(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111411363 A
(43)申请公布日 2020.07.14

(21)申请号 202010004583.0

(22)申请日 2020.01.03

(30)优先权数据
102019100123.4 2019.01.04 DE

(71)申请人 艾克索防腐研究有限公司
地址 德国德雷斯顿

(72)发明人 G·赖因哈德 P·奈策尔
F·法斯本德 G·哈恩

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 于辉 杨仁海

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

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

用于预处理基材以便随后固定气相腐蚀抑制剂的组合物和方法

(57)摘要

本发明主要涉及物质组合作为用于对基材、特别是扁平或片状形式的非金属基材的表面进行预处理的底涂物的用途，所述物质组合包含在水性溶液中的脲、至少一种脱乙酰度为70％至95％的甲壳糖生物聚合物，以及至少一种二羧酸，所述基材作为气相腐蚀抑制剂的载体材料提供，用于促进或使得能够随后将气相腐蚀抑制剂从含有那些活性成分的水性溶液或水性-醇溶液固定到那些基材表面。本发明的另一方面涉及以上所限定的物质组合，其中，以完全溶于去离子水中的形式，甲壳糖作为组分(1)的存在量为0.1-0.2重量％，脲作为组分(2)的存在量为10-25重量％，二羧酸作为组分(3)的存在量为0.5-2.5重量％。本发明另一个相关方面涉及用于气相腐蚀抑制剂的载体材料，其中气相腐蚀抑制剂被固定在用根据本发明所用的物质组合预处理过的基材表面。

CN 111411363 A

1.物质组合作为用于对基材、特别是非金属基材的表面进行预处理的底涂物的用途，所述物质组合包含在水性溶液中的脲、至少一种脱乙酰度为70％至95％的甲壳糖生物聚合物，以及至少一种二羧酸，所述基材作为气相腐蚀抑制剂的载体材料提供，用于促进或使得能够随后将气相腐蚀抑制剂从含有那些活性成分的水性溶液或水性-醇溶液固定到那些基材表面。

2.根据权利要求1所述的用途，其中水溶性二羧酸选自脂族饱和二羧酸。

3.根据权利要求2所述的用途，其中所述二羧酸选自丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、2-氨基丁二酸、2-氨基戊二酸以及它们的混合物。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的用途，其中在所述物质组合中，以完全溶于去离子水中的形式，所述甲壳糖作为组分(1)的存在量为0.1-0.2重量％，脲作为组分(2)的存在量为10-25重量％，二羧酸作为组分(3)的存在量为0.5-2.5重量％。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的用途，其中所述物质组合还包含基于纤维素的非离子增稠剂作为粘度调节剂。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的用途，其中所述基材是非金属基材，优选扁平或片状形式的非金属基材。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的用途，其中所述基材选自：纸张、纸板、扁平或片状形式的塑料材料、生物聚合物、纺织机织物和非织造织物，以及呈扁平或片状形式的类似材料。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的用途，其中所述基材选自：聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚苯乙烯、ABS、PLA、PHB以及其他疏水材料。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的用途，其中所述基材是在包装、储存和运输过程中用于对金属材料进行腐蚀防护的载体材料。

10.根据权利要求1-9中任一项所述的用途，其中所述气相腐蚀抑制剂选自常规VpCI/VCI组分。

11.根据权利要求10所述的用途，其中所述气相腐蚀抑制剂选自：芳族和脂族胺以及羧酸、氨基醇、有机和无机胺盐、亚硝酸胺和碱金属亚硝酸盐、芳族和脂族羧酸的碱金属盐、C_3-至C_5-氨基烷基二醇、芳族伯酰胺、多取代的嘧啶、苯并三唑和取代的苯并三唑、苯并咪唑和取代的苯并咪唑，以及芳族巯基噻唑。

12.用于预处理基材、特别是非金属基材的表面的方法，所述基材优选呈扁平或片状形式，其作为气相腐蚀抑制剂的载体材料提供，用于促进或使得能够随后将气相腐蚀抑制剂从包含那些活性成分的水性溶液或水性-醇溶液固定到那些基材表面，该方法包括以单位面积重量≥1g/m^2的湿膜施用权利要求1-5任一项中所限定的物质组合作为底涂物。

13.根据权利要求12所述的方法，其中底涂过程通过印刷、刀涂、刷涂或辊涂以及随后的干燥来进行。

14.根据权利要求12所述的方法，其中在环境空气中，适应于湿膜的含水量，在60℃-75℃的温度范围，在干燥通道中或利用红外线辐射器进行干燥。

15.基材、特别是非金属基材的用途，所述基材优选呈扁平或片状形式，其已用权利要求1-5中任一项中所限定的物质组合进行了预处理并干燥，以便随后将气相腐蚀抑制剂从包含那些活性成分的水性溶液或水性-醇溶液固定到那些基材。

16.用于气相腐蚀抑制剂的载体材料，其中所述气相腐蚀抑制剂被固定到基材表面，特别是非金属基材的表面，所述基材表面已用权利要求1-5任一项中所限定的物质组合进行了预处理。

17.用于预处理基材表面的底涂物组合物，所述基材作为气相腐蚀抑制剂的载体材料提供，用于促进或使得能够随后将气相腐蚀抑制剂从包含那些活性成分的水性溶液或水性-醇溶液固定到那些基材表面，其中所述底涂物组合物包含权利要求1-5任一项中所限定的物质组合或者由权利要求1-5任一项中所限定的物质组合组成，所述物质组合包含在水性溶液中的脲、至少一种脱乙酰度为70％至95％的甲壳糖生物聚合物，以及至少一种二羧酸。

18.物质组合，其包含在水性溶液中的脲、至少一种脱乙酰度为70％至95％的甲壳糖生物聚合物，以及至少一种二羧酸，其中，以完全溶于去离子水中的形式，所述甲壳糖作为组分(1)的存在量为0.1-0.2重量％，脲作为组分(2)的存在量为10-25重量％，二羧酸作为组分(3)的存在量为0.5-2.5重量％。

19.根据权利要求18所述的物质组合，其中水溶性二羧酸选自脂族饱和二羧酸。

20.根据权利要求19所述的物质组合，其中所述二羧酸选自：丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、2-氨基丁二酸、2-氨基戊二酸以及它们的混合物。

21.根据权利要求18-20中任一项所述的物质组合，其还包含基于纤维素的非离子增稠剂作为粘度调节剂。

22.基材表面，其涂覆有权利要求1-5任一项中所限定的物质组合或者相应的干燥的物质组合，其中所述基材是非金属基材，特别是呈扁平或片状形式的。

23.基材表面，其涂覆有权利要求1-5任一项中所限定的物质组合或者相应的干燥的物质组合，其中所述基材选自：纸张、纸板、扁平或片状形式的塑料材料、生物聚合物、纺织机织物、非织造织物以及呈扁平或片状形式的类似材料，和/或选自：聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚苯乙烯、ABS、PLA、PHB以及其他疏水材料。

用于预处理基材以便随后固定气相腐蚀抑制剂的组合物和方法

[0001] 本发明涉及甲壳糖-脲水性溶液的物质组合以及它们用于对扁平或片状形式的基材进行特定应用的预处理的用途,以便随后将常规的气相腐蚀抑制剂(VpCI,挥发性腐蚀抑制剂,VCI)通过涂覆固定在相应基材的干燥的牢固粘附的覆盖物(covering)上,从而在包装或密闭空间中储存时提供特别有效的相应气相腐蚀抑制剂的释放物(emitter),以便保护普通商品金属在潮湿气候下不受腐蚀。

背景技术

[0002] 几十年来,被认为是腐蚀抑制剂的化合物已被用于对封闭空间(例如,包装、开关柜或显示柜)内的金属制品进行临时腐蚀防护,所述化合物即使在正常条件下也容易蒸发或升华,因此能够通过气相而转移到待保护的金属表面上。这种保护金属零件在储存和运输过程中不受腐蚀的方法是使用油、油脂或蜡进行临时腐蚀防护的清洁替代方法。

[0003] 众所周知,所有针对空气饱和的水性介质或冷凝水膜的作用而对金属进行临时腐蚀防护的措施都是为了保护初级氧化物层(primary oxide layer,POL),该初级氧化物层在因化学和机械降解而与大气初次接触后始终存在于普通商品金属上(参见例如:E.Kunze(ed.),Korrosion und Korrosionsschutz,Volume 3,Wiley-VCH,Berlin,New York 2001,p.1679-1714;S.Koehler,G.Reinhard,VCI containing package materials-mode of functioning,Int.J.Corros.Scale Inhib.,2014,3,No.4,p.286-306)。然而,为了通过使用优选通过气相而起作用的腐蚀抑制剂来达到这一目的,必须考虑到普通商品金属及存在于其表面上的POL具有不同的化学性质。因此,原则上应根据要保护的金属类型来选择气相腐蚀抑制剂(参见例如:US 4,374,174,US 6,464,899,US 6,752,934 B2,US 7,824,482 B2以及US 8,906,267 B2)。

