



(10) **DE 10 2017 122 483 B3** 2018.10.25

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 122 483.1**

(22) Anmeldetag: **27.09.2017**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **25.10.2018**

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

C23F 11/10 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

B65D 81/26 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**EXCOR Korrosionsforschung GmbH, 01067
Dresden, DE**

(72) Erfinder:

**Reinhard, Georg, Prof. Dr., 01099 Dresden, DE;
Neitzel, Peter, Dr., 01239 Dresden, DE; Faßbender,
Frank, Dr., 01277 Dresden, DE; Hahn, Gerhard,
34346 Hann. Münden, DE**

(74) Vertreter:

**v. Bezold & Partner Patentanwälte - PartG mbB,
80799 München, DE**

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzungen von Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren und deren Verwendung sowie Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombinationen, welche mindestens enthalten:

(5) ein substituiertes 1,4-Benzochinon,

(6) ein aromatisch oder alicyclisch substituiertes Carbamat,

(7) ein mehrfach substituiertes Phenol und

(8) ein monosubstituiertes Pyrimidin.

Vorzugsweise enthalten diese korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen

1 bis 30 Masse-% Komponente (1), 5 bis 40 Masse-% Komponente (2),

2 bis 20 Masse-% Komponente (3) und 0,5 bis 10 Masse-% Komponente (4),

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Stoffkombination.

Die Komponenten können zusammen vermischt oder in Wasser dispergiert oder auch vorgemischt in einem mit Mineralölen und synthetischen Ölen mischbaren Lösevermittler, vorzugsweise einem Arylalkylether-Alkohol, wie z.B. Phenoxyethanol, vorliegen.

Solche Stoffkombinationen können als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren in Verpackungen oder bei der Lagerung in geschlossenen Räumen zum Schutz von üblichen Gebrauchsmetallen, wie Eisen, Chrom, Nickel, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen sowie verzinkte Stähle, gegen atmosphärische Korrosion verwendet werden.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffkombinationen als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren (verdampfungs- oder sublimationsfähige Korrosionsinhibitoren, vapour phase corrosion inhibitors VpCI, volatile corrosion inhibitors, VCI) und Verfahren ihrer Applikation zum Schutz von üblichen Gebrauchsmetallen, wie Eisen, Chrom, Nickel, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen sowie verzinkten Stählen gegen Korrosion in Feuchtluft-Klimata.

[0002] Bereits seit mehreren Jahrzehnten werden als Korrosionsinhibitoren identifizierte Verbindungen, die zudem schon unter Normalbedingungen zur Verdampfung oder Sublimation neigen und dadurch über die Gasphase an zu schützende Metalloberflächen gelangen können, zum temporären Korrosionsschutz von Metallgegenständen innerhalb von geschlossenen Räumen, z.B. in Verpackungen, Schaltschränken oder Schaukästen zum Einsatz gebracht. Auf diese Weise Metallteile während der Lagerung und Transporten vor Korrosion zu schützen, ist die saubere Alternative zum temporären Korrosionsschutz mit Ölen, Fetten oder Wachsen.

[0003] Alle Maßnahmen des temporären Korrosionsschutzes von Metallen gegen die Einwirkung luftgesättigter wässriger Medien oder kondensierter Wasserfilme haben bekanntlich das Ziel, die auf Gebrauchsmetallen nach erstem Kontakt mit der Atmosphäre stets vorhandene Primäroxidschicht (primary oxide layer, POL) vor chemischen und mechanischen Abbau zu konservieren (vgl. z.B.: E. Kunze (Hrsg.), Korrosion und Korrosionsschutz, Band 3, Wiley-VCH, Berlin, New York 2001, S. 1679-1756). Um das durch Anwendung von vorzugsweise über die Dampfphase wirkenden Korrosionsinhibitoren zu bewältigen, ist allerdings zu berücksichtigen, dass die üblichen Gebrauchsmetalle und die auf ihren Oberflächen jeweils vorhandene POL unterschiedliche chemische Eigenschaften aufweisen. Daher sind Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren grundsätzlich nach der Art des zu schützenden Metalls auszuwählen (vgl. z.B.: US 4 374 174 A, US 6 464 899 B1, US 6 752 934 B2, US 7 824 482 B2 und US 8 906 267 B2).

[0004] Für Gegenstände und Konstruktionen, die aus unterschiedlichen Metallen gefertigt wurden und dazu ggf. noch in verschiedenartigen Bearbeitungszuständen (rau, geschliffen, poliert etc.) vorliegen, bedarf es folglich auch Kombinationen verschiedener Korrosionsinhibitoren, um für die betreffenden Metalle und Oberflächenzustände innerhalb ein und desselben Behältnisses oder einer gemeinsamen Verpackung jeweils einen zuverlässigen temporären Korrosionsschutz zu gewährleisten. Da solche Mischmetall-Gegenstände und -Bauteile heute nach den vor-

liegenden Erfahrungen technisch am häufigsten vertreten sind, hat die Auffindung geeigneter Stoffkombinationen von über die Dampfphase wirkenden Korrosionsinhibitoren eine immer noch zunehmende Bedeutung.

[0005] Der Einsatz solcher Kombinationen an flüchtigen Korrosionsinhibitoren (VpCI/VCI) in der Praxis sollte vor allem nach den bereits etablierten Anwendungen möglich sein, allerdings abgestimmt auf die unterschiedliche Sensibilität der zu schützenden Metalle und Oberflächenzustände in Luft unterschiedlicher rel. Feuchte und Zusammensetzung sowie hinsichtlich Kompatibilität der einzelnen Komponenten untereinander.

[0006] Um für metallische Bauteile innerhalb von Behältnissen und Verpackungen, deren Wandungen für wasserdampfhaltige Luft permeabel sind (Papier, Kunststoff-Folie u.a.), mittels VpCI/VCI einen zuverlässigen Korrosionsschutz zu erreichen, ist zu gewährleisten, dass die Wirkstoffe im Regelfall ausreichend schnell aus dem jeweiligen Depot durch Verdampfung und/oder Sublimation freigesetzt werden, durch Diffusion und Konvektion innerhalb der geschlossenen Verpackung zu den zu schützenden Metalloberflächen gelangen und dort einen Adsorptionsfilm ausbilden, noch bevor an gleicher Stelle Wasser aus Feuchtluft kondensieren kann.

