

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23F 11/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815037.6

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306066C

[22] 申请日 2002.7.29 [21] 申请号 02815037.6

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 30 [33] DE [31] 10137130.6

[86] 国际申请 PCT/EP2002/008432 2002.7.29

[87] 国际公布 WO2003/012170 德 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.30

[73] 专利权人 艾克索防腐研究有限公司

地址 德国德雷斯頓

[72] 发明人 格奥尔格·赖因哈德

乌特·路德维希 格哈德·哈恩

[56] 参考文献

EP 1024181A1 2000.8.2

EP 0976851A1 2000.2.2

US 4290912A 1981.9.22

审查员 马志锋

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 4 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

气相缓蚀剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明描述了物质组合，其具有(1)亚硝酸的无机盐、(2)水溶性的多取代苯酚、(3)二羟基苯甲酸脂族酯、(4)生育酚以及(5)合适的水蒸汽挥发的二环萘或脂族取代的萘，其有利于在较高的相对湿度的空气中在各种物质组合中含有的组分的升华，和这种物质组合在包装中或在封闭的空间中的贮存时应用作为气相缓蚀剂用来常用金属如铁、铬、镍、锡、锌、铝、铜和它们的合金对大气腐蚀的保护。

1、一种缓蚀物质组合物，其含有：

(1) 亚硝酸的无机盐，

(2) 水溶性的多取代苯酚，

(3) 二羟基一苯甲酸脂族酯，和

(4) 生育酚(2, 5, 7, 8-四甲基-2-(4', 8', 12'-三甲基十三烷基)苯并二氢吡喃-6-醇)。

2、根据权利要求1的缓蚀物质组合物，其还含有(5)二环萜或脂族取代的蔡作为水蒸汽挥发性的组分。

3、根据权利要求1的缓蚀物质组合物，以质量计其含有0.1—40%的组分(1)、0.5—40%的组分(2)、0.5—40%的组分(3)、以及0.5—40%的组分(4)。

4、根据权利要求2的缓蚀物质组合物，以质量计其含有0.1—40%的组分(1)、0.5—30%的组分(2)、0.5—20%的组分(3)、0.5—20%的组分(4)、以及0.1—10%的组分(5)。

5、根据权利要求2或4的缓蚀物质组合物，其中组成成分如下调节：在直到80℃的温度范围内、相对空气湿度(RH)≤98%的条件下所有组分以对于蒸汽空间防腐足够的量和速度升华。

6、根据权利要求2或4的缓蚀物质组合物，其中作为升华促进剂而包含的二环萜优选选自蒎烷，并且是樟脑、冰片或由其衍生的取代产物。

7、根据权利要求 2 或 4 的缓蚀物质组合物，其中作为升华促进剂而包含的脂族取代的萘优选选自异丙基取代的萘，并且是 4-异丙基-1,6-二甲基萘（卡达烯）、2,6-二异丙基萘或类似的异丙基萘。

8、根据权利要求 2 或 4 的缓蚀物质组合物，其包含亚硝酸盐金属盐、碱土金属盐或铵盐或它们的混合物作为亚硝酸盐的无机盐。

9、根据权利要求 2 或 4 的缓蚀物质组合物，其包含 2-（2H-苯并三唑-2-基）-4-甲基苯酚、2-（2H-苯并三唑-2-基）-4,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、或类似结构的多取代苯酚中的一种或它们的混合物作为所述水溶性的多取代苯酚。

10、根据权利要求 2 或 4 的缓蚀物质组合物，其含有 2,4-二羟基苯甲酸甲酯、2,5-二羟基苯甲酸甲酯、2,6-二羟基苯甲酸甲酯、3,5-二羟基苯甲酸甲酯、3,4-二羟基苯甲酸乙酯或类似的二羟基苯甲酸脂族酯中的一种或它们的混合物作为二羟基苯甲酸脂族酯。

11、根据权利要求 2 或 4 的缓蚀物质组合物，其含有单个物质或者立体异构体混合物形式的 α -生育酚。

12、根据权利要求 2 或 4 的缓蚀物质组合物，其还含有单独或者混合物形式的樟脑或冰片作为二环萜。

13、根据权利要求 2 或 4 的缓蚀物质组合物，其还含有单独或者混合物形式的 4-异丙基-1, 6-二甲基萘（卡达烯）、2, 6-二异丙基萘或类似的异丙基萘。

14、根据权利要求 2 或 4 的缓蚀物质组合物，其中除组分（1）至（5）外还单独或者以混合物的形式包含形成气相抑制剂的物质。

15、一种用于制备可升华的缓蚀物质组合物的方法，其包括互相混合（1）亚硝酸的无机盐、（2）水溶性的多取代苯酚、（3）二羟基苯甲酸脂族酯、和（4）生育酚。

16、根据权利要求 15 的方法，其中还添加（5）二环萘或脂族取代的萘。

17、根据权利要求 16 的方法，其中以质量计混合 0.1—40% 的组分（1）、0.5—30% 的组分（2）、0.5—20% 的组分（3）、0.5—20% 的组分（4）和 0.1—10% 的组分（5）。

18、根据权利要求 1—14 之一的缓蚀物质组合物以细粉末混合物的形式在金属材料的包装、贮存或运输中作为挥发性的缓蚀剂（VCI、VPI）的应用。

19、根据权利要求 1—14 之一的缓蚀物质组合物的应用，其中所述物质组合物掺入在涂层物质和/或胶体复合材料中从而用以涂覆载体材料，特别是纸、纸板、泡沫材料、纺织物和类似的平面物体，以制备释放 VCI 的包装材料，并用于包装、贮存和运输过程。

20、根据权利要求 1—14 之一的缓蚀物质组合物在制备缓蚀剂中的应用，其中该物质组合物以细粉末混合物的形式与聚合物材料，特别是聚烯烃、聚酰胺、聚酯熔融、喷射或吹炼挤压成活性物质浓缩物（母炼胶）和平面最终产品，以生成释放 VCI 的硬质塑料或薄膜，该硬质塑料或薄膜以其挥发性缓蚀剂（VCI、VPI）的释放能力而在包装、贮存和运输过程中用于金属的防腐。

