のためのそのような物質及び物質混合物を製造し、及び処理する方法を提供することである。

#### 【0034】

これらの目的は、請求項1及び5の特徴を有する物質の混合物、及びその方法で達成される。有利な実施例及びこの発明の用途はサブクレームから引き出される。

#### 【0035】

本発明の基本的概念は、昇華性を有し、以下の成分を含む物質混合物を作り出すことから成り立っている。

#### 【0036】

- (1) 窒素酸の無機塩、
- (2) 疎水性多置換フェノール、
- (3) ジヒドロキシ安息香酸の脂肪族エステル、及び
- (4) トコフェロール(2,5,7,8-テトラメチル-2-(4',8',12'トリメチルトリデシル)クロマン-6-オール)

さらに、二環式テルペン又は脂肪族で置換されたナフタレンも成分(5)として、成分(1)ないし(4)と調節して、選択的に加えられる。この物質は、十分に高い放出率が、たとえ比較的低い温度であっても、関係する大気湿度の継続的な高いレベルを有する空気の中で、成分(1)ないし(4)の代表的なものから成る物質混合物から生じるという事実に貢献する。つまり、VCI腐蝕保護の信用性はより高くなる。

#### 【0037】

本発明において、これらの物質混合物は、相当するパウダー状混合体の形態で直接使用され、既知の手法によりVCIパッケージ材料の製品の一部として導入されるので、これらのパッケージ材料はVCI貯蔵部として機能し、これらのパッケージ材料によって、明示された本発明による物質混合物の腐蝕防止特性が特に有利になる。

#### 【0038】

本発明はまた、パッケージの中、密閉空間での貯蔵中に、通常の実用的な金属の保護のために、気相腐蝕抑制剤としての拡大された物質混合物の使用に関係する。通常の実用的な金属としては、鉄、クロム、ニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、銅及びそれらの合金等があり、大気腐蝕に対してこれらの金属を保護していく。本発明による物質混合物は、パッケージの中及び類似密閉空間内で貯蔵中に、大気腐蝕から通常の実用的な金属及びそれらの合金を広い範囲で保護していくために特に使用される。

#### 【0039】

本発明の目的はまた、一つの成分を含む腐蝕抑制剤材料である。その成分は窒素酸の無機塩であり、不動体性を示す金属上の酸化力によって、不動体酸化層の自然発生的形態を生じる。また、もう一つの成分も含む。その成分は、多置換フェノールであり、その特性により水に溶解しないが、不動体酸化物で覆われた金属表面上で高い吸着力を有し、そのような金属表面の腐蝕に対する安定性の一因となる。また、ジヒドロキシ安息香酸の脂肪族エステルを成分として含み、この成分は意外にも亜硝酸塩の効果を維持する。そして不動体酸化層の吸着的安定性の一因となる。また、トコフェロール(2,5,7,8-テトラメチル-2-4',8',12'-トリメチル-トリデシル)クロマン-6-オール)を成分として含む。これは、酸化防止剤として機能する特性のために、意外にも大気中酸素による腐蝕を抑制し、すなわち不動体性の無い金属中の窒素成分(1)への作用を抑制する。また、本発明による物質混合物の他の成分との間で化学反応を抑制することにより、それらの長期間安定性が保証される。そして最後にまた別の成分として二環式テルペン又は脂肪族で置換されたナフタレンを含む。そのかなり高い昇華圧及び水蒸気の揮発性のために、これらは、活性成分(1)ないし(4)の輸送に関して、低温度でさえ保護されるべき金属表面にガス空間を通して運搬物質としても機能する。そして、深く関係する大気湿度レベルと大気湿度の存在下でガス空間を通して運搬物質としても機能する。これらは、ネガティブ腐蝕促進効果を同じように持たないが、本発明による物質混合物の腐蝕防

10

20

30

40

50

止効果は完全に明示され得ることを代わりに保証する。同時に、本発明による成分は少なくとも一つの不活性なフィルターを含む。

#### 【0040】

本発明により提供された成分は、容易に処理でき、基本的に既知の方法による危険の無い、そして使用された多量の量が環境に対して無毒無害なものとして分類され得る有利な物質だけである。それゆえ、安価に使用できる、大規模化において潜在的危険性のない腐蝕防止パッケージ材料を生産するのに特に適している。