[0007] Die als sog. Aufbauphase (conditioning or incubation time) bezeichnete Zeit, während der sich nach dem Verschließen des Behältnisses/der Verpackung die Bedingungen für den VCI-Korrosionsschutz einstellen, darf bei überdurchschnittlich korrosionsanfälligen Metalloberflächen naturgemäß nicht allzu groß sein, da ansonsten der Korrosionsprozess schon gestartet wird, bevor die VCI-Moleküle in die Nähe der Metalloberfläche gelangt sind.

[0008] Abhängig von der Art der zu schützenden Metalle und den vorliegenden Oberflächenzuständen ist folglich nicht nur eine geeignete Kombination von VpCI/VCI-Komponenten einzusetzen, sondern sie auch so zu applizieren, dass die zur Entfaltung ihrer Wirkung erforderliche sog. Aufbauphase den betreffenden Anforderungen angepasst ist.

[0009] Schon unter Normalbedingungen zur Sublimation neigende Feststoffe stellen ihr Verdampfungsgleichgewicht mit der Gasphase bekanntlich umso leichter ein, je größer ihre spezifische Oberfläche ist. Solche Korrosionsinhibitoren in Pulverform mit möglichst kleiner Partikelgröße vorzulegen, kann daher als Grundvoraussetzung für die Einstellung einer möglichst kurzen Aufbauphase angesehen werden. VpCI/VCI in Form feindisperser Pulver, abgepackt in Beuteln aus einem Material, welches für die dampfförmigen Wirkstoffe durchlässig ist (z.B. Papierbeutel, poröse Polymerfolie, perforier-

te Kapsel), sind daher seit langem handelsüblich. Sie innerhalb einer geschlossenen Verpackung neben den zu schützenden Metallteilen zu exponieren, ist die einfachste Form der praktischen Anwendung von VpCI/VCI (vgl. z.B.: E. Vuorinen, E. Kalman, W. Focke, Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging, Surface Engng. 29 (2004) 281 pp., US 4 973 448 A, US 5 393 457 A, US 6 752 934 B2, US 8 906 267 B2, US 9 435 037 B2 und EP 1 219 727 A2). Die damit erreichbaren Aufbauphasen können außerdem durch die Permeabilität der Wandungen solcher Depots reguliert werden. Sollen anstelle einzelner Korrosionsinhibitoren Mischungen verschiedener Stoffe zum Einsatz kommen, dann ist zusätzlich zu gewährleisten, dass sie untereinander weder chemisch reagieren, noch zur Bildung von Agglomeraten führen, da dadurch sowohl ihre Emission aus dem Depot als auch ihre geforderte Chemisorption an den zu schützenden Metalloberflächen verhindert bzw. zumindest stärker beeinträchtigt würde.

[0010] In modernen Verpackungsmitteln für den temporären Korrosionsschutz sind heute die VpCI/VCI gewöhnlich schon integriert, so dass ihre technische Anwendung einfach und auch automatisiert erfolgen kann. Papiere, Pappen, Schaumstoffe bzw. textiles Vliesmaterial mit einer VCI-haltigen Beschichtung sind dabei ebenso geläufig, wie polymere Trägermaterialien, in die die betreffenden VCI-Wirkstoffe so eingearbeitet wurden, dass ihre Emission daraus ermöglicht bleibt. So werden z. B. in den Patentschriften US 3 836 077 A, US 3 967 926 A, US 4 124 549 A, US 4 290 912 A, US 5 209 869 A, US 5 332 525 A, US 5 393 457 A, US 6 752 934 B2, US 7 824 482 B2, US 8 906 267 B2, JP 4 124 549 B2, EP 0 639 657 A1 und EP 1 219 727 A2 verschiedene Varianten vorgeschlagen, stets mit dem Ziel, die VpCI/VCI in einem Depot, wie etwa in Kapseln, Beschichtungen oder gasdurchlässigen Kunststoff-Folien jeweils so einzubringen, dass ein Produkt resultiert, aus dem die VCI-Komponenten kontinuierlich verdampfen oder sublimieren können. Das mit Kombinationen mehrerer Stoffe zu erreichen und dabei bezüglich Migration im Depot und Emission daraus für jede Komponente ein physikalisch etwa gleichartiges Verhalten einzustellen, ist allerdings naturgemäß kompliziert und erklärt offensichtlich, dass bei vielen Applikationen mit den bisher bekannt gewordenen Stoffkombinationen namentlich für Mischmetall-Gegenstände und -Bauteile nur selten optimale VCI-Korrosionsschutzeigenschaften realisiert werden. So können im Einzelfall bereits unterschiedliche Partikelgrößen der Komponenten einer Stoffkombination Mängel im Korrosionsschutz verursachen, wenn beispielsweise die strukturbedingten Poren der Wandungen des Wirkstoffdepots nicht groß genug sind, um für alle Komponenten der Wirkstoffmischung gleichartige Bedingungen bezüglich Per-

meation und Sublimation der Einzelmoleküle bzw. Molekülassoziate zu gewährleisten.

[0011] Mit der Einarbeitung der VpCI/VCI in ein Beschichtungsmittel gelingt es heute erfahrungsgemäß relativ einfach, auf flächigen Verpackungsmitteln (Papiere, Pappen, Schaumstoffe, textiles Vliesmaterial etc.) Beschichtungen herzustellen, aus denen die jeweiligen VpCI/VCI mit Emissionsraten freigesetzt werden, die für den VCI-Korrosionsschutz vergleichsweise kurze Aufbauphasen garantieren. Es bedarf dazu in erster Instanz der Auswahl eines geeigneten Beschichtungsmittels, das die in Pulverform eingetragene Stoffkombination feindispers und mit ausreichend hohem Füllgrad aufnimmt, auf dem jeweiligen Substrat zu einer gut haftenden, porigen Schicht vernetzt, aus der dann die betreffenden VpCI/VCI widerstandsarm sublimieren können. Mit der Auftragsmenge an VpCI/VCI-Beschichtungsmittel hat man zudem die Möglichkeit, das VpCI/VCI- Depot den Anforderungen möglichst kurzer Aufbauphasen anzupassen.