[0004] 因此,对于由不同金属制成且可能进一步任选地处于不同加工状态(粗加工、研磨、抛光等)的制品和结构,需要不同腐蚀抑制剂的适当组合,以确保相同容器或共同包装内的每种金属和表面状态都得到可靠的临时腐蚀防护。由于这些混合金属制品和部件现在是技术上最常见的代表,提供产品来对它们进行临时保护变得越来越重要。这尤其涉及到提供有挥发性腐蚀抑制剂(VpCI/VCI)组合的产品,每一种都与不同相对湿度和组成的空气中待保护的金属的不同灵敏度和表面状态相匹配。

[0005] 为了运输和储存过程中在密闭包装内对金属零件临时腐蚀防护,目前主要使用的是填充有粉末或颗粒状VpCI/VCI组合的释放物(小袋或胶囊),涂覆有VpCI/VCI组合的纸张、纸板或塑料基材,以及壁部通过挤出或注射成型而掺入有VpCI/VCI组合的扁平或片状形式的塑料制品(例如,膜、容器、盒子、托盘)。

[0006] 作为示例提及专利US 3,836,077、US 3,967,926、US 4,124,549、US 4,290,912、US 5,209,869、US 5,332,525、US 5,393,457、US 6,752,934 B2、US 7,824,482、US 8,906,267B2、US 4,124,549、EP 0639657以及EP 1219727,其中描述了具有不同VpCI/VCI组合的这类包装物。

[0007] 然而,经验表明,通常很难提供这种产品,其中相关的VpCI/VCI组分从中蒸发或升华到可靠临时腐蚀防护所需的程度。

[0008] 为了使这种应用成功,必须始终考虑到金属部件的包装过程通常在具有不同相对湿度和组成的空气中进行,因此,相关的容器和包装在被封闭后也含有相应的含水蒸气的空气。因此,使用含有与要保护的金属的类型和表面状态相匹配的VpCI/VCI组合的包装物是不够的。根据包装内大气的具体组成和温度,应采取进一步措施,确保活性成分通过蒸发和/或升华以足够高的浓度从相应的VpCI/VCI储藏仓(depot)相对快速地释放出来,在封闭包装内通过扩散和对流而到达要保护的金属表面,并且在水能够从处于同一位置的包装内存在的潮湿空气中冷凝出来之前,形成吸附膜,或者包装内大气中存在的其他腐蚀性成分单独或与冷凝水一起引起腐蚀过程。

[0009] 所谓形成阶段(build-up phase)(调理或培养时间(incubation time))是指容器/包装封闭后,建立VCI腐蚀防护条件的时间,它自然取决于要保护的金属部件的腐蚀敏感性。这又主要是由表面条件决定的。因此,仅仅使用与要保护的金属类型相匹配的VpCI/VCI组分的组合是不够的,它们的施用也必须始终使它们的作用产生所需的所谓形成阶段适应于特定的要求。如果不考虑这一点,则有可能在VCI分子到达金属表面附近之前就开始腐蚀过程。

[0010] 为了使形成阶段适应给定包装中选定的VpCI/VCI组分组合的特定技术要求,必须考虑到几乎所有技术上可用的VpCI/VCI储藏仓都是功能梯度材料(FGM),所述VpCI/VCI储藏仓例如,同时用作相关活性成分的载体基质的填充的释放物或VpCI/VCI包装物,例如,在用常规VpCI/VCI纸张和含有VpCI/VCI的聚烯烃(PO)产品的情况下。众所周知,FGM包括其组成和结构随体积逐渐变化从而确定所需功能的所有材料(参见例如:R.M.Mahamood,E.Titilayo Akinlabi,Functionally Graded Materials,Topics in Mining,Metallurgy and Materials Engineering,Springer Int.Publishing AG 2017,Ch.2,p.9-21;Huang HongJun,Wan HongJing,Li ZhiGuang,Zhang Min,Fabrication of the Volatile Corrosion Film with FGMs Structure,Materials Science Forum Vols.423-425(2003)pp.591-592)。

[0011] 在VpCI/VCI储藏仓的情况下,所需功能尤其包括VpCI/VCI组分从相关储藏仓的释放,可以将该过程分解为多个子步骤,如下所示:

[0012] (1)VpCI/VCI颗粒从储藏仓内部(例如,释放物的粉末混合物、纸涂层或含有VpCI/VCI组分的膜内部)迁移到与包装的内部的相边界,

[0013] (2)在相边界处对其的吸附,以及

[0014] (3)从相边界解吸,随后升华进入到包装的内部。

[0015] 只有在步骤(3)中,相关的活性成分必须具有足够高的升华压力。步骤(2)主要取决于总是极性的VpCI/VCI颗粒进入其中时与释放物的小袋材料、VpCI/VCI纸张的涂层的基质或针对VpCI/VCI膜而选择的聚烯烃以及其中涉及的加工助剂之间的相互作用。为了有效地进行VCI腐蚀防护,应防止这些相互作用变得更加高耗能,例如,如果这些载体材料本身具有极性组分或含有其他极性成分,则可能是这种情况。

[0016] 对于步骤(1),VpCI/VCI颗粒通过迁移从储藏仓释放物(depot emitter)、涂层或聚合物基质的内部定期输送到相边界,这些颗粒在相关储藏仓中的浓度梯度是主要原因。

只有直接在VpCI/VCI储藏仓的起始状态下相边界处存在的VpCI/VCI颗粒升华之后，这种情况才会发生，并且可能变得更大，释放物或载体材料中这些活性成分的指定浓度越高。

[0017] 考虑到作为FGM的VPCI/VCI释放包装物，相应地遵循，用作这些活性成分的载体的涂层和聚合物必须具有吸收最大量的微粉化固体的性质，如VPCI/VCI颗粒所代表的，并允许它们在室温下迁移，例如，一旦由于在相边界区域中已经处于起始状态的VpCI/VCI颗粒升华，在相关储藏仓内形成作为迁移驱动力的浓度梯度，由于换位过程(transposition processes)而发生的迁移。

[0018] 根据适用于迁移的物理化学定律(参见例如:P.W.Atkins,Physical Chemistry,5th Ed.,Oxford Univ.Press,Oxford,Melbourne,Tokyo 1994,p.846-852)，VpCI/VCI颗粒应仅存在于活性成分混合物中，即以尽可能小的半径r存在，因为随着颗粒聚集成较大的r，它们迁移的速度会慢得多。VpCI/VCI系统还必须以完美的混合形式存在，使得形成系统并由此产生作用机制的所有组分总是发生迁移并在任何时候从储藏仓释放，直到在相关包装内建立升华平衡。

[0019] 众所周知，在正常条件下已经趋于升华的固体与气相建立蒸发平衡越容易，它们的比表面积就越大。因此，以粉末形式提供尽可能小的颗粒尺寸的此类腐蚀抑制剂可被视为建立尽可能短的形成阶段(build-up phase)的基本要求。以细分散的粉末形式包装在由蒸气形式的活性成分可透过的材料制成的小袋中的VpCI/VCI(例如纸袋、多孔聚合物膜、多孔胶囊)，长期以来一直销售用于此目的。将它们暴露在封闭包装中要保护的金属部件旁边，是VpCI/VCI最简单的实际应用形式(参见例如:E.Vuorinen,E.Kalman,W.Focke,Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging,Surface Engng.29(2004)281pp.,US 4,973,448,US 5,393,457,US 6,752,934 B2,US 8,906,267 B2,US 9,435,037和EP 1 219 727 A2)。此外，由此可实现的形成阶段可以很容易地通过此类储藏仓的壁部的渗透性进行调节。如果因此要使用不同腐蚀抑制剂的混合物，另外还应确保它们既不会相互发生化学反应，也不会导致形成团聚体，因为这将防止或至少更大程度地损害它们从储藏仓的联合释放和要保护的金属表面上所需的对它们的化学吸附。

[0020] 尽管上述VpCI/VCI释放物具有上述优点，但它们的技术用途有限，特别是在当今常规的自动包装工艺中，由于附加操作难以自动化(例如:将释放物放入包装内或在运输结束时将其移除和单独收集)而不具吸引力。