#### 【0041】

VCI貯蔵部またはそのように機能するパッケージ材料内への本発明による物質混合物の導入のためには、既知の方法によりできるだけ完全に無水状態で個々の物質と一緒に混ぜることが得策である。 10

#### 【0042】

本発明による物質混合物は、好ましくは以下の重量比内で使用される：

成分(1) : 0.1%から40%

成分(2) : 0.5%から40%

成分(3) : 0.5%から40%

成分(4) : 0.5%から40%

又は、5つの成分全てを使用する場合、

成分(1) : 0.1%から40%

成分(2) : 0.5%から30%

成分(3) : 0.5%から20%

成分(4) : 0.5%から20%

成分(5) : 0.1%から10%

本発明を以下、例を用いてより詳細に説明していく、例に示すように、本発明による混合物中の個々の成分タイプと量、及び各VCI貯蔵部中にある混合物中の量は、各VCIパッケージ材料に使用された製品状態と同じくらいに、保護されるべき金属に依存している。 20

#### 【0043】

##### 【発明の実施の形態】

例1:

本発明による次の物質混合物は無水物質から用意された。 30

#### 【0044】

30.0wt% 亜硝酸ナトリウム

9.0wt% 2,6-ジ-ターシャリー-ブチル-4-メトキシフェノール

11.7wt% 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェノール

16.7wt% 2,4-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル

11.7wt% d-トコフェロール

7.4wt% (1S)-(−)-ボルネオール：(エンド-(1S)-1,7,7-トリメチル-二環式[2.2.1]ヘプタン-2-オール)

13.5wt% 不活性フィルター(シリカゲル)

この混合体5gを、25mLのグラスブレーカーの底にまんべんなく注ぎ、これをグラスジャー(容量1L)中に静置した。イオンを除去した水10mLを入れた2番目のグラスブレーカーを先のグラスブレーカーについて、そこにそれぞれの角度が平面に対して45°で、4つの清浄な基準試験リングをつるした試験体フレームを導入した。それぞれのバッチにおいて、これらの試験リングは、次の材料で作られた。これらは、低合金鉄鋼100Cr6、鋳造された鉄GGL25、AlMg1SiCu及びCu-SFであり、フィルム及び付着物に変色がない。 40

#### 【0045】

さびの開始は、初めに挙げた二つの試験体で視覚的に容易に評価し得る。しかしながら、腐蝕の初期段階では、後者二つの鉄を含まない金属試験体を鑑定することがより難しい。 50

## 【0046】

この状況を改善するために、これらの試験リングの表面状態を、選択された場所での光沢度を計測することによって、そのテストの開始する前に評価した。“GLOSScomp”計測システム(Optronik, Berlin)を、この目的のために使用する。直接及び拡散反射成分から構成された反射カーブを記録し、そのピーク高さP/dBが十分にそれぞれの金属表面の特性を表している。

## 【0047】

初期フィルムの変色または他の腐蝕現象による光沢損失は、通常は記録された開始状態と比較して、Al及びCu基体金属の低いP値によって明示される。そのような変化が起きていることを示すことは、何の光学的補助も無く、単に視覚的に人間の目で感知するだけでは難しい。光学的補助はP/%を決定すれば十分である。金属標本、イオン除去水、及び本発明による物質混合物を入れたジャーは、リングガスケット及びテンションプラケットを持つカバーを使用して、きちんと密封した。室温で16時間の待ち時間の後、容器内部でVCI成分のいわゆる形成期間が終結したとみなしえた。個々の瓶はその後16時間、暖房キャビネット内で40℃に保たれ、その後ふたたび室温で8時間保たれた。この工程サイクル(1サイクル=24時間)を、視覚的な変化がガラス壁を通して試験体で認められるまで繰り返し、最大で42サイクルに及んだ。