[0012] VpCI/VCI-haltige Verpackungsmittel dadurch herzustellen, indem die Wirkstoffe in einem geeigneten Beschichtungsmittel dispergiert und auf ein flächiges Trägermaterial aufgetragen werden, wird daher schon lange praktiziert. Verfahren dieser Art mit verschiedenen Wirkstoffen und Beschichtungsmitteln sind z.B. in JP S61 227 188 A, JP S62 63 686 A, JP S63 28 888 A, JP S63 183 182 A, JP S63 210 285 A, US 5 958 115 A, US 8 906 267 B2 und US 9 518 328 B1 beschrieben.

[0013] Die Einarbeitung von VpCI/VCI in polymere Trägermaterialien, bevorzugt in Polyolefine (PO), wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), und die Bereitstellung VpCI/VCI emittierender Folien und weiterer PO-Produkte (Granulate, Trays, etc.), wie sie z. B. vorgeschlagen wird in US 4 124 549 A, US 4 290 912 A, US 5 139 700 A, US 6 464 899 B1, US 6 752 934 B2, US 6 787 065 B1, US 7 824 482 B2, EP 1 218 567 A1 und EP 1641960 B1, wird heute erfahrungsgemäß in besonders hohem Ausmaß praktiziert, schon weil sich diese Produkte zur Automatisierung von Verpackungsprozessen vorteilhaft applizieren lassen.

[0014] Allerdings haben diese polymerbasierten VpCI/VCI-Produkte im Regelfall den Nachteil, dass die im Rahmen der Extrusion über die Polymerschmelze eingearbeiteten VpCI/VCI innerhalb der Polymermatrix im Unterschied zu den oben beschriebenen VpCI/VCI-Depots in Pulverform oder in Beschichtungen relativ fest eingeschlossen vorliegen und ihre Emission daraus nur vergleichsweise erschwert möglich ist. In VpCI/VCI-Folien, die heute üblicherweise mit Schichtdicken d im Bereich $60 \mu\text{m} \leq d \leq 150 \mu\text{m}$ zur Anwendung gelangen, können zudem bei weitem nicht so hohe spezifische Wirkstoffkonzentrationen wie etwa in VpCI/VCI-Beschichtungen unterge-

bracht werden. Zudem kommt es gewöhnlich während der Extrusion der betreffenden Masterbatches und Folien infolge der dabei auftretenden thermischen Belastung zu schwer kontrollierbaren Verlusten an VpCI/VCI-Komponenten. Erfahrungsgemäß konnten daher mit keiner der bisher bekanntgewordenen VpCI/VCI-Stoffkombinationen Folien bereitgestellt werden, die für den VCI-Korrosionsschutz von überdurchschnittlich korrosionsanfälligen Metalloberflächen geeignet sind, schon weil es aus den besagten Gründen nicht gelang, damit die erforderlichen relativ kurzen Aufbauphasen einzustellen. Die heute handelsüblichen VpCI/VCI-Folien sind daher bislang vor allem als technologisch leicht zu applizierende Massenartikel in Gebrauch, ohne höheren Anforderungen an ihre VCI-Korrosionsschutzeigenschaften genügen zu können.

[0015] Um diese Situation zu verbessern und Verpackungen mit Polymerfolien hinsichtlich des eingebrachten VpCI/VCI-Systems leistungsfähiger zu profilieren, sind mehrere Vorschläge bekannt geworden. Als naheliegend erscheinen dabei alle Maßnahmen, die Emission der in Polymerfolien integrierten VpCI/VCI-Komponenten nur in eine Richtung zu ermöglichen, orientiert auf das zu schützende Metallteil in der Verpackung, und die Gegenseite dafür als Barriere auszustatten.

[0016] Dazu wird z.B. in US 5 393 457 A1, US 7 763 213 B2 und US 8 881 904 B2 vorgeschlagen, die mit einer VpCI/VCI-haltigen Folie um das zu schützende Metallteil primär hergestellte Verpackung noch mit einer zusätzlichen Sperrschichtfolie zu ummanteln. In der US 5 137 700 A wird dagegen vorgesehen, die Außenseite der VpCI/VCI-Folie vor der Anwendung als Verpackungsmittel mit einer als Barriere wirkenden Metall- oder Kunststoffschicht zu laminieren und bei der Verpackung des zu schützenden Metallteils die mit den VpCI/VCI-Komponenten ausgestattete Folie als Innenseite vorzugeben. Der Vorschlag gemäß US 8 881 904 B2 die VpCI/VCI-Folie von vorn herein durch Coextrusion mehrschichtig herzustellen und dabei in die als Außenseite positionierte Schicht kein VpCI/VCI-Masterbatch zu dosieren, führt nach eigener Erfahrung nicht dazu, dass diese Außenschicht der Folie danach als Barriere gegen die Permeation der dampfförmigen VpCI/VCI-Komponenten fungiert. Stattdessen verschlechtert sich gewöhnlich noch die Emission der VpCI/VCI-Komponenten aus der Innenschicht in den Gasraum der Verpackung, weil der Abbau des dafür erforderlichen Konzentrationsgradienten durch Migration der Wirkstoffe in die zunächst wirkstofffreie Außenschicht bereits während der Lagerung der Coextrusionsfolie auf Rolle einsetzt und eine Minderung des VCI-Effekts zur Folge hat.

[0017] Da man bisher mit der Anwendung einer zusätzlichen Sperrschichtfolie oder der Ausstattung der

Außenseite einer VpCI/VCI-haltigen Folie als Diffusionsbarriere keine Beschleunigung der Emission der betreffenden VpCI/VCI-Komponenten in den Innenraum der geschlossenen Verpackung erreichen konnte, wurden weitere Maßnahmen in Vorschlag gebracht, um für das jeweils integrierte VpCI/VCI-System in einer Folienverpackung die sog. Aufbauphase so zu verkürzen, dass verbesserte VCI-Korrosionsschutzeigenschaften resultieren. Ein Weg in dieser Richtung ist z.B. die Beschichtung der Innenseite einer Polymerfolie mit einem die VpCI/VCI-Komponenten enthaltenden Gel, fixiert unter einer gasdurchlässigen Innenfolie aus Tyvek® 1059 (DuPont) (vgl. US 7 763 213 B2), wodurch es zudem möglich sein soll, wesentlich höhere Mengenanteile der VpCI/VCI-Komponenten vorzugeben, als es durch direkte Integration in eine Polyolefinfolie mittels Extrusion gelingt.