21、根据权利要求 1—14 之一的缓蚀物质组合物作为在包装、贮存和运输过程中用于常用金属，特别是铁、铬、镍、锡、锌、铝、铜和它们的合金的防腐的挥发性缓蚀剂（VCI、VPI）的应用。

气相缓蚀剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及作为气相缓蚀剂（挥发性缓蚀剂，VCI）的物质组合，其用于保护常用金属如铁、铬、镍、锡、锌、铝、铜以及它们的合金免受大气的腐蚀。

背景技术

众所周知的是，粉末形式的缓蚀剂在通常的条件下有升华的趋势，并且可经由气相到达所要保护的金属表面，从而用于在密闭的空间内如包装物或陈列柜中的金属物体的短暂防腐。

通常根据所要保护的金属来选择气相缓蚀剂（VPI）或挥发性的缓蚀剂（VCI），并且以包装在由蒸汽形式的 VPI 可透过的材料制成的袋子中的粉末的形式使用（参见例如：H. H. Uhlig, 腐蚀和防腐（Korrosion und Korrosionsschutz），Akademie-Verlag Berlin, 1970, 第 247-249 页；K. Barton, 对大气腐蚀的防护—理论和实践（Schutz gegen atmosphärische Korrosion, Theorie und Praxis），化学出版社（Verlag Chemie），Weinheim 1973, 第 96 页及随后的页；或 I. L. Rozenfeld, 缓蚀剂（Korrosionsinhibitoren）(russ.) Izt-vo Chimija, Moskva 1977, 第 320 页及随后的页；A. D. Mercer, Proc. of the 7th Europ. Symp. on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara/Italy, N.S., Sez.V, Suppl. N.9. (1990), 第 449 页）。

用于防腐的现代包装材料含有 VCI，其或者为在多孔泡沫包囊内的片状形式，或者为在聚合物载体材料内的细粉末形式。因此，在专利 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 和 DE-OS 3,545,473 中提出了各种方案，其中将 VCI 放入通过泡沫材料分离并随后用透气性材料覆盖而形成的空腔中，或者将 VCI 加入到用于熔融、喷射或吹炼挤压的聚合物熔融物中，由此将 VCI 包装入胶囊中或透气性的塑料薄膜中，使得生成包装材料（薄膜或硬质材料），由于其结构条件的多孔性，VCI 组分可从其内部连续地升华。

如 JP 56,063,732、US 4,275,835 和 DD 295,668 中所述，也已经试验了在聚合的固体材料发泡过程中加入 VCI。另外，将 VCI 组分溶解于合适的溶剂中和涂覆于所用的包装材料上，由此可制备含 VCI 的包装材料。例如在 JP 61,227,188、JP 62,063,686、JP 63,028,888、JP 63,183,182、JP 63,210,285、DE-PO 1521900 和 US 3,887,481 中描述了采用各种不同的活性物质和溶剂的此类方法。

然而，因为如此得到的 VCI 包装材料通常包含只松散地置放于载体材料（如纸张、纸板、泡沫材料等）中的结构限定空腔中的活性物质，从而有机械破裂和活性物质颗粒流出的危险，以致于不能保证这样处理加工的载体材料在其应用时具有对于防腐所主要需要的 VCI 的比表面浓度。

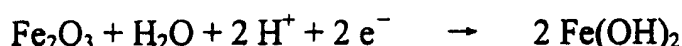
为了克服这个缺点，US-PS 5,958,115 公开了一种防腐用复合材料，其由金属氧化物溶胶的混合物、可升华的缓蚀剂和其他的添加剂构成，而且在载体材料上形成所用金属氧化物和添加剂的固体附着的、充足多孔的凝胶膜，使得缓蚀剂（VCI）从该凝胶膜以均匀一致的、长效的释放速度释放。

根据 ISO 定义，缓蚀剂是一种“化学物质”，其在合适的浓度下减小腐蚀体系中的腐蚀速度但不显著改变任意的另一种腐蚀剂的浓度。术语缓蚀剂的应用应该根据金属的种类和缓蚀剂在其中有效的环境而更清楚地确定（参见金属和合金的腐蚀-术语和定义 (Corrosion of metals and alloys – Terms and definitions)；ISO 8044 - 1986）。

VCI 应用的主要原理是保持或强化内在的、通常只有有限的防护作用的原生氧化物层,该原生氧化物层在每种金属上通过与大气接触非常快地形成,但是如果没有光学辅助剂,通过纯粹的视觉是看不到的(K. Barton, 同上; E.Kunxe (Hrsg.), 腐蚀和防腐 (Korrosion und Korrosionsschutz), 第三卷, Wiley-VCH, Berlin, Weinheim, New York 2001,第 1680 页及随后的页)。

对于上述原生氧化物层的种类和性能,可把已知的所用金属以及它们的合金分为二类,一类为可钝化的金属,其对于起防护作用的原生氧化物层的保持或后形成需要足够强的氧化剂,而另一类称为不可钝化的金属,钝化氧化物层只能通过强氧化剂的作用而进行化学和/或结构的改变,使得附着于基材上,从而也失去了防腐作用。

用下面的例子来清楚地区分在所用的二类金属之间存在的差别。对于属于可钝化的金属种类的铁材,原生氧化物层例如主要由 Fe (III) 氧化物构成。假如金属表面受潮,例如在由于温度降低的情况下在水蒸汽饱和了的空间中已经形成冷凝水膜时,不用同时足够强的氧化剂起作用,金属的腐蚀就已经开始,由此上述氧化物转变成 Fe (II) 化合物,例如:



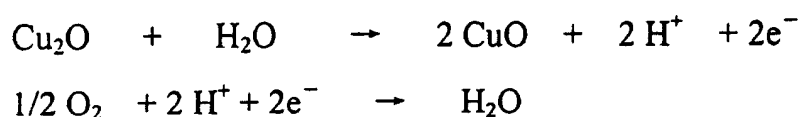
对于基材金属腐蚀的阳极步骤:



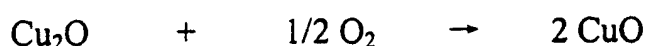
阴极起作用。

例如铜属于必须归属于不可钝化的金属的种类中的金属,其原生氧化物层对于其他的氧化是敏感的。它的原生氧化物层已知主要由氧化物

Cu_2O 构成, 并且只有在水性介质中与 pH 值无关地稳定, 其中所述水性介质不含有已溶解的强氧化剂。与此相反, 在潮湿的气中氧的作用下, 较快地生成氧化物 CuO , 其作为黑色的沉积是可看得到的, 而且由于它的晶体晶格大小而不能与金属基材连生 (没有取向生长), 所以不能提供任何防腐保护作用。铜的大气腐蚀的起始反应方程式如下:

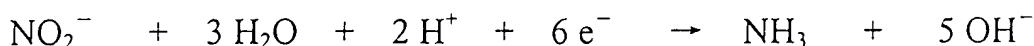
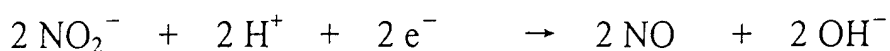


而作为消除钝化状态的总反应为:



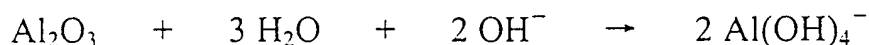
大部分常用的金属在与水性介质接触时是可钝化的。所以镍是与铁类似的, 因为它的原生氧化物层含有 Ni_2O_3 。对于铬是由 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrOOH}$ 导致钝化状态, 对于锡是由 SnO/SnO_2 导致钝化状态, 对于锌是由 ZnO 导致钝化状态, 而对于铝是由 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ 导致钝化状态。当保证在足够强的氧化剂的作用下时, 这种钝化氧化物层在中性的水性介质中保持稳定, 或在局部的机械磨蚀 (磨损、侵蚀) 后又自发地形成 (E. Kunze, 同上)。

作为硝酸盐的亚硝酸盐已经被证明作为这样的钝化氧化剂是非常成功的。所以它们很久以来已被用作气相缓蚀剂。特别是较易挥发的二环己基硝酸铵已经在 50 多年来一直被用作气相缓蚀剂 (参见 Uhlig, Barton, Rozenfeld, Kunze, 同上), 并且在许多专利文献中被用作 VCI 配料的组分 (例如: 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)。亚硝酸根离子作为氧化剂的作用是与它的电化学还原性相关的, 对此可以列出下面的反应方程式:



因为这些反应都导致生成氢氧根离子—— OH^- ，所以它们在水性介质中进行的越不剧烈，该介质的 pH 值就越高。

在这方面，二环己基胺或通过二环己基硝酸铵的离解而生成的二环己基铵离子在室温下在水中达到 pH 值 ≈ 9 不是优选的。在此，这不仅对于亚硝酸盐的钝化剂作用的发挥不利，而且还危害锌和铝材的钝化氧化物层的稳定性。已知这些金属的氧化物只在中性范围是稳定的，而在 pH >8 时就要更多地溶解分解生成锌酸盐或铝酸盐：



在制备不仅用于金属铁而且至少还用于镀锌的钢材和铝材的 VCI 包装材料的努力中，还尝试了形成 VCI 组合，其不仅含有亚硝酸胺，而且还含有在金属表面上的冷凝水膜中具有 pH 调节作用的组分，使得不导致钝化氧化物层的溶解分解。

在这方面提出了组合使用亚硝酸盐-胺混合物与其他可升华物质，如中等强度至弱的、饱和或不饱和羧酸盐，参见例如 US 2,419,327、US 2,432,839、US 2,432,840、DE 714,725。这样，当常用的铝和锌材与水性介质或冷凝水膜接触时，如果钝化氧化物层不被机械损坏或由于络合物形成剂的作用而溶解分解，能够使得对这些材料的更好防护变得容易，但是由于这些组分，同时减小了亚硝酸盐的钝化剂性能。取决于各羧酸/盐体系，在有或没有胺的情况下，所述的羧酸盐已知在水性介质中或在金属表面上的冷凝水膜中都构成更高缓冲容量的 pH 缓冲体系，从而阻止氧化剂

的可还原性，这从上述的对于亚硝酸盐的还原反应的原理上看就变得清楚。当所涉及到的反应介质还没有具有高浓度的 OH^- 离子或者从介质中定期地提取所形成的 OH^- 离子或者将在介质中的氧化剂浓度调节得比相应的 OH^- 离子高许多时（如通过从一个地方连续地后续提供氧化剂的已转化份额），这些对于钝化效应必需的反应已知只是自动地从左至右进行。

当起钝化作用的氧化剂被以高许多的浓度应用时，所有常规使用的 VCI 组合因此可以在实际的转化中是富有成效的，其中 VCI 组合除了含有氧化剂外，如亚硝酸盐、铬酸盐或有机氮化合物，还含有胺或羧酸胺。然而这种情况从相应的专利文献中不是总是毫无困难地可认识到的，因为浓度范围通常都给出得非常宽大，在这个浓度范围内根据发明的 VCI 组合也是可使用的。例如 US-PS 600,328 描述了此等含氧化剂的 VCI 组合，在此推荐用尽可能多的有机亚硝酸盐，或在 DE-PS 814 725 中提出了在以下条件下含有机含氮碱（如羧酸盐、哌啶化合物、噁唑化合物或吗啉化合物）的亚硝酸盐：包装材料应涂覆上至少 $0.5-20 \text{ g 亚硝酸盐}/\text{m}^2$ ，而且只有当包装的内空间释放至少 $35-600 \text{ g}/\text{m}^3$ 时，才提供可靠的防护作用。