## 【0048】

当該試験終了後、個々のAl及びCuリングに関するP%値が記録された。鋼鉄及び鋳造鉄試験体は単に視覚的に評価した。

## 【0049】

本発明による物質混合を参照して、5gばかりの通常のVCIパウダーを同様に試験した。この参照VCIパウダー(R1)は次の成分からなる:

54.0wt% モノエタノールアミンベンゾエート

23.0wt% 1H-ベンゾトリアゾール

23.0wt% フィルター(シリカゲル)

## 試験結果:

鉄含有材料で作られた試験体、鉄含有材料は本発明による物質混合体と一緒に使用されてきたが、4つの各バッチとも、42サイクル後も見かけ上変化を示さなかった。同じことがAl及びCu試験体でも起こった。Al及びCu試験体は、42時間後、P%が0以上+0.5以下であると評価された。これらの発見から、これらの光沢ある金属的外観が、本発明による物質混合物を使って、飽和した湿った空気中で変化しないと断定できる。

## 【0050】

通常の商業的な参照システムを使ったバッチでは、GGL25で作られた試験体は、8から10サイクル後に初期的な点状のさびが見られた。試験を継続するにつれて、その大きさが急激に増加した。11から12サイクル後に、縁上にさびが、鋼鉄リング上で観察された。

## 【0051】

ここでふたたび、Al及びCu試験体の光沢変化を、42サイクル後にのみ計測した。光沢の減少がつねに認められ、ネガティブP値/%によって特定され、AlMg1SiCuの場合には-2.1とより顕著に、Cu-SFの場合には-0.3と平均的であった。

## 【0052】

結果として、参照システムは、銅基体材料のVCI腐蝕保護に対してのみ適している。ここで記載された実施例から、本発明による物質混合物のVCI効果は、通常の実用的な金属に関して比較すると、非常に優位に明示される。

## 【0053】

## 例2:

次の本発明による物質混合物を無水物質から作成した。

## 【0054】

20.0wt% 亜硝酸ナトリウム

10

20

30

40

50

11.0 w t % 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェノール  
 11.5 w t % 2,4-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル  
 12.7 w t % トコフェロール( RRR - - トコフェロール)  
 25.6 w t % ナトリウムベンゾエート  
 6.8 w t % 安息香酸

12.4 w t % (+)-ボルネオール、(エンド-(1R)-1,7,7-トリメチル二環式-[2.2.1]ヘプタン-2-オール)

そして水を加えたエタノール(90%)の中で、これの5%溶液を作成した。

#### 【0055】

水成アルコール性酸ゾルは、未審査ドイツ国特許19708285による、50mLテトラエトキシシラン、200mLエタノール、100mL 0.01N塩酸を室温で20時間かき混ぜて作成した。その後pH4で、70%エタノール中4.2%固体含有量を有した。このような水成アルコール性酸ゾルを、本発明による物質混合物の5%溶液50mLで混ぜ、湿式ロールによるコート紙(クラフト紙70g/m<sup>2</sup>)を使用した。このように準備されたVPI紙を空気乾燥後直ちに、その腐蝕防止効果を、参照システム(R2)として使用された通常の腐蝕防止紙と比較して試験した。参照システム(R2)は、化学分析により、活性成分ジシクロヘキシリルアミン亜硝酸塩、シクロヘキシリルアミンカプリル酸塩及びベンゾトリアゾールを含んでいた。その合計量はおよそ、本発明による物質混合物に匹敵する。

#### 【0056】

リング形態状の試験体(基準試験リング)、低合金スチール100Cr6、鋳造鉄GG125、AlMg1SiCu及びCu-SFが、例1と類比することによってふたたび使用され、試験形式も例1に記載されたようなものである。ここで唯一相違点は、VCI粉末混合体の代わりに、個々の瓶はVCI紙で線引きされた。最低部で直径8cm、側面を13×28cm、及びカバーに関して直径9cmである側面を13×28cmでカットした一つの円形セクションで、VCI紙で線引きされた。イオン除去水を含む試験体フレーム及びグラスブレーカーは正しい位置に静置され、瓶が密閉され、気候ローディングが例1に記載されたように遂行された。