[0018] Ein weiterer etwa gleichartiger Weg besteht im Eintrag einzelner oder mehrerer VpCI/VCI-Komponenten in einen geeigneten Kleber, um anschließend damit die Innenseite von Polymerfolien anforderungsgemäß zu beschichten (vgl. z. B.: EP 2 347 897 A1, EP 2 730 696 A1, EP 2 752 290 A1 und US 2015/0018461 A1). Sofern ein Klebstoff ausgewählt wurde, der mit den eingebrachten VpCI/VCI-Komponenten kompatibel ist und als poröse Schicht aushärtet, erreicht man tatsächlich höhere Emissionsraten dieser Komponenten als aus Folien, in die die VpCI/VCI-Komponenten während der Extrusion integriert wurden.

[0019] Und schließlich sind auch die Vorschläge, ein VpCI/VCI-System als feindisperses Pulver direkt in die als Verpackungsmittel dienende Folie einzustreuen (vgl. z.B.:US 8 603 603 B2), es als hochgefüllte Presslinge (sog. Premix, vgl. US 6,787,065 B1) neben die zu schützenden Metallteile zu platzieren, oder es in Form kleiner Granulate in einen flächig vorliegenden, porösen Schaumstoff einzubringen, auf dessen anderer Seite eine dünne Polyolefinfolie laminiert wurde (vgl. z.B.:US 5 393 457 A und US 9 435 037 B2), weitere Möglichkeiten, innerhalb einer Folienumverpackung ein mit einem relativ hohen Mengenanteil vorliegendes, widerstandsfähiges VpCI/VCI-System vorzulegen.

[0020] Bisher sind aber alle diese Vorschläge zu material- und kostenaufwendig, so dass in der Praxis bei der Gestaltung leistungsfähiger Korrosionsschutz-Verpackungen erfahrungsgemäß bevorzugt auf die eingangs bereits genannten, als klassisch zu bezeichnenden Applikationsvarianten von VpCI/VCI-Systemen zurückgegriffen wird.

[0021] Dazu zählen bekanntlich auch die VpCI/VCI-haltigen Öle, wobei es gerade für solche Produkte, die für den VCI-Korrosionsschutz von aus verschiedenen Metallen und Bearbeitungszuständen beste-

henden Bauteilen geeignet sind, einen immer noch wachsenden Bedarf gibt. Ein solches VpCI/VCI-haltiges Öl soll bekanntlich nicht nur das betreffende Metallsubstrat, auf dem es als dünner Film aufgetragen wurde, sondern auch Oberflächenbereiche des gleichen Bauteils oder benachbarter Metallgegenstände, die auf Grund ihrer Geometrie (z.B. Bohrungen, schmale Kerbungen gefaltete Blechlagen) nicht mit einem Ölfilm beschichtet werden konnten, vor Korrosion schützen. Dafür ist es, wie bei jedem bereits genannten VpCI/VCI-Depot, wieder erforderlich, dass die nunmehr aus dem Öl als Trägermaterial emittierten VpCI/VCI-Komponenten innerhalb geschlossener Räume (z.B. Verpackungen, Behältnisse, Hohlräume) über die Dampfphase zu den nicht mit dem Öl bedeckten Oberflächenbereichen von Metallteilen gelangen und dort einen vor Korrosion schützenden Adsorptionsfilm ausbilden.

[0022] VpCI/VCI-Öle sind beispielsweise in den Patentschriften US 919 778 A, US 3 398 095 A, US 3 785 975 A, US 8 906 267 B2, US 1 224 500 A und JP H07 145 490 A beschrieben. Indem diese VpCI/VCI-Öle flüchtige Korrosionsinhibitoren emittieren und über die Gasphase auch die nicht mit einem Öl bedeckten Bereiche von Metalloberflächen vor Korrosion schützen, unterscheiden sie sich deutlich von Konservierungsölen, deren Korrosionsschutzeigenschaften durch Eintrag von nichtflüchtigen und daher nur im direkten Kontakt wirksamen Korrosionsinhibitoren aufge bessert wurden. Derartige Korrosionsschutzöle sind z.B. in den Patentschriften US 5 681 506 A, US 7 014 694 B1 und WO 2016/022406 A1 beschrieben.

[0023] Die meisten der bisher bekannt gewordenen VpCI/VCI-Öle wurden allerdings lediglich für den VCI-Korrosionsschutz von Eisenwerkstoffen profiliert. Sie enthalten gewöhnlich höhere Mengenanteile eines oder mehrerer Amine, so dass für deren Migration innerhalb der Ölphase und ihrer Emission daraus in die Atmosphäre einer geschlossenen Verpackung ein relativ hoher Konzentrationsgradient wirksam werden kann. Entsprechend kurz ist dann auch die zur Entfaltung ihres VCI-Effekts erforderliche Aufbauphase. Dabei sorgt das über die Gasphase zur schützenden Metalloberfläche gelangte Amin in dem dort aus Feuchtluft kondensiertem Wasser für einen im Alkalischen liegenden Oberflächen-pH-Wert, bei dem die POL üblicher Eisenwerkstoffe beständig ist (vgl. z.B.: E. Kunze (Hrsg.) loc. cit.). Für den VCI-Korrosionsschutz von Nichteisenmetallen (z.B. Al- und Cu-Basiswerkstoffe) sowie verzinkten Stählen sind diese aminbasierten VpCI/VCI-Öle jedoch erfahrungsgemäß nicht geeignet, da deren POL bei diesen hohen Oberflächen-pH-Werten unter Bildung von Hydroxo-Komplexen abgebaut wird und nachfolgend Korrosion einsetzt.