因为由于上述的氧化剂已知或多或少对人和环境有危害作用，今天对它们的实际应用已被限制，而且有在配料中的浓度以及最大允许工作场所浓度（MAK 值）的限制值（参见例如根据 EG 准则 67/548/EWG 包括每年调整的物质分类和配制），所以上述具有过高的钝化剂份额的 VCI 组合不再是可使用的。

作为对此的代替方案，例如在 US-PS 5,209,869、US-PS-5,332,525 和 EP 0662 527 A1 提出，由具有或没有钼酸盐的亚硝酸盐和羧酸胺构成的 VCI 混合物还要与干燥剂如硅胶组合，从而尽可能长地推迟在所要防护的金属表面上形成冷凝水膜以及与之相连的 pH 效应。然而这种方案有致命的缺点，即在包装材料上或在包装材料中固定的 VCI 体系由于有干燥剂而有强烈的吸收环境水分的趋势，这又导致损害 VCI 组分的释放速度，

从而导致 VCI 防腐效应的减小。

另一方面，在近年来随着我们地球上经济区域的日益增长的全球化和紧密联系，对可靠起作用的 VCI 体系和 VCI 包装材料的需求已经极大地提高了，在贮存和运输过程中 VCI 的应用确实比迄今为止常用的短暂防腐方法更有利于环境得多，而且成本更低廉得多，迄今为止常用的短暂防腐方法为涂覆油、脂肪和蜡，在从材料中去除这种防腐剂时要产生大量的难以清除的有机溶液。

大部分迄今为止已知的同时含有亚硝酸盐和胺的 VCI 体系不能具有出于上述的原因而必需的可靠性。作为其他的不安全因素在这之间已经被证实，即首先作为 VCI 组分引入的仲胺和环状的含氮化合物，如吗啉和哌啶容易转变成 N-亚硝基化合物。这种 N-亚硝胺通常作为弱氧化剂并促进金属的腐蚀。然而更加不足之处是它的致癌的作用，这阻碍了这种 VCI 体系的大规模工业利用。

首先试验通过取代亚硝酸盐来克服这缺点，因为可以猜测，胺的亚硝基化只能是因为亚硝酸盐的同时存在而引起的。所以在 US-PS 4,0510,66 中不用亚硝酸盐而用 m-硝基苯甲酸盐和二硝基苯甲酸盐，与此相反 DD-PS 268 978 和 DD-PS 295 668 提出用二环己基胺-o-硝基苯酚盐和二环己基胺-m-硝基苯甲酸盐。US-PS 1,224,500 最终总结出将挥发性的脂肪族和芳族硝基化合物与杂环胺一起联用，并且具体提出了 2-硝基丙烷、硝基苯和二硝基苯。然而，一方面证实了这种代替氧化剂的钝化剂性能与亚硝酸盐相比弱得多，另一方面，达不到在同时应用胺时避免形成 N-亚硝胺的期望效应。同时已知的是，正是这种所述的 VCI 组分如吗啉和二环己基胺已经被空气的通常组成成分亚硝基化，特别是在与金属接触时和在较高的温度下。这实际上禁止了在塑料中加入这些组分，因为这种熔融、喷射或吹炼挤压已知是在 200℃ 的温度下在金属装置中进行。

正是为了满足对含有 VCI 的薄膜和硬质塑料用于完成远洋运输的需

求,提出了用不含胺的但含亚硝酸盐的 VCI 体系。所以在 US-PS 3,836,077 中提出了亚硝酸盐与硼酸盐和酚的组合,酚是由苯乙烯单、二或三取代的。在该专利中没有提出使用这种芳族取代的酚的目的。然而可以猜测,其作为抗氧化剂只可能应该是保证聚烯烃薄膜对于大量所含的亚硝酸盐的氧化作用的稳定性。只要不附加加入在上述专利中也要求保护的苯基- β -萘基胺,仅有少量的亚硝酸盐从由聚乙烯及其组合制成的薄膜中升华。由于有这种胺的存在,可以改善亚硝酸盐的释放速度,然而不符合保持不含胺的目的。此外用这种胺不能使硼酸盐和芳族取代的酚达到升华。

与此相反, US-PS 4,290,912 提出了无机亚硝酸盐与三取代的酚和硅胶联用制备 VCI 薄膜,并且还给出了实施例,在酚的情况下只是脂族取代的,首先指的是 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚(丁基羟基甲苯, BHT)。因为这种经取代的酚在通常的温度下已经有升华的趋势,所以用亚硝酸钠或亚硝酸钾与它的组合在没有挥发性的胺的共同作用下也可以达到改善升华速度的目的,只是在金属表面上到达的亚硝酸盐在没有其他组分共同作用时实现不了可靠的 VCI 防腐。对于钝化金属,必须具有在对于钝化有利的范围内调节在冷凝水膜中的 pH 值的组分与对通过吸附形成钝化氧化物层有稳定作用以防止溶解分解的组分的共同作用(参见例如 E. Kunze, 同上)。对于同时存在非钝化金属如铜材时,亚硝酸盐的单独作用就可能导致强烈的腐蚀。

具体而言,很久以来是用苯并三唑来防护铜和铜合金免受大气的腐蚀(参见例如 Barton, Mercer, 同上)。然而,因为这种化合物的升华趋势较小,所以在 DE-PS 1182503 和 US-PS 3,295,917 中提出首先将这种 VCI 的储存物调节到较高的温度(直到约 85°C),与此同时冷却金属物体,在该金属物体上应该发生冷凝。与此相反,在 US-PS 2,941,953 和 3,887,481 中描述了用苯并三唑和/或甲苯基三唑浸渍纸。这可以用有机溶剂,如四氯乙烯,其尽可紧且密实地用经过如此浸渍的 VCI 包装材料包裹所要防

护的金属部件，以保持 VCI 包装材料和所要防护的金属表面之间的距离尽可能地小。然而，这种技术有上述的缺点，即极细小的粉末颗粒形式的活性物质只有极少量可以附着在纸上，并且能容易掉落，以致于这种包装材料的防腐性能是不可靠的。