[0021] 经验表明，例如如US 4,124,549、US 4,290,912、US 5,139,700、US 6,464,899 B1、US 6,752,934 B2、US 6,787,065 B1、US 7,261,839 B2、US 7,824,482、US 8,283,024 B2、EP 1 218 567 B1和EP 1 641 960 B1中所提出的，将VpCI/VCI掺入聚合物载体材料中，优选掺入聚烯烃(PO)，例如聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)，并提供VpCI/VCI释放膜和进一步的PO产品(盒子、托盘等)是目前一种特别广泛的做法，特别是因为这些产品可以有利地应用于包装过程的自动化。

[0022] 然而，这些基于聚合物的VpCI/VCI产品通常具有以下缺点，即通过聚合物熔体挤出的情况下掺入的VpCI/VCI以相对固定的嵌入方式存在于聚合物基质中，与上述带有粉末或颗粒填料的VpCI/VCI储藏仓相比，它们的释放只有在比较困难的情况下才有可能。此外，经验表明，在目前通常以层厚d在30μm≤d≤120μm范围内而使用的VpCI/VCI膜中，不可能容纳例如VpCI/VCI释放物中的如此高的比活性成分浓度(specific active ingredient

concentrations)。此外,母料和相关膜的挤出过程中由于由此产生的热应力而通常发生难以控制的VpCI/VCI组分损耗。许多已知且经验证的VpCI/VCI组分甚至不能掺入到聚合物中,因为它们无法承受由此产生的热应力。

[0023] 根据经验,因此不可能使用迄今已知的任何VpCI/VCI物质组合来提供适合用于对具有高于平均腐蚀敏感性的金属表面进行VCI腐蚀防护的膜,仅仅因为所陈述的原因,它不可能建立所选活性成分在VpCI/VCI膜内形成足够高浓度梯度的条件,以达到相对较短的形成阶段。因此,目前可商购获得的VpCI/VCI膜,特别是作为批量生产的产品,在技术上易于应用,但在其VCI腐蚀防护特性方面却不能满足更高的要求。

[0024] 为了改善这一状况,并使有关VpCI/VCI系统的聚合物膜包装更有效,已知许多建议。所有允许整合到聚合物膜中的VpCI/VCI组分在包装中仅在一个方向上朝向要保护的金属部分释放,并向相反侧提供阻隔特性的措施都是显而易见的。因此,尝试将含有VpCI/VCI系统的膜在一侧与薄金属膜层压,或向其提供与活性成分的载体聚合物不同的聚合物共混物的薄层(参见例如:US 5,393,457,US 5,139,700,EP 0662527 A1,US 6,183,825 B1,US 6,224,957 B1,US 6,488,998 B1,US 6,773,774 B1,US 8,283,024 B2,US 8,920,714 B2,US 2010/008097 A1或DE 10 2011 054 619 A1)。然而,根据经验,迄今为止还不可能通过使用外部阻隔层膜或通过将共挤出产生的含有VpCI/VCI的膜的外侧配置作为扩散阻隔层来加速将相关VpCI/VCI组分释放到封闭包装的内部。另外,由于金属层或不同类型的聚合物(例如,PE、PA、PET、TPE、TPU),这种含VpCI/VCI的膜的生产成本大大提高,而且很难回收利用,因而迄今为止阻碍了更广泛的经济用途。

[0025] 在此背景下,提出了进一步的措施,以缩短整合到包装膜中的VpCI/VCI系统的所谓形成阶段,从而提高VCI的腐蚀防护特性结果。其中一种方法是,例如,固定在Tyvek®1059(DuPont)的透气性内膜下面的用含有VpCI/VCI组分的凝胶涂覆聚合物膜的内侧(参见US 7,763,213 B2)。因此,与通过挤出直接整合到聚烯烃膜中相比,应能够提供大量的VpCI/VCI组分,从而最终建立条件,在该条件下,可针对相关VpCI/VCI组分形成明显更大的浓度梯度,前提是,Tyvek®1059的内膜的性能允许相应较高的活性成分释放速率。

[0026] 另外一个近似等效的方法包括将单个或多个VpCI/VCI组分以相对大的量引入合适的粘合剂中,以便随后按要求涂覆聚合物膜的内侧(参见例如:EP 0 825 019 A2,EP 2 184 162 B1,EP 2 347 897 A1,EP 2 730 696 A1,DE 10 2012 000 255 A1,US 8,637,139 B2,US 2015/0018461或WO2016/037682 A1)。然而,这需要一种与引入的VpCI/VCI组分兼容并固化为足够多孔的层的粘合剂,以实现这些组分更高的释放速率,而不是在挤出过程中将VpCI/VCI组分整合于其中的膜。然而,经验表明,迄今为止优选使用的单组分反应性粘合剂具有显著的缺点,即它们与来自芳族和脂族胺、氨基醇和胺羧酸盐的大多数VpCI/VCI组分发生化学反应,而这些组分目前是常规的,因此不能使用。

[0027] 然而,为了提供一种包装材料,其含有的VpCI/VCI组分的量大于通过挤出而可容纳在膜中的量,并且因此可用于特别易受腐蚀的金属制品,EP 2752 290 A1提出将其构建为三层,即起到阻隔VpCI/VCI组分迁移的作用的塑料材料的外膜、泡沫塑料材料层(称为储层,其含有特别高比浓度的相关VpCI/VCI组分),以及层压在内侧的膜作为所谓的转移层,合适的填料也可以改善其对活性成分的渗透性。

[0028] 然而，经验表明，用不同材料制成的多层包装材料的生产在工艺技术方面总是需要较高的费用，因此对一般用途来说成本太高。此外，正如已经部分强调的那样，用作VpCI/VCI组分储层的载体材料(凝胶、粘合剂、塑料泡沫等)的选择继续受到问题的困扰，因为活性成分在此类介质中所涉及的迁移自然受到很大限制，仅此一个原因，所述储层不能被认为是有效的FGM。

[0029] 由于已经确定常规的VpCI/VCI组分通过挤出或注射成型可相对大量地掺入极性塑料材料中，例如聚氨酯、聚苯乙烯、苯乙烯嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、硅酮、氟硅酮、乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)或多硫化物，显然很容易以这种方式制备出高效的释放VpCI/VCI的包装物(参见例如:US 6,464,899、US 6,054,5132、US 6,464,899 B1、US 7,261,839 B2、US 8,283,024 B2或EP 1 641 960B1)。另外，还尝试在聚合物固体发泡过程中掺入VpCI/VCI组分(参见JP 58.063.732、US 4275835、US 6054512、US 8920714 B2和DD 295.668)，优选为了生产填充有VpCI/VCI的PUR泡沫。然而，根据目前的经验，这些塑料的VpCI/VCI释放速率通常远远低于要求，这显然是因为在这些极性载体材料中，同样极性的VpCI/VCI组分的相互作用更为强烈。因此，具有掺入的塑料泡沫层作为VpCI/VCI组分的储层的包装物迄今为止即使在制表或微电子领域的特定应用中也无法获得认可，例如在US 6,054,512中所尝试过的。

[0030] 如果使用生物聚合物代替上述合成制备的塑料材料作为VpCI/VCI组分的载体(例如，在US 7,261,839 B2、US 7,270,775 B2、US 7,297,191 B1、US 8,795,589 B1、EP 0 990 676 B1或EP 1 641 960 B1中所提出的)，则尚无法估计这种情况的改善程度，因为根据我们自己的研究，这样的产品在市场上还不常见，至少在欧洲是这样。然而，如果建议提供释放VpCI/VCI的膜和容器，这些膜和容器是可生物降解的，例如，首先将浓缩物形式的活性成分掺入可生物降解聚酯，选自ε-己内酯、具有8％、16％或24％的戊酸酯的聚(羟基丁酸共戊酸酯)(PHBV)、未涂覆或涂覆硝化纤维的赛璐玢(cellophane)或与环氧氯丙烷交联的甲壳糖，然后稀释这些浓缩物，以制备膜和容器，在每种情况下使用相同的可生物降解聚酯(参见例如:US 7,261,839 B2、US 7,270,775 B2或EP 1 641 960 B1)，然后根据经验，可以再次认为由于在极性聚合物载体材料中加入更多的极性VpCI/VCI组分，由于更强烈的相互作用，无法期望相关VpCI/VCI组分的高释放速率，以及因此产生高效的FGM。

[0031] 为了通过技术上简单的方法，根据FGM构思，提供其中含有相对较高比浓度的任何所需VpCI/VCI组分并将其释放的包装物，以达到可靠VCI腐蚀防护所需的相对较短的形成阶段，它似乎是提供具有含有合适活性成分涂层的包装物的最可取的方法。