[0024] Amine, die bereits unter Normalbedingungen einen Dampf- oder Sublimationsdruck haben, als VCI/VpCI anzuwenden, wird seit vielen Jahren praktiziert und ist in zahlreichen Patenten beschrieben (vgl. z.B.: E. Vuorinen, et.al, loc.cit. und US 8 906 267 B2). Heute beschränkt man sich dabei bevorzugt auf die cyclischen Amine Dicyclohexylamin und Cyclohexylamin (vgl. z. B.: US 4 275 835 A, US 5 393 457 A, US 6 054 512 A, US 6 464 899 B1, US 9 435 037 B2 und US 9 518 328 B1) sowie die verschiedenen primären und tertiären Alkanolamine, wie 2-Aminoethanol und Triethanolamin, oder entsprechende Substitute (vgl. z.B.: E. Vuorinen, et.al, loc.cit. sowie).

[0025] Dagegen werden die früher vorzugsweise zur Anwendung empfohlenen sekundären Amine, wie Diethanolamin, Morpholin, Piperidin, u.a.m. kaum noch technisch angewandt, nachdem bekannt wurde, dass diese schon an Luft unter Normalbedingungen leicht zu kanzerogenen N-Nitrosaminen nitrosiert werden.

[0026] Da die cyclischen Amine und Aminoalkohole unter Normalbedingungen flüssig sind, müssen sie für die oben genannten Applikationen (z.B. für pulverhaltige Emittier oder die Einarbeitung in polymere Trägermaterialien) zunächst durch Salzbildung in den festen Zustand überführt werden. Die betreffenden Amin-Carbonate, -Nitrite, -Nitrate, -Molybdate und -Carboxylate, als letztere vorrangig die Amin-Benzoate und -Caprylate, gehören heute zu den für den Korrosionsschutz von Eisenwerkstoffen gebräuchlichsten VCI/VpCI (vgl. z.B.: EP 0 990 676 B1, US 4 124 549 A, US 5 137 700 A, US 393 457 A, US 6 464 899 A1, US 8 603 603 B2, US 9 435 037 B2, US 9 518 328 B2 und JP 2016-117920 A).

[0027] Gerade bei den Amin-Carboxylaten sind sowohl die Amin-Komponente als auch die assoziierte Carbonsäure flüchtig und gelangen dadurch beide über die Dampfphase zur zu schützenden Metalloberfläche. Der sich dort in Gegenwart von Wasserdampf einstellende Oberflächen-pH-Wert liegt dann gewöhnlich im Neutralbereich, wodurch die Korrosionsschutzwirkung gegenüber Nichteisenmetallen zu meist vorteilhaft beeinflusst wird. Amine allein führen dagegen, wie bereits hervorgehoben, zu höheren, im Alkalischen liegenden Oberflächen-pH-Werten, die vor allem bei Aluminiumbasiswerkstoffen und verzinkten Stählen zu Korrosionserscheinungen führen.

[0028] Da Amine im Vergleich zu den assoziierten Carbonsäuren gewöhnlich schon unter Normalbedingungen höhere Dampfdrucke haben, kommt es erfahrungsgemäß vor allem bei Folien, in die Amin-Carboxylate als VCI/VpCI eingearbeitet wurden, mit zunehmender Zeit zur bevorzugten Abreicherung der Amin-Komponenten. Damit folgt aber zwangsläufig, dass dann aus länger im Einsatz befindlichen oder

abgelagerten Folien dieser Art hauptsächlich nur noch die verbliebenen Carbonsäuren emittiert werden. Gelangen jedoch ausschließlich Carbonsäuren über die Dampfphase zur den zu schützenden Metalloberflächen, dann stellen sich dort in Anwesenheit von Feuchtluft kleine, im Sauern liegende Oberflächen-pH-Werte ein. Dadurch wird eine Adsorption der Carboxylat-Spezies an der POL der zu schützenden Metalloberfläche verhindert und damit der Korrosionsinhibierung entgegengewirkt (vgl. z.B.: N.S. Nhlapo, Thesis „TGA-FTIR study of vapours released by volatile corrosion inhibitor model systems“, Fac. Chem. Engng., Univ. of Pretoria, S.A., July 2013). Namentlich bei Eisenwerkstoffen kommt es allerdings dabei zunächst nicht zur Bildung sichtbarer Korrosionsprodukte, weil deren POL bekanntlich in eine dünne, ohne moderne optische Methoden nicht wahrnehmbare Eisencarboxylat-Deckschicht konvertiert wird. Da solche dünnen salzartigen Konversionschichten aber porös sind, tritt schließlich bei fortgesetzter Exposition in Feuchtluft am in den Poren vorliegenden Eisenbasiswerkstoff Korrosion unter Wasserstoffentwicklung mit Bildung sichtbarer Korrosionsprodukte auf, wie das an Al-Werkstoffen und verzinkten Stählen bei der Einwirkung saurer wässriger Medien praktisch sofort der Fall ist. VCI/VpCI-Zubereitungen mit Amin-Carboxylaten taugen daher nach den vorliegenden Erfahrungen bestenfalls für den relativ kurzzeitigen Korrosionsschutz von Eisenwerkstoffen, sind jedoch für den Schutz von Mischmetallbauteilen nicht geeignet.