当同时还加入其他可升华的粉末状固体物质时，VCI 包装材料中的苯并三唑和甲苯基三唑的升华趋势类似于无机亚硝酸盐和硝酸盐也是增加的。在此，EP 0662527 提出了苯并三唑与环己基胺苯甲酸盐和乙胺苯甲酸盐的混合物或苯并三唑与不含水的钼酸钠和二环己基胺亚硝酸盐的混合物，US-PS 4,051,066 和 UD-PS 4,275,835 提出了苯并三唑与钼酸铵和钼酸胺、苯甲酸胺和硝酸胺的混合物，US-PS 4,973,448 提出了苯并三唑与有机羧酸酯、磷酸盐和胺的混合物，最后 JP 62063686 和 JP 63210285 A 提出了苯并三唑与芳族羧酸的碱金属盐和胺盐。

例如在 JP 62109987、JP 61015988、DD-PS 268978 和 DD-PS 298662 中描述了苯并三唑、甲苯基三唑或甲基苯并三唑与其他的氮有机挥发性固体的组合。其缺点是，所有铵离子组分和含胺的组分由于它们或多或少与金属离子形成络合物的明显趋势又降低了三唑首先对有色金属的防护作用。此外，上述胺和铵化合物是强烈亲水的。含有这种物质的 VCI 包装材料如上所述趋向于强烈地吸水。随后，由于它们的水解通常导致其升华趋势强烈地下降，这不可避免地导致防腐效应的减小。

在 JP-PS 03079781 中提出利用 VCI 和三唑结构的缓蚀剂效应的优点，代替物质组合三唑/胺而只用烷基氨基三唑。事实上明确提出的物质 3-氨基-1, 2, 4-三唑和 3-氨基-5-甲基-1, 2, 4-三唑具有较高的挥发速度，然而首先对于铜没有如苯并三唑和甲苯基三唑那么明显的防腐效应。

现在如果为现代化的包装、贮存和运输技术制备具有 VCI 组分的硬质塑料和塑料薄膜，而且所使用的 VCI 添加剂能保证对于尽可能宽的金属

集装架的 VCI 防腐，那么对于其制备基本上可解决下列问题：

- 首先在挤压过程进行的温度下应将 VPI 的高挥发性考虑在内，因为这可导致缓蚀剂强烈地过渡到气态，从而导致这种物质的损失，以及导致薄膜的起泡，损害它的完整性，并且导致它的固体和防护性能不可控制地降低。
- 第二要考虑的是，在挤压过程的混合物加工过程中可导致缓蚀剂的热分解和导致组分之间或与聚合物基体的化学反应。并且还要总地导致严重的缺点，即许多迄今为止常用的 VPI 以这种方式不再能应用，必须通过新的活性物质代替。

发明内容

本发明的目的是提供对上述传统的缓蚀剂改进了的具有升华能力的、缓蚀的物质和物质组合，其特别地在实际感兴趣的气候情况下，在技术包装内和类似的封闭空间内以足够的速度从相应的包装材料内升华，并且在所述空间内的金属表面上吸附和/或冷凝后，所形成的条件将使通常常用的金属可靠地免受大气的腐蚀。此外，本发明的目的还在于提供用于制备经改善的 VCI 包装材料的这种物质和物质组合的制备或加工方法。

根据上述目的，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其含有：

- (1) 亚硝酸的无机盐，
- (2) 水溶性的多取代苯酚，
- (3) 二羟基一苯甲酸脂族酯，和
- (4) 生育酚 (2, 5, 7, 8-四甲基-2-(4', 8', 12'-三甲基十三烷基)苯并二氢吡喃-6-醇)。

在一个优选实施方案中，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其还含有 (5) 二环砧或脂族取代的萘作为水蒸汽挥发性的组分。

在一个优选实施方案中，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其以质量计其含有 0.1—40% 的组分 (1)、0.5—40% 的组分 (2)、0.5—40% 的组分 (3)、以及 0.5—40% 的组分 (4)。

在一个优选实施方案中，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其以质量计其含有 0.1—40% 的组分 (1)、0.5—30% 的组分 (2)、0.5—20% 的组分

(3)、0.5—20%的组分(4)、以及0.1—10%的组分(5)。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其中组成成分如下调节:在直到80℃的温度范围内、相对空气湿度(RH)≤98%的条件下所有组分以对于蒸汽空间防腐足够的量和速度升华。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其中作为升华促进剂而包含的二环萜优选选自蒎烷,并且是樟脑、冰片或由其衍生的取代产物。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其中作为升华促进剂而包含的脂族取代的萘优选选自异丙基取代的萘,并且是4-异丙基-1,6-二甲基萘(卡达烯)、2,6-二异丙基萘或类似的异丙基萘。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其包含亚硝酸碱金属盐、碱土金属盐或铵盐或它们的混合物作为亚硝酸的无机盐。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其包含2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、或类似结构的多取代苯酚中的一种或它们的混合物作为所述水溶性的多取代苯酚。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其含有2,4-二羟基苯甲酸甲酯、2,5-二羟基苯甲酸甲酯、2,6-二羟基苯甲酸甲酯、3,5-二羟基苯甲酸甲酯、3,4-二羟基苯甲酸乙酯或类似的二羟基苯甲酸脂族酯中的一种或它们的混合物作为二羟基苯甲酸脂族酯。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其含有单个物质或者立体异构体混合物形式的 α -生育酚。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其还含有单独或者混合物形式的樟脑或冰片作为二环萜。

在一个优选实施方案中,本发明提供了一种缓蚀物质组合,其还含有单独或者混合物形式的4-异丙基-1,6-二甲基萘(卡达烯)、2,6-

二异丙基萘或类似的异丙基萘。

在一个优选实施方案中，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其中除组分（1）至（5）外还单独或者以混合物的形式包含形成气相抑制剂的物质。

在一个优选实施方案中，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其包括互相混合（1）亚硝酸的无机盐、（2）水溶性的多取代苯酚、（3）二羟基苯甲酸脂族酯、和（4）生育酚。