[0032] 原则上，仅需要一种涂层组合物，其含有相对高浓度的所需VpCI/VCI组分，使所选载体材料充分湿润，从而可以沉积足够大量的湿膜，干燥后，相关VpCI/VCI组分被微粉化并以相对较高的比浓度留在载体材料的表面上。

[0033] 然而，对于以这种方式提供VpCI/VCI的包装物的技术应用，还应确保活性成分稳定地固定在载体材料上，至少在常规处理过程中不会不可控地机械损耗。另一方面，VpCI/VCI活性成分在载体材料表面的这种固定也不应如此强烈以致于其进入相邻气相中的释放受到损害，因为众所周知，这将导致VCI腐蚀防护降低。

[0034] 由于目前已知的大多数VpCI/VCI组分都能充分溶解在水或水/醇混合物中，因此这种VpCI/VCI组分的溶液早已被用于提供纸张和纸板作为带有VpCI/VCI组分的片状包装

物(参见例如JP 61.227.188、JP 62.063.686、JP 63.028.888、JP 63.183.182、JP 63.210.285、US 919,778、US 2,534,201、US 2,986,447、US 3.887.481、US 7,824,482 B2、US 8,906,267 B2、DD 298 662、DE 1521900和DE 10 2017 122 483.1)。

[0035] 然而,在这种基材的涂覆中,甚至在利用VpCI/VCI组分的水性、水性-有机或有机溶液对感兴趣的塑料表面进行涂覆中尤其如此,发现活性成分与基材的尺寸和量的稳定固定迄今是有问题的。在相应溶剂蒸发后,它们通常仅以非晶态颗粒团聚体或微晶形式存在于基材上。而且,只有当基材具有足够的粗糙度或结构孔隙率时,才能至少部分地在孔(pore)和类似的空隙(void)中沉积这种细粉末状固体。因此,根据基材的表面条件,通常存在这样的风险,即使在简单的处理过程中,活性成分也会被机械地分离并从涂覆的包装物的表面流出,从而无法可靠地确保经过这种处理的纸张、纸板或塑料容器的内侧表面在使用时仍具有腐蚀防护所需的VpCI/VCI的比表面浓度(specific surface concentration)。

[0036] 为了至少限制这种缺点的程度,DE 9210805提出首先用含有活性成分的水性溶液通过浸渍处理瓦楞纸板的一侧作为载体和VpCI/VCI的储藏仓,并在干燥后用薄的多孔纸层进行覆盖,以确保活性成分保持在相关瓦楞纸板的表面,直到其预期用途。然而,利用这种类型的对VpCI/VCI的固定,其向用其生产的纸板包装的内部的释放尤其依赖于纸层内活性成分的浓度梯度,而不再依赖于其在储藏仓的量和颗粒大小。

[0037] 作为消除这些缺点的另一种方法,在US5,958,115中描述了一种腐蚀抑制复合材料,其由金属氧化物溶胶的混合物、能够升华的腐蚀抑制剂和其他添加剂组成,其在基材(例如纸张、纸板或PUR泡沫)上形成相对粘性、足够多孔的所使用的金属氧化物和添加剂的凝胶膜,其中VpCI/VCI组分以相当大的量和通常的机械应力下被稳定地固定,并以均匀、持久的释放速率从其释放。然而,根据经验,迄今为止,还不能将这种方法用于以随时可用、经济上可接受的方式将VpCI/VCI组分固定到片状形式的基材上,主要是因为这些复合材料的溶胶状态维持在几小时内,仅在含>70%的醇(优选乙醇)的水-醇混合物中进行处理。在商业规模上用这种填充溶胶对基材进行涂覆自然还需要相关装置来将醇回收或催化后燃烧,这又伴随较高的费用支出。

[0038] 尽管经验表明,如果VpCI/VCI组分分散在有机成膜剂(例如,聚丙烯酸酯、醇酸树脂、环氧树脂或酚醛树脂)和片状载体材料(例如,在JP 61.227.188、JP 62.063.686、JP 63.028.888、JP 63.183.182、JP 63.210.285、DD 298 662、US 5,958,115、US 8,795,589 B1、US 9,518,328 B1和EP 0990676 B1中所描述的)中,在每种情况下都获得包装物,在其表面上以相对高的比浓度存在相关活性成分,其释放速率主要取决于固化的聚合成膜剂的性能。根据经验,无论是纸还是塑料基材,都不能通过这种VpCI/VCI涂覆而作为有效的FGM,因为即使掺入了高于平均活性成分体积浓度的物质并使用了促进迁移的辅助剂,在固化的成膜剂中VpCI/VCI颗粒的迁移速度也总是太低。

[0039] 本发明的目的是开发一种更有效且技术上更容易实施的方法,通过这种方法,特别是利用水性VpCI/VCI涂覆溶液,可以将常规的VpCI/VCI组分在足够的机械和化学稳定性的情况下以相对高的比浓度固定在固体表面上,因此,与上述常规方法处理广泛的用于包装物的常用基材的缺点相比,为提供高效的VpCI/VCI储藏仓创造了显著改善的条件。

[0040] 出人意料的是,根据本发明通过使用根据权利要求1的物质组合作为用于预处理基材、特别是非金属基材的表面的底涂物能够实现此目的,所述物质组合包含在水性溶液

中的脲、至少一种脱乙酰度为70％至95％的甲壳糖生物聚合物，以及至少一种二羧酸，上述基材作为气相腐蚀抑制剂的载体材料提供，用于促进或使得能够随后将气相腐蚀抑制剂从含有那些活性成分的水性溶液或水性-醇溶液固定到那些基材表面。

[0041] 本发明的相关方面和更具体的实施方案是其他权利要求的主题。

发明内容

[0042] 根据本发明所用的物质组合包含在水性溶液中的脲、至少一种脱乙酰度为70％至95％的甲壳糖生物聚合物，以及至少一种二羧酸。

[0043] 不同组分的相对比例可根据具体应用领域而变化，本领域技术人员通过常规实验可以容易地确定合适的组合物。

[0044] 在根据本发明所用的物质组合的优选实施方案中，以完全溶于水，优选去离子水中的形式，甲壳糖作为组分(1)的存在量为0.1-0.2重量％，脲作为组分(2)的存在量为10-25重量％，二羧酸作为组分(3)的存在量为0.5-2.5重量％。

[0045] 本文所使用的“去离子水”原则上可以通过任何已知的脱盐/去除矿物质的方法来制备，特别是离子交换、膜过滤或蒸馏，并且可以商购获得。

[0046] 在制备此类均质化溶液时，脲组分用作辅助剂，其有利地帮助脱乙酰度为70％至95％的常规甲壳糖在最初引入的水中的分散，取决于其不同的平均摩尔质量，进而通过与相关二羧酸的蛋白水解反应来促进其溶解。

[0047] 水溶性二羧酸选自脂族饱和二羧酸，优选选自：丁二酸(琥珀酸)、戊二酸(pentanedioic acid、glutaric acid)、己二酸(hexanedioic acid、adipic acid)、庚二酸(heptanedioic acid、pimelic acid)、2-氨基丁二酸(天冬氨酸)或2-氨基戊二酸(谷氨酸)及它们的混合物。

[0048] 在优选实施方案中，根据本发明所用的物质组合还包含粘度调节剂，特别是基于纤维素的非离子增稠剂。

[0049] 任选地，根据本发明所用的物质组合中的两种或更多种组分也可以至少部分地以相互缔合(associated)的形式或以共轭物(conjugates)的形式存在于物质组合中。

[0050] 在方法方面，特别是通过以下步骤可以实现本发明的上述目的，首先用根据本发明使用的物质组合(即含脲的水性甲壳糖-二羧酸溶液)涂覆用于固定VpCI/VCI组分的基材作为底涂物，并进行热后处理，然后用含有常规VpCI/VCI活性成分的水性溶液或水性-醇溶液涂覆。

[0051] 与没有根据本发明进行预处理的类似基材相比，通过本发明的方法得到的相关VPCI/VCI组分的比浓度更高，或者首次使其固定成为可能。因此，根据本发明的具有这些活性成分的基材作为高效的FGM，能够确保在普通商品金属的包装、储存和运输过程中特别可靠的临时腐蚀防护。