#### 【0057】

しかしながら、試験物体の状態は、この場合にはガラス壁を通しては観察できない。そこで、室温期間、5サイクルごとに、この目的のために短時間バッチを開いた。もし視覚的に変化が認められなければ、気候ローディングを上記記載の手法で継続した。

#### 【0058】

##### 試験結果：

鉄材料からつくられた試験体、及び再び本発明による物質混合物と一緒に使用されてきた試験体は、42サイクル後三つの平行バッチ全てにおいて変化がなかった。

#### 【0059】

同じようなことがAl及びCu試験体においても真実になった。42サイクル後に0以上、+0.5以下のP/%で再び評価された。それらの光沢ある金属外観は、飽和された湿度空気において本発明による物質混合物で変化しないままである。

#### 【0060】

通常の商業的参照システムを使ったバッチにおいて、GGL25で作られた試験体では、8から10サイクル後に初期スポット状のさびが現れ、そのスポットは、試験が継続されるにつれて急激に大きさを増加した。11サイクルから12サイクル後、縁のさびが、鋼鉄リング上で観察できる。

#### 【0061】

A1及びCu試験体の光沢変化は、42サイクル後にだけ再び計測された。光沢の減少はつねに観察され、ネガティブP%値によって特定され、AlMg1SiCuの場合において平均-3.5で、その値は、Cu-SFの場合における-0.5よりも高い数値を再び示した。

10

20

30

40

50

## 【0062】

その結果として、参照システムは、Cu基盤材料のVCI腐蝕保護に関する制限された安定性を有するだけであった。これに反して、本発明による物質混合物は、例に示されたように、使用目的の通常金属に関して、極端な湿潤空気状態の下でさえ確実なVCI特性を明示する。

## 【0063】

例3：

次の物質混合物を無水物質から作成した。

## 【0064】

22.4 wt %	亜硝酸ナトリウム	10
6.0 wt %	2,6-ジ-ターシャリー-ブチル-4-メトキシフェノール	
14.7 wt %	2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-ターシャリー-ブチルフェノール	
15.7 wt %	2,4-ジヒドロキシ安息香酸エチルエステル	
12.7 wt %	トコフェロール(RRR- -トコフェロール)	
<u>12.4 wt %</u>	<u>2,6-ジイソプロピルナフタレン</u>	
8.1 wt %	ステアリン酸カルシウム	
7.8 wt %	カルシウム炭酸塩(スリップ)	
2.2 wt %	シリカゲル(アンチブロック)	
35 wt %	この混合体を65 wt %の通常LDPEと混合し、歩留まりVCIマスターbatchを処理した。逆回転二重スクリューを備えたRheocord 90(Haake)押し出し機を使用した。シリンダーの温度は150であり、ノズルの温度は158である。この混合体を65から80 rpmのスクリュースピードで押し出した。そして冷却切り刻みによって粒状にした。この粒状になったVCIマスターbatchは、歩留まりVCIフィルムのプロー成形によってさらに処理された。目的のために、押し出し機は単一スクリューとリング状ノズルを備えた。完全に3 wt % VCI batchを97 wt %通常LDPE粒状batchで混ぜた後に、175のシリンダー温度、180のノズル放出温度、スクリューレンズ速度が80から85 rpmの間で変動する状態で工程を継続した。平均層厚さが80 μmのVCIフィルムが生産された。(VCI(3))	20
本発明による物質混合物を使用するこのように生産されたVCIフィルムVCI(3)(その重ねられた端シームの切断及び接着)を、バックに加工生産した。炭素鋼C25の金属材料のシート、(90×50×1) mm <sup>3</sup> 冷間圧延した金属材料のシート(Q-Panel, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio USA 44145)、及びZn層をもったフレーム流電気を通じる鉄鋼(ZnSt)(EKO Stahl GmbH, D-15872 Eisenhuttenstadt)は、空間フレームの内部に垂直配置で置かれ、あらかじめ作られたバックに接着された。	30	