在一个优选实施方案中，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其中还添加（5）二环萘或脂族取代的萘。

在一个优选实施方案中，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其中以质量计混合 0.1—40% 的组分（1）、0.5—30% 的组分（2）、0.5—20% 的组分（3）、0.5—20% 的组分（4）和 0.1—10% 的组分（5）。

在一个优选实施方案中，本发明提供了一种缓蚀物质组合，其以细粉末混合物的形式在金属材料的包装、贮存或运输中作为挥发性的缓蚀剂（VCI、VPI）的应用。

本发明还提供了上述缓蚀物质组合的应用，其中所述物质组合掺入在涂层物质和/或胶体复合材料中从而用以涂覆载体材料，特别是纸、纸板、泡沫材料、纺织物和类似的平面物体，以制备释放 VCI 的包装材料，并用于包装、贮存和运输过程。

本发明还提供了上述缓蚀物质组合在制备缓蚀剂中的应用，其中该物质组合以细粉末混合物的形式与聚合物材料，特别是聚烯烃、聚酰胺、聚酯熔融、喷射或吹炼挤压成活性物质浓缩物（母炼胶）和平面最终产品，以生成释放 VCI 的硬质塑料或薄膜，该硬质塑料或薄膜以其挥发性缓蚀剂（VCI、VPI）的释放能力而在包装、贮存和运输过程内用于金属的防腐。

本发明还提供了上述缓蚀物质组合作为在包装、贮存和运输过程中用于常用金属，特别是铁、铬、镍、锡、锌、铝、铜和它们的合金的防腐的挥发性缓蚀剂（VCI、VPI）的应用。

通过下面的实施例更清楚地解释本发明。如上所述，根据本发明的混合物中的各种组分的种类和量以及所述混合物在各种 VCI 储料中的量将

取决于所要防护的金属以及所用 VCI 包装材料的制备条件。

具体实施方式

实施例 1

从不含水的物质制备下面的根据本发明的物质组合：

30.0 质量%	亚硝酸钠
9.0 质量%	2, 6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚
11.7 质量%	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚
16.7 质量%	2,4-二羟基苯甲酸甲酯
11.7 质量%	d-生育酚
7.4 质量%	(1S)-(-)-冰片：(内-(1S)-1, 7, 7-三甲基 二环[2.2.1]庚烷-2-醇)
13.5 质量%	惰性填料（硅胶）

这些混合物各 5 g 分配到 25 ml 烧杯底部，将其放入 Weckglas 中（容量为 1 L）。在烧杯旁边放置第二个有 10 ml VE 水（经完全脱盐的水）的烧杯。然后放入试件支架，在支架上每次以与水平线呈 45° 的倾角挂上 4 块经净化的标准测试环。每次放入的试环由材料低合金钢 100Cr6、铸铁 GGL25、AlMg1SiCu 和 Cu-SF 构成，没有氧化变色薄膜和沉积。

对于首先提到的二种试件可以肉眼容易确定正在形成的锈。与此相反，对于后提到的二种有色金属试件的腐蚀起始阶段是较难识别的。

在此为了设法解决此问题，这些试环的表面状态在测试之前通过测量所选择位置处的光泽来判断。在此应用“GLOSScomp”测试体系（OPTRONIK, Berlin），记录下由直接的和扩散的反射部分构成的反射曲线，它的峰高 P/dB 充分地表示出每种金属表面的特性。

由第一变色氧化薄膜或其他腐蚀现象引起的光泽损失对于 Al 基材料

和 Cu 基材料与固定的起始状态比较可观察到较小的 P 值。为表示已经发生这样的变化, 其在没有光学辅助剂下用眼睛纯粹视觉上只能困难地观察到, 测出 $\Delta P/\%$ 就已足够。

具有金属试样、VE 水和根据本发明的物质组合的 Weckglaeser 被严密密封, 在此各自用具有密封圈的盖以及紧固箍。在室温下在 16 小时的停留等待时间后可以观察到在容器中作为自成一体的 VCI 组分的所谓结构相。各个 Weckglaeser 置于 40°C 的暖箱中 16 小时, 随后又在室温下置放 8 小时。这种循环加载 (1 循环 = 24 小时) 长时间地重复进行, 直至通过玻璃壁可确定在试件处有视觉上的变化, 或等待 42 个循环的最大加载。

在试验结束后, 对各个 Al 和 Cu 环记录下 $\Delta P/\%$ 值。钢和铸铁试件只用视觉判断。

与根据本发明的物质混合物比较, 以相同的方式检测 5 g 一份的商业上常用的 VCI 粉末。这种参比 VCI 粉末 (R1) 由下列物质构成:

54.0 质量%	单乙醇胺苯甲酸盐
23.0 质量%	1H-苯并三唑
23.0 质量%	填料 (硅胶)

试验的结果:

由铁材构成的试件, 其已经与根据本发明的物质混合物一起使用, 对所有 4 个平行配料在 42 个循环后没有发生改变的外观。Al 和 C-试件也是这样。这是在 42 个循环后通过 $0 \leq \Delta P/\% \leq 0.5$ 而证实。由此而得出, 它的金属光泽外观在用根据本发明的物质组合饱和了的潮湿空气中保持不变。

对于具有商业上常用的参比体系的配料装置显示, 由 GGL25 制成的试件在 8—10 个循环后就出现第一个点状的锈点, 其随着试验的进行快速扩大。在钢环处可在 11—12 个循环后观察到边缘锈。

Al 和 Cu 试件的光泽性能在此也只在 42 个循环后重新测量。在此总是可确定光泽的减小，其以负的 ΔP 值/%为标志，对于 AlMg1SiCu 具有 -2.1 的平均值而比 Cu-SF 的 -0.3 显著得多。