[0052] 众所周知，生物聚合物甲壳糖(聚-D-葡萄糖胺)是通过脱乙酰化由甲壳质(chitin)((聚(N-乙酰-1,4-β-D-吡喃葡萄糖胺))制备的聚氨基糖。由于这种操作通常是不完全的，根据平均摩尔质量和脱乙酰度(DA)，在室温下以固体粉末的形式存在并且容易溶于pH<6的水性介质中，各种甲壳糖产品在市场上都可以买到，参见例如：“V.Zargar,M.Asghari,A.Dashti,A Review on Chitin and Chitosan Polymers:Structure,

Chemistry,Solubility,Derivatives,and Applications,Chem.Bio.Eng.2(2015)p.204-226;B.Bellich,I.D'Agostino,S.Semeraro,A.Gamini,A Review:"The Good,the Bad und the Ugly"of Chitosans,MDPI-Journal Mar.Drugs 2016,14(5),99,32p."。从被引用的综述文章中可以明显看出,各种甲壳糖产品已经有了大量的应用。

[0053] 在包装物的领域,这主要涉及用水性甲壳糖溶液生产和改性纸张,目的是将其制成食品包装材料。

[0054] 由于脱乙酰形成的游离氨基,甲壳糖优选以具有高电荷密度的聚阳离子的形式存在于酸性溶液中。如果这种溶液的pH改变成碱性范围(pH>6.5),例如通过加入氢氧化钠溶液,则甲壳糖很快絮凝。将这种情况用于例如提供具有高耐磨性和低吸水容量的芳纶纸(参见EP 0 953 081 B1、DE 6 9804586 T2)。为此,将纸浆形式的芳纶纤维分散于pH值在2.5≤pH≤4.5范围内的乙酸甲壳糖溶液中,然后通过将pH值改变成在6.5≤pH≤11的范围内而将甲壳糖沉淀在分散的芳纶纤维上。然后将涂覆过的纤维以5%至95%的量引入水性纸进料中,以便随后以常规方式(造纸筛网、水分离、干燥)获得感兴趣的特殊纸张。初级和次级纤维素也可以以类似的方式用甲壳糖进行涂覆,并用于生产优选适合食品包装的纸张(参见例如:Ji-Dong Xu,Ya-Shuai Niu,Pan-Pan Yue,Ya-Jie Hu,Jing Bian,Ming-Fei Li,Feng Peng,Run-Cang Sun,Composite Film Based on Pulping Industry Waste and Chitosan for Food Packaging,MDPI-Journal Materials 2018,11,2264,11p.)。这种纸张以及随后用含有甲壳糖的水性溶液对常规纸张进行涂覆而改性的纸张,不仅具有更高的强度,而且具有非常低的吸水容量(根据DIN EN 20535的低COBB指数)和大大降低的空气和水蒸气渗透性(根据ISO 5636-3的透气性,根据DIN 53122-1的水蒸气传输速率、WVTR)(参见例如:S.Kopacic,A.Walzl,A.Zankel,E.Leitner,W.Bauer,Alginate and Chitosan as a Functional Barrier for Paper-Based Packaging Materials,MDPI-Journal Coatings 2018,8,235,15p.)。

[0055] 尽管在原理上已知用甲壳糖涂覆纸张基材,特别是用于生产包装物,但非常出人意料的是,根据本发明所用的具体物质组合(其包含在水性溶液中的脲、至少一种脱乙酰度(DA)为70%至95%的甲壳糖生物聚合物,以及至少一种二羧酸)特别适合用于提供大量不同的基材,特别是非金属基材材料,这些基材材料具有底涂物涂层使得能够随后以相对稳定的方式将常规的气相腐蚀抑制剂的组合(特别是由水性溶液或水性-醇溶液)固定到此类预处理过的基材,从而使其成为特别有效的释放VpCI/VCI的包装物。

[0056] 根据本发明用作底涂物的溶液通常在20℃下具有4.5≤pH≤6.0范围内的pH和80≤η(mPa·s)≤380范围内的动态粘度η。如果需要适应待涂覆基材的表面特性或可用的应用技术,则可通过添加增稠剂(特别是基于纤维素的非离子增稠剂)来相应地调节动态粘度η。

[0057] 利用本发明的底涂物对基材、特别是非金属基材的表面进行预处理可通过任何常规涂覆工艺(例如印刷、刮涂、刷涂或辊涂)来进行,应留下优选单位面积重量≥1g/m^2的湿膜,所述基材常规用于提供作为气相腐蚀抑制剂的载体材料。随后干燥之后,特别是在环境空气中,适应于湿膜的水含量,在60℃～75℃的温度范围,在干燥通道中或者利用红外线辐射器进行干燥,如此预处理的基材可供使用,用于将气相腐蚀抑制剂的单独或常规组合从含有那些活性成分的水性溶液或水性-醇溶液固定在其上。

[0058] 通过施用根据本发明的底涂物，不仅可以将气相腐蚀抑制剂固定在可以被水性溶液润湿的纸张、纸板(cardboard)和纸板(paperboard)上，而且还首次可以以细分散层(finely dispersed layer)的形式固定在扁平或片状形式的塑料材料上，例如聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚苯乙烯、ABS、生物聚合物(例如，PLA和PHB)，以及纺织机织物、非织造织物和其他材料(特别是疏水材料)，所述细分散层充分粘附在相关基材上，且接下来相关VpCI/VCI可在低阻力情况下从该细分散层升华。通过所施用的VpCI/VCI涂层组合物的量，还可以使VpCI/VCI储藏仓适应形成阶段尽可能短的要求，从而使根据本发明以这种方式处理的基材(特别是非金属基材)作为高效的功能梯度材料(FGM)，确保了在包装、储存和运输过程中对普通商品金属特别可靠的临时腐蚀防护。

[0059] 在更具体的实施方案中，基材(特别是非金属基材)除纸张和纸板外，通常还选自：疏水材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚苯乙烯、ABS，生物聚合物，例如PLA和PHB，纺织机织物和非织造织物以及类似材料，通常是疏水材料，尤其是片状形式或是扁平的。

[0060] 在典型实施方案中，这些基材是在包装、储存和运输过程中用于对金属材料(特别是普通商品金属)进行腐蚀防护的载体材料。

[0061] 待固定的气相腐蚀抑制剂通常选自常规的VpCI/VCI组分，例如可以选自：芳族和脂族胺以及羧酸、氨基醇、有机和无机胺盐、亚硝酸胺和碱金属亚硝酸盐(amine and alkali nitrites)、芳族和脂族羧酸的碱金属盐(alkali salts)、C_3-至C_5-氨基烷基二醇、芳族伯酰胺、多取代的嘧啶、苯并三唑和取代的苯并三唑、苯并咪唑和取代的苯并咪唑，以及芳族巯基噻唑。

[0062] 本发明的另一方面涉及一种物质组合，其包含在水性溶液中的脲、至少一种脱乙酰度为70％至95％的甲壳糖生物聚合物，以及至少一种二羧酸，其中，以完全溶于去离子水中的形式，甲壳糖作为组分(1)的存在量为0.1-2重量％，脲作为组分(2)的存在量为10-25重量％，二羧酸作为组分(3)的存在量为0.5-2.5重量％。

[0063] 水溶性二羧酸选自脂族饱和二羧酸，优选选自：丁二酸(琥珀酸)、戊二酸、己二酸、庚二酸、2-氨基丁二酸(天冬氨酸)或2-氨基戊二酸(谷氨酸)及它们的混合物。

[0064] 在优选实施方案中，根据本发明所用的物质组合还包含粘度调节剂，特别是基于纤维素的非离子增稠剂。

[0065] 任选地，根据本发明所用的物质组合中的两种或更多种组分也可以至少部分地以相互缔合的形式或以共轭物的形式存在于物质组合中。

[0066] 本发明的又一方面涉及基材表面，该基材表面涂覆有如上所述本发明所用的物质组合(特别是干燥后)作为底涂物。

[0067] 通常，这种基材表面是非金属基材表面，特别是呈片状形式或是扁平的。

[0068] 在更具体的实施方案中，除纸张和纸板外，所述基材选自：典型的疏水材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚苯乙烯、ABS、生物聚合物例如PLA和PHB、纺织机织物、非织造织物以及类似材料，通常是疏水材料，尤其是呈片状形式或是扁平的。

[0069] 在另一个紧密相关的方面，本发明还涉及用于气相腐蚀抑制剂的载体材料，其中气相腐蚀抑制剂被固定在基材表面，特别是如上所述的基材，优选是非金属基材，该基材用本发明所使用的物质组合进行过预处理。