[0029] Gleiches trifft auf die Anwendung der als Passivatoren fungierenden Nitrite zu. Mit diesen Salzen der salpetrigen Säure kann man erreichen, dass die POL von Eisenwerkstoffen spontan nachgebildet wird, wenn sie durch partielle chemische Auflösung bzw. lokalen mechanischen Abtrag (Abrasion, Erosion) zerstört wurde (vgl. z.B.: E. Vuorinen, et al, loc.cit. und US 6 752 934 B2). Sie finden daher auch schon geraume Zeit Anwendung als VCI/VpCI. Namentlich das relativ leicht flüchtige Salz Dicyclohexylammoniumnitrit (DICHAN) wird schon mehr als 70 Jahre als VCI für den Schutz von Eisenwerkstoffen angewandt (vgl. z.B. Vuorinen et al, loc. cit.). Dieses DICHAN ist bis in die jüngste Zeit als Bestandteil von VCI/VpCI-Kompositionen in zahlreichen Patentschriften genannt (z.B.: US 5 393 457 A US 6 054 512 A, US 6 752 934 B2, US 9 435 037 B2 JP 2016-117920 A und EP 0 990 676 B1), allerdings stets nur zum VCI-Korrosionsschutz von Eisenwerkstoffen. Alle bekannt gewordenen, das DICHAN enthaltenden Rezepturen, in den meisten Fällen ergänzt durch weitere Komponenten, wie wasserfreie Molybdate, Carboxylate, Benzotriazol oder Tolyltriazol (vgl. z.B.: US 5 137 700 A, US 5 393 457 A und US 6 054 512 A), haben sich bisher für den Schutz von Mischmetallbauteilen mit Aluminium- und Kupferwerkstoffen sowie bei verzinkten Stählen aus verschiedenen Gründen als ungeeignet erwiesen.

[0030] In der Bestrebung, VpCI/VCI-Verpackungsmittel zu schaffen, die nicht nur für den Schutz von Eisenwerkstoffen, sondern mindestens auch für verzinkte Stähle und Aluminiumwerkstoffe anwendbar sind, wurden verschiedene aminfreie VpCI/VCI-Systeme vorgeschlagen, bei denen ein Salz der salpetrigen Säure (Ammonium- oder Alkalinitrit) mit weiteren sublimationsfähigen Stoffen, wie etwa verschiedenen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Alkalisalzen, einem mehrfach substituierten Phenol und/oder einem aliphatischen Ester einer Hydroxy-Benzoesäure kombiniert wird (vgl. z.B.: US 4 290 912 A, US 6 464 899 B1, US 6 752 934 B2, US 6 787 065 B1 EP 1 641 960 B1 und KR 1020160011874 A).

[0031] Andere Vorschläge bevorzugen indessen amin- und nitritfreie Stoffkombinationen, beispielsweise bestehend aus verschiedenen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Alkalisalzen in Kombination mit einem aliphatischen Ester einer Mono- oder Dihydroxy-Benzoesäure, einem aromatischen Amid und im Bedarfsfall noch komplettiert mit Benzotriazol oder Tolyltriazol für den Schutz von Cu-Werkstoffen (vgl. z.B.: US 4 124 549 A, US 4 374 174 A, US 7 824 482 B2).

[0032] Mit Beimischung ausgewählter sublimationsfähiger wasserunlöslicher, aber wasserdampf-flüchtiger mehrfach substituierter Phenole (vgl. z.B.: US 4 290 912 A, US 6 752 934 B2, US 7 824 482 B2 EP 1641960 B1), bicyclischer Terpene und aliphatisch substituierter Naphthaline (vgl. z.B.: US 6 752 934 B2) gelang es zwar, die Emission der in der jeweiligen Stoffkombination enthaltenen VpCI/VCI-Komponenten schon unter Normalbedingungen insbesondere in Luft höherer rel. Feuchtigkeit zu verbessern und in das für Amine übliche Niveau zu bringen. Der dadurch sowohl für Eisen als auch für die üblichen Nichteisenmetalle resultierende VCI-Korrosionsschutz erfordert jedoch vergleichsweise hochgefüllte Wirkstoff-Depots, da neben den betreffenden VpCI/VCI-Komponenten immer auch noch höhere Mengenanteile der als Carrier fungierenden Substanzen untergebracht werden müssen.

[0033] Mit der in der US 8 906 267 B2 vorgeschlagenen VpCI/VCI-Kombination, bestehend aus einem Aminoalkyldiol mit C₃ bis C₅, einem Monoalkylharnstoff, einem vorzugsweise mehrfach substituierten Pyrimidin und Benzotriazol, konnte bei aus mehreren Metallen und Oberflächenzuständen bestehenden Gegenständen ein guter VCI-Korrosionsschutz erreicht werden, ohne eine Beimischung von als Carrier fungierender Stoffe vorzunehmen.

[0034] Namentlich bei der Einarbeitung von VpCI/VCI-Kombinationen in Mineral- oder synthetische Öle sind anorganische und organische Salze, wie die

Alkalinitrite, -nitrate und -carboxylate ohnehin ungeeignet, weil sie darin nicht ausreichend löslich sind. Solche VpCI/VCI-Öle wurden daher in der Vergangenheit hauptsächlich durch Anwendung von Aminen als VCI-Komponenten formuliert (vgl. z.B.: US 919 778 A, US 1 224 500 A, US 3 398 095 A, US 3 785 975 A und JP H07 145 490 A), mitunter ergänzt durch weitere flüchtige Additive, wie C₆ bis C₁₂ Alkylcarbonsäuren und Ester ungesättigter Fettsäuren (vgl. US 3,398,095). In der JP 07145490 A werden dagegen Zubereitungen mit Ethanolamin-Carboxylaten, Morpholin, Cyclohexylamin und verschiedenen Sulphonaten beansprucht. Allen diesen Rezepturen ist jedoch gemeinsam, dass daraus unter Normalbedingungen, d.h. bei Temperaturen < 60 °C, lediglich die Amin-Komponenten emittiert und als VpCI/VCI wirksam werden.

[0035] Solche VpCI/VCI-Öle sind daher ausschließlich für den VCI-Korrosionsschutz von Eisenbasiswerkstoffen geeignet. Bei Zink und Aluminium bedingen sie bekanntlich zusammen mit kondensiertem Wasser gewöhnlich eine zu hohe Alkalisierung der Oberflächen, in deren Folge starke Korrosion unter Bildung von Zinkaten bzw. Aluminaten einsetzt, bevor schließlich die Hydroxide und basischen Carbonate entstehen, für die die Bezeichnung Weißrost üblich ist. Kupferwerkstoffe erleiden dagegen unter Einwirkung von Aminen häufig Korrosion unter Bildung von Cu-Amin-Komplexen.