所以参比体系只对于 Cu 基材的 VCI 防腐是适用的。从这个实施例得出根据本发明的物质组合对于常用金属的 VCI 效应与参比体系相比是优越的。

实施例 2

从不含水物质制备下列根据本发明的物质组合：

20.0 质量%	亚硝酸钠
11.0 质量%	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚
11.5 质量%	2, 4-二羟基苯甲酸甲酯
12.7 质量%	生育酚 (RRR- α -T.)
25.6 质量%	苯甲酸钠
6.8 质量%	苯甲酸
12.4 质量%	(+)-冰片:(内-(1R)-1,7,7-三甲基二环[2.2.1] 庚烷-2-醇)

和在乙醇 (90%) /水中制成 5% 的溶液。

含水的乙醇酸性溶胶，其根据 DE-OS 19708285 由 50 ml 四乙氧基硅烷、200 ml 乙醇和 100 ml 0.01N 盐酸在室温下通过 20 小时的搅拌而制得，之后在 pH $\approx$ 4 下在 70% 乙醇中具有 4.2% 固体物质含量，该溶胶与 50 ml 根据本发明的物质组合的 5% 溶液混合，用此通过湿轧而涂层在纸张（牛皮纸 70 g/m²）上。这样制得的 VPI 纸在空气中直接干燥后与作为比较用的商业上常用的防腐纸的参比体系（R2）一起进行防腐作用试验。参比体系（R2）根据化学分析含有活性物质二环己基胺亚硝酸盐、环己基胺

辛酸盐和苯并三唑，在此，总份额大约与根据本发明的物质组合相当。

与实施例 1 类似又是采用环状的低合金钢 100Cr6、铸铁 GGL25、AlMg1SiCu 和 Cu-SF 作为试件，检测程序也类似于实施例 1 中所描述的。现在的一些差别是，代替 VCI 粉末混合物，现在用 VCI 纸贴在各个 Weckglaeser 内，每 1 个圆形切片的规格在底部具有 $\phi 8\text{ cm}$ 、外壁 $13\times 28\text{ cm}$ ，而对于盖的另一个圆形切片的规格具有 $\phi 9\text{ cm}$ 。然后放入试件支架和盛有 VE 水的烧杯，如实施例 1 中所述封闭盖上 Weckglaeser 并进行温度加载。

然而因为现在试样的状态不能通过玻璃壁观察到，所以出于这个目的在每 5 个循环后在室温阶段打开配料装置。假如确定没有视觉上的改变，那么以已描述的方式继续进行温度加载。

试验的结果：

由铁材制成的试件，其与根据本发明的物质混合物一起使用，在所有 3 个平行配料中在 42 个循环后又没有发生外观改变。

对于 Al 和 Cu 试件也是这样。这在 42 个循环后又通过 $0\leq\Delta P/\%\leq+0.5$ 而证实。由此而得出，它的金属光泽外观在用根据本发明的物质组合饱和了的潮湿空气中保持不变。

具有商业上常用的参比体系的配料显示，由 GGL25 制成的试件在 8—10 循环后就出现第一个点状的锈点，其随着试验的进行快速扩大。在钢环处可在 11—12 个循环后观察到边缘锈。

Al 和 Cu 试件的光泽性能只在 42 个循环后重新测量。在此总是可确定光泽的减小，其以负的 ΔP 值/%为标志，对于 AlMg1SiCu 具有 -3.5 的平均值，又比 Cu-SF 的 -0.5 显著得多。

所以参比体系只对于以 Cu 基材料为条件的 VCI 防腐是合适的，而根据本发明的物质组合，如本实施例所示，对于常用的金属即使在极其潮湿

的空气条件下也发挥可靠的 VCI 性能。

实施例 3

从不含水的物质制备下列根据本发明的物质组合：

22.4 质量%	亚硝酸钠
6.0 质量%	2, 6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚
14.7 质量%	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4, 6-二叔丁基苯酚
15.7 质量%	2, 4-二羟基苯甲酸乙酯
12.7 质量%	生育酚 (RRR- α -T.)
<u>12.4 质量%</u>	<u>2, 6-二异丙基萘</u>
8.1 质量%	硬脂酸钙
7.8 质量%	碳酸钙 (滑脱物)
2.2 质量%	硅胶 (抗结块)

35 质量%的所述混合物与 65 质量%的常用 LD-PE 混合并加工成 VCI 母炼胶。在此应用具有对转的双螺杆的挤压机 Rheocord 90 (HAAKE)。以 65-80 转/min 的螺杆转数,在约 150℃的汽缸温度和 158℃的喷嘴温度下挤压,然后通过冷铸模制成粒状。这种制成粒状了的 VCI 母炼胶通过吹炼挤压法进一步加工成薄膜,在此,挤压机装备有单螺杆和环形喷嘴。在 3 质量%的 VCI 母炼胶与 97 质量%的常用的 LD-PE 颗粒充分混合后,在 175℃的汽缸温度和 180℃的喷嘴出口温度下工作,在此螺杆转数在 80-85 转/min 之间变化。由此制成具有平均层厚为 80 μ m 的 VCI 薄膜(VCI (3))。

这样应用根据本发明的物质组合制得的 VCI 薄膜 VCI (3) 被加工成袋 (经重叠的侧缝的切割和焊制)。经冷轧的材料碳钢 C25 的板材 (90×50×1) mm³ (Q 板条, Q 板条实验室产品(Qpanel, Q-Panel Lab Products),

Cleveland, Ohio 44145 USA)、和具有 $18\ \mu\text{m}$ 镀锌层的经热镀锌的钢 (ZnSt) (EKO Stahl GmbH, D-15872 Eisenhuettendorf) 分别被以 $\perp$ 形排列的装置在间隔间距的范围内, 然后焊入在经预制的袋中。

商业上常用的 VCI 薄膜可作为参比体系 (R3), 其根据化学分析含有二环己基胺亚硝酸盐、钼酸钠和苯甲酸钠, 总量为约根据本发明的物质组合二倍的量, 并具有 $110\ \mu\text{m}$ 的层厚。此外制成具有不含 VCI 的 LDPE 薄膜, $80\ \mu\text{m}$ 的同类型的包装。