## 【0065】

使用された参照システム(R3)は、通常のVCIフィルムであった。それは含まれた、化学分析によって、ジシクロヘキシリアミン亜硝酸塩、ナトリウムモリブデート及びナトリウムベンゾエート、合計量は、本発明による物質混合物のVCI成分と比較しておおよそ2倍に達し、それは110 μmの層厚を有した。

## 【0066】

加えて、類似パッケージをVCI-非含有LDPEフィルム、80 μmで作成した。

## 【0067】

準備されたモデルパッケージの全てを、パッケージ中のVCI成分(形成期間!)で飽和した大気の安定を保証するために、おおよそ17時間室温で一時的に貯蔵した。その後、それらを気候試験キャビネット、代替えの湿潤空気及びDIN EN 60068-2-30による温度気候に適合したモデルHCT4020(Votsch Industriechnik GmbH, D-72304 Balingen)に移動した。ここでは、下記の段階からなる24時間サイクルである。25で6時間及び(RH)=98%、(R

H) = 95%で25から55で3時間熱処理期間、55で9時間及び(RH) = 93%、(RH) = 98%で55から25までの6時間冷却時間、及び25で3時間及び(RH) = 98%である。

**【0068】**

フィルムパッケージを持つ試験金属シートの表面は、それぞれのサイクルの後、透明なフィルム材料を通して調べられた。

**【0069】**

目に見える腐蝕現象がモデルパッケージ上に現れるとすぐに、気候ローディングが、それぞれのサンプル、その後記録されるまで経過したサイクル数を中断した。

**【0070】**

試験結果：代替えの湿潤空気及びモデルパッケージ上の温度応力試験の結果（三つのサンプルからサイクル数の平均値）。

**【0071】**

**【表1】**

パッケージング	DIN EN 60068-2-30によるサイクル数	表面状態	
C25 ± ZnSt/LDPE, 80 μm	5 7	C25のエッジにある最初のさび； ZnSt上のエッジ部位でのスポット状の白いさびの始まり	20
C25 ± ZnSt/VCI (3), 80 μm	40サイクル後の終了	いずれの金属サンプル上でも腐蝕現象はない。	
C25 ± ZnSt/R3, 100 μm	25 21	C25上のスポット状のさび； C25の接触部位、及びZnSt上の切断縁での白いさび	30

この例は、海を越えた輸送、気候状態に対する高いパフォーマンスのVCIフィルムパッケージ材料として本発明による物質混合物の優位性を証明している。この気候条件は、時間短縮手法において選択された湿潤空気温度交互応力試験でシミュレートされた。

**【0072】**

例4：

本発明による次の物質混合物を、無水物質から作成した。

**【0073】**

10.0 wt% 亜硝酸ナトリウム

5.0 wt% 2,6-ジ-ターシャリー-ブチル-4-メチルフェノール

15.0 wt% 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-ターシャリー-ブチルフェノール

16.0 wt% 2,4-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル

11.6 w t % d - トコフェロール  
 12.4 w t % 2,6 - デイソプロピルナフタレン  
 11.7 w t % 1H - ベンゾトリアゾール  
 1.3 w t % ステアリン酸カルシウム  
 8.2 w t % 酸化亜鉛(フィルター)  
4.3 w t % カルシウム炭酸塩(スリップ)  
 1.5 w t % シリカゲル(アンチブロック)

35 w t % のこの物質は再び 65 w t % の通常 LDPE で混合され、歩留まり VCI マスター パッチを処理した。VCI フィルムの生産を増加する状態はまた、例 3 に記載したそれらに一致したので、最終的にふたたび平均 80 μm の厚さの層で VCI フィルムを得た。  
 。(VCI(4))

本発明による物質混合物を使用して生産された VCI フィルム VCI(4) は、シート及びバックを部分的に切断処理した。(重ねられた側面の縫い目を切断及び溶接する。) そして、これらのパックはその後パッケージ電気回路盤に使用された。50.8 × 50.8 mm の寸法の回路盤があり、これは 5 つの基盤の積み重ね、それぞれが VCI パックの中の VCI フィルムの中間に入れた層で溶接された。それぞれの回路基盤は、直流電気 Cu (25 μm) / 化学 Ni (5 μm) / Sud Au (0.3 μm) から成る層システムを有し、貯蔵および輸送操作の後で、その結合能力は保証された。