[0036] Um diesem Mangel entgegenzuwirken, kann die in der US 8 906 267 B2 vorgeschlagene VpCI/VCI-Kombination aus einem Aminoalkyldiol mit C₃ bis C₅, einem Monoalkylharnstoff, einem vorzugsweise mehrfach substituierten Pyrimidin und Benzotriazol über einen Lösevermittler so in ein Mineralöl oder synthetisches Öl eingetragen werden kann, dass ein VpCI/VCI-Öl entsteht, mit dem sich für eine breite Palette üblicher Gebrauchsmetalle ein guter VCI-Korrosionsschutz gestalten lässt. Als nachteilig erwies sich inzwischen, dass nur relativ kleine Mengenanteile der VpCI/VCI-Komponenten eingetragen werden können, so dass der bei frischen Zubereitungen sehr gute VCI-Effekt während längerfristiger Anwendungen immer mehr abnimmt. Gleiches konnte beobachtet werden, wenn ein derartiges VpCI/VCI-Öl mit einem üblichen Mineralöl verdünnt wurde.

[0037] Um gerade die Nachfrage nach mit VpCI/VCI ausgerüsteten Ölen für die Bewältigung des temporären Korrosionsschutzes von Eisen- und Nichteisenmetallen mit konstruktiv bedingten kleinen Hohlräumen zu befriedigen, sind folglich neuartige VpCI/VCI-Systeme erforderlich, deren Anwendung in der Praxis nicht mit den beschriebenen Nachteilen verbunden ist. Dabei haben insbesondere Zubereitungen Interesse, die sich nicht nur zu einem VpCI/VCI-Öl, sondern zumindest auch zu VpCI/VCI-Spendern (Mischungen pulverförmiger VpCI/VCI Komponenten in

Beutel, Kapseln etc.) und zu beschichteten VpCI/VCI-Verpackungsmitteln (z.B. Papiere, Pappen, Schaumstoffe) verarbeiten lassen.

[0038] Mit Kombinationen solcher VpCI/VCI, die untereinander uneingeschränkt kompatibel sind, könnten für die genannten Applikationen besonders effektive und durch hohe Standzeiten ausgewiesene VCI-Korrosionsschutzverpackungen angefertigt werden, z.B. konservierende Verpackungen von mit dem VpCI/VCI-Öl behandelten Motorblöcken in mit Deckel verschlossenen Behältnissen, in denen zusätzlich VCI-emittierende Beutel, Kapseln bzw. VCIbeschichtete Papier- oder Schaumstoff-Zuschnitte platziert wurden, um auch bei Langzeitlagerung immer für Sättigung des Gasraumes der betreffenden Behältnisse mit den VpCI/VCI-Komponenten als Voraussetzung für die Aufrechterhaltung des VCI-Korrosionsschutzes zu sorgen.

[0039] Die Aufgabe der Erfindung ist es, gegenüber den oben aufgeführten Nachteilen herkömmlicher flüchtiger, über die Dampfphase wirkender Korrosionsinhibitoren verbesserte verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffe und Stoffkombinationen anzugeben, die sowohl als Pulvermischung, als auch eingearbeitet in Beschichtungen und Öle unter den praktisch interessierenden klimatischen Verhältnissen innerhalb von technischen Verpackungen und analogen geschlossenen Behältnissen mit hinreichender Geschwindigkeit aus dem entsprechenden Depot, z.B. einem die VpCI/VCI-Komponenten enthaltenden Beutel, einer die VpCI/VCI-Komponenten enthaltenden Beschichtung auf einem Träger wie Papier, Pappe oder Schaumstoff, bzw. einem die VpCI/VCI-Komponenten enthaltenden Öl ausdampfen bzw. sublimieren und nach Adsorption und/oder Kondensation auf der Oberfläche von in diesem Raum befindlichen Metallteilen dort für Bedingungen sorgen, unter denen die üblichen Gebrauchsmetalle zuverlässig vor atmosphärischer Korrosion geschützt werden.

[0040] Überraschend konnten diese Aufgaben erfindungsgemäß durch die Bereitstellung der Stoffkombination nach Anspruch 1 gelöst werden. Speziellere Aspekte und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der weiteren Ansprüche.

[0041] Die erfindungsgemäße Stoffkombination umfasst mindestens die folgenden Komponenten:

- (1) ein substituiertes 1,4-Benzochinon,
- (2) ein aromatisch oder alicyclisch substituiertes Carbamat,
- (3) ein mehrfach substituiertes Phenol und
- (4) ein monosubstituiertes Pyrimidin.

[0042] Die Mengenanteile der verschiedenen Komponenten können je nach dem speziellen Anwendungsgebiet variieren und geeignete Zusammensetzungen können unschwer von einem Fachmann auf diesem Gebiet durch Routineversuche festgestellt werden.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in der korrosionsinhibierenden Stoffkombination 1 bis 30 Masse-% Komponente (1), 5 bis 40 Masse-% Komponente (2), 2 bis 20 Masse-% Komponente (3) und 0,5 bis 10 Masse-% Komponente (4), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Stoffkombination, enthalten.

[0044] Das substituierte 1,4-Benzochinon ist dabei vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die Tetramethyl-1,4-benzochinon (Durochinon), Trimethyl-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon (DMBQ), 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2-Methoxy-6-methyl-1,4-benzochinon, und ähnlich strukturierte, insbesondere alkyl- oder alkoxy-substituierte, substituierte 1,4-Benzochinone sowie Kombinationen davon umfasst.

[0045] Das aromatisch oder alicyclisch substituierte Carbamat ist vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die Benzylcarbammat, Phenylcarbammat, Cyclohexylcarbammat, p-Tolylcarbammat und ähnlich strukturierte substituierte Carbamate sowie Kombinationen davon umfasst.

[0046] Das mehrfach substituierte Phenol ist vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol (Thymol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,6-Dimethoxyphenol (Syringol) und ähnlich strukturierte mehrfach substituierte Phenole sowie Kombinationen davon umfasst.

[0047] Das monosubstituierte Pyrimidin ist vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die 2-Aminopyrimidin, 4-Aminopyrimidin, 2-Methylpyrimidin, 4-Methylpyrimidin, 5-Methoxypyrimidin, 5-Ethoxypyrimidin, 4-Phenylpyrimidin, 2-Phenoxypyrimidin, 4-(N,N-Dimethylamino)pyrimidin und ähnlich strukturierte monosubstituierte Pyrimidine sowie Kombinationen davon umfasst.