所有制得的模型包装还要在室温下中间储存约 17 小时, 以保证在包装中 VCI 组分调节成经饱和的气氛 (构成阶段)。然后将其放入温控试验箱中, HC 4020 型 (VOETTSCH Industrietechnik GmbH, D-72304 Balingen), 其根据 DIN EN 60068-2-30 调节潮湿空气和温度变化的气候。在此, 由下列时段构成一个 24 小时的循环: 6 小时 25°C 和 $(\text{RH}) = 98\%$, 3 小时在 $(\text{RH}) = 95\%$ 下从 25 到 55°C 的加热阶段, 9 小时在 $(\text{RH}) = 93\%$ 下 55°C 和 6 小时在 $(\text{RH}) = 98\%$ 下从 55 到 25°C 的冷却阶段, 以及 3 小时 25°C 和 $(\text{RH}) = 98\%$ 。

用薄膜包裹的试板可在每个循环之后通过透明的薄膜材料观察检查。

一旦模型包装出现可见的腐蚀现象, 就中断对所用试样的温度加载, 和记录所进行的循环数。

试验的结果:

包装	根据 DIN EN 60068-2-30 的循环数	表面状态
C25 $\perp$ ZnSt/LDPE, 80 μm	5 7	在 C25 在边缘首先的锈; 在 ZnSt 在边缘区域开始点状的白锈
C25 $\perp$ ZnSt/VCI (3), 80 μm	在 40 后中断	在二种金属试样中没有腐蚀现象
C25 $\perp$ ZnSt/R3, 110 μm	25 21	在 C25 点状的锈 在 ZnSt 在与 C25 接触处和剪切边缘处白锈

表 1: 模型包装的潮湿空气-温度变化加载的结果 (3 个平行试样的平均循环数)

这个实施例表明了根据本发明的物质组合用于远洋运输中作为高效能力的 VCI 薄膜包装材料的优势, 其用所选择的潮湿空气-温度变化加载快速地调节气候条件。

实施例 4

从不含水的物质制备下列根据本发明的物质组合:

10.0 质量%	亚硝酸钠
5.0 质量%	2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚
15.0 质量%	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4, 6-二叔丁基苯酚
16.0 质量%	2, 4-二羟基苯甲酸甲酯
11.6 质量%	d-生育酚
12.4 质量%	2, 6-二异丙基萘

4.3 质量%	硬脂酸钙
8.2 质量%	氧化锌（填料）
4.3 质量%	碳酸钙（滑脱物）
1.5 质量%	硅胶（抗结块）

35 质量%的上述混合物与 65 质量%的常用 LD-PE 混合并加工成 VCI 母炼胶。包括随后的 VCI 薄膜的制备条件也相应于在实施例 3 中所描述的条件，使得在最终的效果中又制成具有 $80\text{ }\mu\text{m}$ 平均层厚的 VCI 薄膜（VCI（4））。

这样应用根据本发明的物质组合制得的 VCI 薄膜 VCI（4）被部分加工成片或袋（经重叠的侧缝的切割和焊制），然后用于电子印刷电路版的包装。在此涉及到 $50.8\times 50.8\text{ mm}$ 规格尺寸的铂，其以每 5 块一叠与每一中间层的 VCI 薄膜焊入 VCI 袋中。每个印刷电路版具有由电解 Cu（ $25\text{ }\mu\text{m}$ ）/化学 Ni（ $5\text{ }\mu\text{m}$ ）/Sud Au（ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）构成的层体系，可保证在储存和运输过程后它的粘合能力。

商业上常用的 VCI 薄膜用作为参比 VCI 包装材料（R4），其释放作为 VCI 组分的环己基胺辛酸盐和苯并三唑，而且具有 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的层厚。此外，制成具有 LDPE 薄膜、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的印刷电路版的包装。

所有的这样制成的模型包装如实施例 3 中所述在根据 DIN EN 60068-2-30 的温度调节下进行冲击试验，并且在 20、25、30 和 35 个循环后总是有 3 个同类的包装用于粘合试验从温控箱取出。从包装材料脱离开的印刷电路版在干燥空气中贮存 2 小时后的粘合试验借助于一个手动的热声波粘合仪 K&S（60 kHz）进行。用粘合线材 Au β $25\text{ }\mu\text{m}$ （线材断裂负荷 $> 8\text{ cN}$ ）每个印刷电路版在 170 个位置上以 1.7 mm 的距离粘合。随后采用微试验机 LC 02 测量每 50 个粘合联接的断裂力，从而表征稳定性（试验方法 MIL-883 D）。

当断裂力为 $> 10 \text{ cN}$ 并经显微确定在粘合处出现裂缝时，则归入粘合能力作为已经给出。

试验结果：

所有包装在根据本发明的物质组合中并以所述方式进行温度冲击的印刷电路版即使在 35 个循环后也可归入作为有粘合能力的。与此相反，对于包装在不含 VCI 的 LDPE 薄膜中的印刷电路版在 20 个循环以后通常就不再给出粘合能力。

包装在参比 VCI 薄膜 R4 中的印刷电路版首先从打开包装至粘合试验的中间贮存时间必须从 2 小时延长到至少 8 小时，以从经 20 和 25 个循环冲击的试样至少还可稳定粘合至少 45 或 37%。然而所有在 VCI 薄膜 R4 中多于 25 个循环冲击了的试样必须不被归入作为有粘合能力的。

这实施例表明，根据本发明的物质组合通过在金属上形成吸附薄膜也防护最小的表面变化，其在视觉上是不能察觉的，但是已经可限制这种金属的使用性能。随着这种 VCI 薄膜较快的可解吸性，VCI 方法应用在将来潜在的区域是可能的，如用在微电子学中，在此迄今为止商业上常用的 VCI 体系，如其在此试验但显然还是不成功的，因为它不是留下吸附薄膜而是留下薄的转换层。然而正是对于粘合过程，金属表面的清洁度、没有吸附薄膜和转换层具有基本的意义，这正是通过迄今为止商业上常用的 VCI 体系不能保证的。