[0070] 根据本发明所要使用的物质组合作为底涂物有利地仅由可本身已知的方法容易

且安全地处理的物质组成，并且将要用的量归类于无毒且不危害环境。因此，它们特别适用于生产防腐包装物，这些材料可大规模低成本地使用，且不存在重大的风险隐患。

[0071] 通过以下实施例对本申请的主题进行更详细的描述。从中也可以明显看出，根据本发明制备并用作底涂物的水性溶液中单个组分的性质和量主要是由待涂覆基材材料的类型和表面条件决定的，而不是由随后固定到含甲壳糖层的VpCI/VCI组分决定的。

[0072] 实施例1：

[0073] 通过按所示顺序计量添加各个组分并在最高为45℃的温度下剧烈搅拌来制备根据本发明的以下物质组合作为1号底涂物：

[0074]

75.5 重量%	去离子水
22.0 重量%	脲(工业级颗粒)
0.7 重量%	己二酸
1.1 重量%	甲壳糖 粉末型 90/100 (DA=90%， HEPPE Medical Chitosan， Halle/Sa)
0.5 重量%	羟乙基纤维素(Natrosol 250 GR /Aqualon/France)

[0075] 所得的澄清溶液在20℃下具有以下特征值：pH＝5.8，η＝285mPa·s。

[0076] 用该1号底涂物对纸幅(牛皮纸，未上浆(unsized)，克重为70g/m^2)进行涂覆，产生(20±2)g/m^{2}的湿膜。在空气流通道中干燥后，记录到单位面积重量增加了约5g/m^2，这与底涂物留下的干物质相对应。

[0077] 根据US 7,824,482B2用以下物质制备随后要施用的含VpCI/VCI的1号溶液：

[0078]

6.0 重量%	辛酸
2.0 重量%	2,4-己二酸
2.0 重量%	1,6-己二酸(己二酸)
1.2 重量%	对羟基苯甲酸甲酯
2.0 重量%	烟酸酰胺
1.0 重量%	5,6-二甲基苯并咪唑
5.4 重量%	氢氧化钾
0.4 重量%	Natrosol® 250 GR
80.0 重量%	去离子水

[0079] 该溶液在20℃下的pH≈6.8，固体含量为12重量％。

[0080] 接下来用该含有VpCI/VCI的1号溶液对用根据本发明的1号底涂物预处理过的纸幅进行涂覆，产生(25±1)g/m^{2}的湿膜。在空气流通道中干燥后，记录到单位面积重量进一步增加了约4g/m^2，在这种情况下可归因于留下的VpCI/VCI组分的质量分数。

[0081] 作为对照，用相同的含有VpCI/VCI的1号溶液对未根据本发明进行预处理的同类型纸幅(牛皮纸，未上浆，克重为70g/m^2)直接进行涂覆，同样产生(25±1)g/m^{2}的湿膜。随后

在空气流通道中的干燥过程多耗费了几分钟，明显是因为含有VpCI/VCI的1号涂覆溶液中的水已经渗透整个纸张基质，并且在没有提供热的情况下更难解吸。此外，干燥后可记录到的这些纸幅单位面积重量的增加仅约为2g/m^2，证明与根据本发明预涂覆的纸张相比，留下了较小质量分数的待固定VpCI/VCI组分。采用HPLC对甲醇提取物进行化学分析的方式对该纸张进行的试验表明，相关羧酸的含量特别地低于预期，这明显是因为被认为在水蒸气中是挥发性的一些VpCI/VCI组分在干燥过程中与蒸发水一起进入了空气流通道。

[0082] 为了证明固定在根据本发明预处理的纸张上的VpCI/VCI组分也根据其相对较高的比表面浓度而释放，对VpCI/VCI纸张的切片进行常规的杯罐试验(jar test)，以评估其VCI腐蚀防护特性。

[0083] 杯罐试验是使用常规杯罐(容积为1升)进行的，向每个杯罐都放入PMMA的底部插入件，其确保距离杯罐底部约15毫米。在底部插入件下方计量添加15毫升去离子水后，用待试验的VpCI/VCI纸张内衬各杯罐。这是在每种情况下使用尺寸为13×25cm的条带布置作为衬里和∅9cm的圆形切片作为盖子而进行的，涂覆的一侧总是朝向具有待腐蚀防护的试验金属片的插入件。在安装盖子之前，将试验金属片放在底部插入件上，为此，使用了一条设置有5mm深切口的PMMA条带。在每种情况下，将4块经过仔细清洗的不同类型的尺寸为(90×50×d)mm的试验金属片放置在其中，与水平面成约15°角，彼此相距10mm。对于每个杯罐，试验金属片为1片试验金属片，每种为DC 03钢、冷轧、低碳、1.0347号材料(d＝0.5mm)、铝99.5(d＝0.625mm)(均来自Q-Panel，Cleveland)、Cu ETP(MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH)(d＝0.5mm)以及热浸镀锌钢DX56D+Z140MBO(细晶粒锌涂层140g/m^2-70/70g/m^2-10μm，ArcelorMittal)(d≈0.8mm)。在不放置VpCI/VCI纸张的情况下制备两个批次这种类型作为对照。

[0084] 将这些批次以及装有试验金属片的杯罐、去离子水和VpCI/VCI纸张的切片紧密封闭，为此，在每种情况下使用带密封圈的盖子和三个张力夹。虽然对于容器内的VCI组分的所谓形成阶段通常允许在室温下等待16h，但对于待试验的根据本发明制备的VpCI/VCI纸张，认为等待4h后该形成阶段就已经完成。然后根据DIN 50011-12将各个杯罐在40℃下加热柜中暴露16h，然后在室温下再次暴露8h。在每7个循环之后，将该循环荷载(1个循环＝24小时)中断一小段时间，将杯罐打开约2分钟，以更换任何转变的大气氧并检查金属片的表面状态。在总共35个循环后，结束暴露，在杯罐外对每个试样进行详细的目测评估。

[0085] 试验结果：

[0086] 在所有4个平行批次中，与根据本发明制备的VpCI/VCI纸张一起使用并进行了涂覆的4种不同金属的试验金属片经过35个循环后外观保持不变。

[0087] 对于在未使用VpCI/VCI纸张的情况下暴露作为对照的两个批次，循环气候应力仅7个循环后终止，因为在所有试验金属片上可见腐蚀迹象，在DC 03试验金属片的情况下边缘处可见锈点和较大面积的锈，在Al 99.5的情况下两侧上可见黄褐色沾污膜，在Cu-ETP金属片上，每种情况下都从顶部开始可见黑点，在镀锌钢试验金属片的情况下边缘区域可见白色锈迹的初始斑点状迹象。

[0088] 杯罐试验的结果令人信服地表明，虽然形成阶段减少，根据本发明进行预处理并随后提供有VpCI/VCI组合的纸张即使在极端潮湿的空气条件下也能在长期暴露时为常规普通金属提供可靠的VCI腐蚀防护。

[0089] 实施例2：

[0090] 用实施例1中根据本发明的1号底涂物通过利用刮刀在瓦楞纸板片材的一侧产生(30±3)g/m^{2}的湿层来对主要由再生材料生产的瓦楞纸板(E型槽，克重320g/m^2，Hans Kolb Wellpappe，Memmingen)进行预处理。将瓦楞纸板片材在室温下在空气流通道中垂直干燥后，可看到约7.5g/m^{2}的干燥层。

[0091] 然后，通过刮刀将实施例1的含有VpCI/VCI的1号溶液再次施用到瓦楞纸板上已按照本发明的方式用1号底涂物进行了预处理的侧面，在这种情况下，为了多次使用涂覆的瓦楞纸板而产生(50±3)g/m^{2}的湿膜。在空气流通道中干燥后，记录到单位面积重量进一步增加约8.5g/m^2，在这种情况下可归因于留下的VpCcI/VCI组分的质量分数。

[0092] 作为对照，用相同的含有VpCI/VCI的1号溶液对未根据本发明进行预处理的同类型瓦楞纸片材直接进行涂覆，同样产生(50±3)g/m^{2}的湿膜。然而，随后在空气流通道中的干燥过程耗费了更长时间，这明显是因为该含有VpCI/VCI的1号涂覆溶液中的水已经更深地渗透入瓦楞纸板，并且只有在65℃下加热5分钟才能进入触摸干燥状态。与根据本发明预处理过的瓦楞纸板相比，干燥后这些纸幅可记录到的单位面积重量的增加明显较小，仅约为3g/m^2。采用HPLC对甲醇提取物进行化学分析的方式对该瓦楞纸板的片段进行的试验再次表明，被认为在水蒸气中是挥发性的一些相关羧酸在干燥过程中再次损失了。