#### 【0074】

通常の商業的な VCI フィルム (R4) は、参照 VCI パッケージ材料として使用された。VCI パッケージ材料は、シクロヘキシリアルアミンカプリル酸塩、及び VCI 成分としてベンゾトリアゾールを放出した。そして VCI パッケージ材料は、100 μm の厚さの層を持った。さらに付け加えて、パッケージが、LDPE フィルム、100 μm の回路基盤の積み重ねで準備された。

#### 【0075】

このように準備されたモデルパッケージの全てが、すでに例 3 に記載された DIN EN 60068-2-30 による気候状態にさらされた。そして、三つの類似パッケージが気候キャビネットから結合テストのために 20、25、30 及び 35 サイクル後に取り除かれた。室温で乾燥空气中で 2 時間の貯蔵後、パッケージ材料を解放された回路基盤上の結合試験は、マニュアル、Thermosonic Bonder K アンド S 4124 (60 kHz) の手助けをもって遂行された。結合は、Au ベータ 25 μm 結合ワイヤー(ワイヤー牽引強度、8 cN より大きく) 1.7 mm の間隔で回路基盤あたり 170 ポジション。その後 50 結合継ぎ目の安定性がミクロメータースターレーザー LC02 によって試験され、分離力を測定することによって特定化した。(試験方法 MIL-883 D)

平均分離力が 10 cN より大きく、顕微鏡による検出可能なクラッキングが結合部で起こった。

#### 【0076】

##### 試験結果

本発明による物質混合物でパッケージされた全ての回路基盤および上記に記載された気候状態にさらされたすべての回路基盤が、35 サイクル後でさえ結合できるものとして分類された。しかしながら、VCI フリー LDPE フィルム中にパッケージされた回路基盤の場合において、結合能力の 20 サイクル後では結合能力は無かった。

#### 【0077】

参照 VCI フィルム R4 中にパッケージされた回路基盤では、20 から 25 サイクルさらされるサンプルの場合、パッケージを解いてから結合試験までの一時的な時間は、最初 2 時間から少なくとも 8 時間までに延ばされることにより、45% から 37% 内の安定した結合を形成できる。しかしながら、VCI フィルム R4 の中で、25 サイクルを越えてにさらされた全てのサンプルは、もはや結合能力のないものとして分類された。

#### 【0078】

この例は、本発明による物質混合物が、金属をわずかな表面の変化からさえ保護する。そ

10

20

30

40

50

これは、視覚的に知覚できないが、金属上に吸着フィルムを形成することによってこれらの金属の有用性を制限できる。これらのV C I フィルムの相対的に急速な脱着能によって、V C I 手法の使用は、マイクロエレクトロニクスのような将来的に有望である部位でさえ可能になるであろう。この部位では、ここで試験したような過去においてありふれていたV C I システムは不成功に終わった。明らかにそれらが、吸着フィルムの代わりに薄い転化層をあとに残したからだ。しかしながら、金属表面の清潔度、吸着フィルム及び転換層の解離は、特に結合過程において本質的に重要であるが、それは過去の通例のV C I システムでは保証されなかった。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(72)発明者 ゲオルク・ラインハルト

ドイツ連邦共和国、デー - 01309 ドレスデン、バロットシュトラーセ 35

(72)発明者 ウルテ・ルードビッヒ

ドイツ連邦共和国、デー - 01259 ドレスデン、ヨンスドルファー・シュトラーセ 14

(72)発明者 ゲルハルト・ハーン

ドイツ連邦共和国、デー - 34346 ハン・ミュンデン、アム・ガルゲンベルク 21

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平01-213823(JP,A)

特開2000-087268(JP,A)

特開2001-070870(JP,A)

特開昭54-147145(JP,A)

特開昭62-156399(JP,A)

特開平03-140478(JP,A)

特開昭62-063686(JP,A)

特開平10-324982(JP,A)

米国特許第04290912(US,A)

特開平10-324983(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23F 11/00 ~ 11/18

C09K 15/00 ~ 15/34