[0093] 为了证明固定在瓦楞纸板上的来自较厚湿膜的VpCI/VCI组分承受相对温和的机械应力的程度，从两种瓦楞纸板的涂覆片材中冲出∅9 cm的圆形部分，用皮氏培养皿(Petri dish)托住，涂覆侧朝下，用实验室刮刀在背侧拍几下。然后用5ml甲醇冲洗皮氏培养皿，用HPLC或GC/MS分析洗脱液，以定性测定流出的VpCI/VCI组分。

[0094] 试验结果：

[0095] 在根据本发明进行预处理然后提供有VpCI/VCI组合的瓦楞纸板片段的情况下，没有出现因所描述的机械应力而导致的VpCI/VCI组分流出或脱离，因为相关的甲醇洗脱液即使在GC/MS中也没有显示出任何可归因的特点。在瓦楞纸板的片段仅用含有VpCI/VCI的1号溶液进行涂覆的情况下，在轻拍后的皮氏培养皿中已经可以看到轻微的灰尘样斑点。在相关的甲醇洗脱液中，可以检测到微量的辛酸、对羟基苯甲酸甲酯和5,6-二甲基苯并咪唑，这再次表明由水性溶液残留在纸张或纸板上的固体粉末仅轻微粘附，因此，以这种方式生产的VpCI/VCI产品不适合用于可靠的VCI腐蚀防护。如所述试验的结果令人信服地表明，另一方面，根据本发明制备并涂覆的相应VpCI/VCI产品已将相应的活性成分甚至以较高的比浓度进行固定，其至少足够稳定，使得它们能有利地承受不具有研磨作用的相对温和的机械应力，而它们进行升华的能力不受到损害，这种升华能力是VCI防腐所必需的。后者已经通过实施例1中描述的杯罐试验的结果得到了证明。

[0096] 实施例3：

[0097] 通过按所示顺序计量添加各个组分并在最高为45℃的温度下剧烈搅拌，制备根据本发明的以下物质组合作为2号底涂物：

79.5 重量% 去离子水

19.0 重量% 脲(工业级颗粒)

[0098] 0.7 重量% 戊二酸

1.0 重量% 甲壳糖 粉末型 90/100

(DA=90%，HEPPE Medical Chitosan，Halle/Sa)

[0099] 所得的澄清溶液在+20℃下具有以下特征值:pH＝5.5,η＝85mPa·s。

[0100] 用2号底涂物对6mm厚的膨胀聚苯乙烯(expanded polystyrene)片材材料(EPS，Saarpor Kunststoffe,Neunkirchen)进行预处理,利用PUR泡沫辊在一侧产生(90±5)g/m^{2}的湿膜。将这些片材在(65±5)℃下干燥2分钟。然后将涂层干燥以处理,单位面积重量的增加对应于2号底涂物留下的约19g/m^{2}干物质。所得到的涂层是赛璐玢状的,颜色纯白,结构典型,因此在视觉上也可以很好地感知到。

[0101] 由以下物质来制备随后要施用的含有VpCI/VCI的2号水性-醇溶液：

65.0 重量% 去离子水

22.0 重量% 工业级乙醇

5.0 重量% 苯甲酸钠

[0102] 5.0 重量% 1H-苯并三唑

0.5 重量% 对羟基苯甲酸甲酯

1.5 重量% 亚硝酸钠

1.0 重量% 碳酸钠

[0103] 该溶液在20℃下的pH≈8.6,固体含量为约13重量％。接下来利用PUR泡沫辊用该含有VpCI/VCI的2号溶液对用根据本发明的2号底涂物预处理过的EPS片材进行涂覆,产生(25±1)g/m^{2}的湿膜。在空气流通道中干燥后,记录到单位面积重量进一步增加约3g/m^2,在这种情况下可归因于留下的VpCI/VCI组分的质量分数。

[0104] 无法用未经本发明预处理的EPS片材制备对照样品,因为含有VpCI/VCI的2号水性-醇溶液滚离其表面,没有在其上留下VCI活性成分。

[0105] 为了证明固定在根据本发明预处理的EPS片材上的VpCI/VCI组分也根据其比表面浓度而释放,对尺寸为90×50mm的VpCI/VCI EPS片材的切片进行实施例1中所述的杯罐试验,以评估它们的VCI腐蚀防护特性。

[0106] 由于在含亚硝酸盐的情况下制备的含有VpCI/VCI的2号溶液的制备优选用于铁材料的腐蚀防护,在每种情况下,放置于各个杯罐中的PMMA条带的中心都设置有DC 03钢的试验金属片和相同尺寸但厚度为2mm的灰铁GGG25片材,在每种情况下,外侧侧面有涂覆过的EPS材料的切片,其中涂覆侧朝向待保护的试样。PMMA条带中5mm深的切口在宽度上已预先适应GGG和EPS片材的厚度。

[0107] 在没有放置提供有VpCI/VCI系统的EPS片材的情况下,制备该类型的两个批次作为对照。

[0108] 除此之外，根据实施例1中给出的描述再次进行该杯罐试验。

[0109] 试验结果：

[0110] 在所有4个平行批次中，与根据本发明制备的EPS片材的片段一起使用并提供有VpCI/VCI的DC03钢和GGG25试样的外观在经过35次循环后保持不变。

[0111] 对于在没有VpCI/VCI系统的情况下暴露作为对照的两个批次，循环气候应力仅7个循环后终止，因为尤其GGG25的试样已经被一层厚的铁锈覆盖。

[0112] 该杯罐试验的结果令人信服地表明，根据本发明预处理并随后提供有VpCI/VCI组合的EPS材料尽管减少了形成阶段，但仍能充分地释放所固定的VpCI/VCI组分，因此，即使在极端潮湿的空气条件下长期暴露也能获得可靠的VCI腐蚀防护。

[0113] 以本发明的方式提供的具有不同VpCI/VCI系统的EPS片材可以在VCI包装容器(例如用于这种容器的小纸箱或托盘或盖子)中用作充当VpCI/VCI释放物的内侧或隔板。

[0114] 实施例4：

[0115] 通过按所示顺序计量添加各个组分并剧烈搅拌，制备根据本发明的以下物质组合作为3号底涂物：

[0116]

79.3 重量%	去离子水
19.0 重量%	脲(工业级颗粒)
0.7 重量%	戊二酸
1.0 重量%	甲壳糖粉末型 80/200

[0117] (DA=80%，HEPPE Medical Chitosan，Halle/Sa)

[0118] 所得的澄清溶液在20℃下具有以下特征值：pH＝5.8，动态粘度η＝185mPa·s。

[0119] 再次用3号底涂物对6mm厚的膨胀聚苯乙烯片材材料(EPS，Saarpor Kunststoffe，Neunkirchen)进行预处理，利用PUR泡沫辊在一侧上产生(90±5)g/m^{2}的湿膜。将这些片材在(65±5)℃下干燥2分钟。然后将涂层干燥以处理，单位面积重量的增加对应于3号底涂物留下的约20g/m^{2}干物质。与实施例3中一样，所得到的涂层也是赛璐玢状的，颜色纯白，结构典型，因此在视觉上也可以很好地感知到。

[0120] 按照EP 2 357 266由以下物质来制备随后要施用的含有VpCI/VCI的3号溶液：

[0121]

70 重量%	去离子水
19.5 重量%	工业级乙醇
4.7 重量%	苯甲酸钠
2.6 重量%	1H-苯并三唑
1.4 重量%	N-丁基脲
1.3 重量%	2-氨基-4-甲基嘧啶
0.5 重量%	2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇

[0122] 该溶液在20℃下的pH≈8.2，固体含量为约10.5重量%。接下来利用PUR泡沫辊用该含有VpCI/VCI的3号溶液对用根据本发明的3号底涂物预处理过的EPS片材进行涂覆，产

生(35±1)g/m^{2}的湿膜。在空气流通道中干燥后,记录到单位面积重量进一步增加约3.7g/m^2,在这种情况下可归因于留下的VpCI/VCI组分的质量分数。

[0123] 无法用未经本发明预处理的EPS片材制备对照样品,因为含有VpCI/VCI的3号水性-醇溶液滚离其表面,没有在其上留下VCI活性成分。

[0124] 为了证明固定在根据本发明预处理的EPS片材上的来自于较厚湿膜的VpCI/VCI组分承受相对温和的机械应力的程度,再次将这些VpCI/VCI片材的尺寸为90×50mm的切片用皮氏培养皿托住,涂覆侧朝下,用实验室刮刀在背侧拍几下。然后用5ml甲醇冲洗皮氏培养皿,用HPLC或GC/MS分析洗脱液,以定性测定流出的任何VpCI/VCI组分。

[0125] 试验结果:

[0126] 在根据本发明进行预处理然后提供有VpCI/VCI组合的EPS片材的切片的情况下,没有出现因所描述的机械应力而导致的VpCI/VCI组分脱离,因为相关的甲醇洗脱液即使在GC/MS中也没有显示出任何可归因的特点。

[0127] 该结果令人信服地表明,水性-醇溶液的VpCI/VCI组分甚至以较高的比浓度至少足够稳定地固定在根据本发明所制备的EPS片材上,使得它们能有利地承受不具有研磨作用的相对温和的机械应力,而它们进行升华的能力不受到损害,这种升华能力是VCI防腐所必需的。因此,完全可以推荐以这种方式提供高效的释放VpCI/VCI的可重复使用的包装物,特别是因为如果没有根据本发明对EPS表面的预处理,这是不可能的。

[0128] 实施例5:

[0129] 通过按所示顺序计量添加各个组分并剧烈搅拌,制备根据本发明的以下物质组合作为4号底涂物:

[0130]

80.0 重量%	去离子水
18.0 重量%	脲(工业级颗粒)
0.9 重量%	丁二酸(琥珀酸)
1.1 重量%	甲壳糖 批次 300.298 的粉末 (DA = 90%, C. E. RÖPER, Hamburg)

[0131] 所得的澄清溶液在20℃下具有以下特征值:pH=5.3,η=225mPa·s。

[0132] 利用辊用该中等粘度的4号底涂物对12mm厚的白色PUR块料泡沫MA 5080(METZELER Schaum,Memmingen)进行涂覆,产生(75±5)g/m^{2}的湿膜。将涂覆过的PUR块料泡沫在60～70℃下在循环空气流通道中干燥2分钟之后,记录到单位面积重量增加约15g/m^2,这与由底涂物4留下的干物质相对应。所得到的涂层也是赛璐玢状的,颜色纯白,结构典型,使得即便在白色PUR块料泡沫上也可以在视觉上很好地感知到。

[0133] 由以下物质制备随后要施用的含有VpCI/VCI的4号水性溶液:

81.5 重量% 去离子水

8.5 重量% 苯甲酸钠

[0134] 7.0 重量% 1H-苯并三唑

1.0 重量% 苯甲酸

2.0 重量% 辛酸钠

[0135] 该溶液在20℃下pH≈5.5,固体含量为18.5重量%。接下来利用PUR泡沫辊用该含有VpCI/VCI的4号水性溶液对根据本发明用4号底涂物预处理过的PUR块料泡沫进行涂覆,产生(30±3)g/m^{2}的湿膜。

[0136] 在空气流通道中干燥后,记录到单位面积重量进一步增加约5.5g/m^2,在这种情况下可归因于留下的VpCI/VCI组分的质量分数。

[0137] 无法用未经本发明预处理的PUR块料泡沫MA 5080制备对照样品,因为含有VpCI/VCI的4号水性溶液滚离了其表面,没有在其上留下VCI活性成分。

[0138] 为了证明固定在根据本发明预处理的PUR块料泡沫的来自于较厚湿膜的VpCI/VCI组分承受相对温和的机械应力的程度,按照类似实施例4中所描述的过程对这些VpCI/VCI块料泡沫的尺寸为90×50mm的切片进行试验。

[0139] 试验结果:

[0140] 在根据本发明进行预处理然后提供有VpCI/VCI组合的PUR块料泡沫的切片的情况下,没有出现因所描述的机械应力而导致的VpCI/VCI组分脱离或流出,因为来自皮氏培养皿的相关甲醇洗脱液即使在GC/MS中也没有显示出任何可归因的特点。

[0141] 该结果令人信服地表明,来自水性溶液的VpCI/VCI组分甚至以较高的比浓度至少足够稳定地固定在根据本发明所制备的PUR块料泡沫上,使得它们能有利地承受不具有研磨作用的相对温和的机械应力,而它们进行升华的能力不受到损害,这种升华能力是VCI防腐所必需的。看来可以再次推荐以这种方式提供高效的VpCI/VCI供体,例如,作为塑料盘的中间层,用于临时的腐蚀防护,尤其是因为如果没有根据本发明对PUR块料泡沫表面的预处理,这是不可能的。

[0142] 实施例6:

[0143] 通过按所示顺序计量添加各个组分并剧烈搅拌,制备根据本发明的以下物质组合作为5号底涂物:

80.0 重量% 去离子水

18.0 重量% 脲(工业级颗粒)

[0144] 0.9 重量% 戊二酸

1.1 重量% 甲壳糖 批次 300.298 的粉末

(DA = 90%, C. E. RÖPER, Hamburg)

[0145] 所得的澄清溶液在20℃下具有以下特征值:pH=5.4,动态粘度η=220mPa·s。

[0146] 用该中等粘度的5号底涂物对膨胀聚丙烯片材(EPP,BS Systems,Zusmarshausen)进行涂覆,产生(20±2)g/m^{2}的湿膜。在空气流通道中干燥之后,记录到单位面积重量增加

约5g/m^2,这与由底涂物留下的干物质相对应。所得到的涂层也是赛璐玢状的,颜色纯白,结构典型,使得它也可以在视觉上很好地感知到。

[0147] 由以下物质来制备随后要施用的含有VpCI/VCI的5号水性溶液:

[0148]

80.0 重量%	去离子水
10.0 重量%	苯甲酸钠
6.0 重量%	1H-苯并三唑
6.0 重量%	环己基苯甲酸铵

[0149] 该溶液在20℃下pH≈6.7,固体含量为22重量%。接下来利用PUR泡沫辊用该含有VpCI/VCI的5号溶液对根据本发明用5号底涂物预处理过的EPP片材进行涂覆,产生(15±2)g/m^{2}的湿膜。

[0150] 在空气流通道中干燥后,记录到单位面积重量进一步增加约4.0g/m^2,在这种情况下可归因于留下的VpCI/VCI组分的质量分数。

[0151] 无法用未根据本发明进行预处理的EPP片材制备对照样品,因为含有VpCI/VCI的5号水性溶液滚离了其表面,没有在其上留下VCI活性成分。

[0152] 为了证明固定在根据本发明预处理的EPP片材上的VpCI/VCI组分也根据其比浓度而释放,对VpCI/VCI EPP片材的尺寸为90×50×2mm的切片进行实施例1中所述的杯罐试验,以评估它们的VCI腐蚀防护特性。

[0153] 由于制备含有VpCI/VCI的5号溶液优选要用于Al材料和镀锌钢的腐蚀防护,在每种情况下,放置于各个杯罐中的PMMA条带的中心都设置有铝99.5,d=0.625mm的试验金属片(均为Q-Panel Cleveland)和热浸镀锌钢DX56D+Z140MBO的试验金属片(d≈0.8mm)(细晶粒锌涂层140g/m^2-70/70g/m^2-10μm,ArcelorMittal),在每种情况下,外侧侧面有根据本发明进行过涂覆的EPP材料切片,其中涂覆侧朝向待保护的试样。PMMA条带中5mm深的切口在宽度上已预先适应那些位点处EPP片材的厚度。

[0154] 在没有放置提供有VpCI/VCI系统的EPP板的情况下,制备该类型的两个批次作为对照。除此之外,根据实施例1中给出的描述再次进行该杯罐试验。

[0155] 试验结果:

[0156] 在所有4个平行批次中,与根据本发明制备的EPP板的片段一起使用并提供有VpCI/VCI的Al 99.5和热浸镀锌钢试样的外观在经过35次循环后保持不变。

[0157] 对于在没有VpCI/VCI系统的情况下暴露作为对照的两个批次,循环气候应力仅7个循环后终止,因为尤其热浸镀锌钢的试样已经被一层厚的红锈和白锈覆盖。

[0158] 该杯罐试验的结果令人信服地表明,根据本发明预处理并随后提供有VpCI/VCI组合的EPP材料尽管减少了形成阶段,但仍能充分地释放所固定的VpCI/VCI组分,使得即使在极端潮湿的空气条件下长期暴露也能获得可靠的VCI腐蚀防护。

[0159] 对具有非常轻微凸纹(relief)的挤出PP固体片材(Eicoplast Kunststoffverarbeitung,Rödinghausen)进行处理和试验时获得了类似的结果。

[0160] 具有不同VpCI/VCI系统的以本发明的方式提供的聚烯烃片材同样可以有利地用作要用于临时腐蚀防护的塑料盘的内侧或隔板,作为VpCI/VCI释放物。