[0048] Bei der erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombination können die Komponenten (1) bis (4) beispielsweise zusammen vermischt oder in Wasser dispergiert oder auch vorgemischt in einem mit Mineralölen und synthetischen Ölen mischbaren Lösevermittler vorliegen.

[0049] Vorzugsweise handelt es sich bei diesem Lösevermittler um einen für Ölzubereitungen üblichen Arylalkylether-Alkohol, wie etwa das Phenoxyethanol

(Protectol PE), worin die Komponenten gelöst oder dispergiert vorliegen.

[0050] Die erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen können neben den erfindungsgemäßen Komponenten (1) bis (4) und gegebenenfalls dem Lösevermittler zusätzlich auch bereits als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren eingeführte Substanzen einzeln oder als Gemisch derselben enthalten.

[0051] Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen ist vorzugsweise so eingestellt, dass im Temperaturbereich bis +80 °C bei rel. Luftfeuchten (RH) ≤ 98 % alle Komponenten mit für den Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit verdampfen oder sublimieren.

[0052] Erfindungsgemäß werden diese Stoffkombinationen direkt in Form entsprechender Gemische zum Einsatz gebracht oder nach an sich bekannten Methoden im Rahmen der Herstellung von VpCI/VCI-Verpackungsmitteln und Ölzubereitungen eingearbeitet, so daß diese Verpackungsmittel oder Öle als VCI-Depot fungieren und die Korrosionsschutzeigenschaften der erfindungsgemäßen Stoffkombinationen besonders vorteilhaft zur Entfaltung kommen können.

[0053] In einer Ausführungsform werden die korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen als flüchtiger Korrosionsinhibitor (VPCI, VCI) in Form von feinpulvrigen Gemischen oder daraus hergestellten Presslingen (Pellets) bei der Verpackung, Lagerung oder dem Transport von metallischen Materialien eingesetzt.

[0054] Die korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen können jedoch auch in Beschichtungsstoffe bzw. Beschichtungslösungen, vorzugsweise in einem wässrig/organischen Medium, und/oder kolloidale Kompositmaterialien inkorporiert werden, um damit Trägermaterialien, wie Papier, Karton, Schaumstoffe, textile Gewebe, Textilvlies und ähnliche Flächengebilde im Rahmen der Herstellung von VCI-emittierenden Verpackungsmitteln zu beschichten und diese anschließend innerhalb von Verpackungs-, Lagerungs- und Transportvorgängen anzuwenden.

[0055] In einer anderen Ausführungsform werden die korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen zur Herstellung von VCI-Korrosionsschutzöl, aus dem Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren (VPCI, VCI) emittiert werden, verwendet.

[0056] Vorzugsweise umfasst ein solches VCI-Korrosionsschutzöl ein Mineralöl oder synthetisches Öl und 0,5 bis 5 Masse-%, bevorzugter 0,8 bis 3 Masse-%, bezogen auf die Ölphase, einer erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombination, gege-

benenfalls in einem Lösevermittler, und die Zusammensetzung ist so eingestellt, dass aus dem VCI-Öl im Temperaturbereich bis 80°C bei rel. Luftfeuchten (RH) ≤ 98 % alle Korrosionsinhibitor-Komponenten mit für den Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit verdampfen oder sublimieren.

[0057] Die erfindungsgemäßen Stoffkombinationen werden vor allem verwendet, um die breite Palette der üblichen Gebrauchsmetalle, insbesondere Eisen, Chrom, Nickel, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen sowie verzinkte Stähle, in Verpackungen und während der Lagerung in analogen geschlossenen Räumen vor atmosphärischer Korrosion zu schützen.

[0058] Die erfindungsgemäßen Stoffkombinationen sind nitrit- und aminfrei und bestehen vorteilhafterweise ausschließlich aus Substanzen, die sich nach an sich bekannten Methoden leicht und gefahrlos verarbeiten lassen und in den anzuwendenden Mengenteilen 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 nennenswertes Gefährdungspotential anwendbar sind.

[0059] Für die Einbringung der erfindungsgemäßen Stoffkombinationen in VpCI/VCI-Depots oder in als solche fungierende Verpackungsmittel und Öle ist es in der Regel zweckmäßig, die einzelnen Stoffe im wasserfreien Zustand zunächst nach an sich bekannten Methoden möglichst intensiv untereinander zu vermischen.

[0060] Die erfindungsgemäßen Stoffkombinationen werden vorzugsweise innerhalb folgender Masseverhältnisse formuliert:

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

[0061] Der Anmeldungsgegenstand wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Wie daraus auch hervorgeht, richten sich Art, Mengenteile der einzelnen Komponenten im erfindungsgemäßen Gemisch und Mengenteile Gemisch im jeweiligen VpCI/VCI-Depot nur nach den Herstellungsbedingungen des betreffenden VpCI/VCI-emittierenden Erzeugnisses und den dafür erforderlichen Verarbeitungshilfsstoffen, jedoch nicht nach der Art des vor Korrosion zu schützenden Metalls.

Beispiel 1:

[0062] Mit den wasserfreien Komponenten der erfindungsgemäßen Stoffkombination und weiteren als Verarbeitungshilfsstoffen dienenden wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Zubereitung VCI (1) hergestellt:

10,0 Masse-%	Tetramethyl-1,4-benzochinon (Durochinon)
8,0 Masse-%	Benzylcarbamat
6,0 Masse-%	5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol (Thymol),
6,0 Masse-%	5-Ethoxyppyrimidin,
20,0 Masse-%	Kieselgel (SiO ₂)
10,0 Masse-%	Natriumbenzoat, (mikronisiert, d ₉₅ \leq 10 μ m)
8,0 Masse-%	1-H Benzotriazol
1,0 Masse-%	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-kresol (Tinuvin P, CIBA)
30,0 Masse-%	unpolares PE-Wachs (CWF 201, ALROKO)
1,0 Masse-%	Calciumstearat (d ₉₅ \leq 8 μ m)

[0063] Jeweils 0,5 g dieser sorgfältig homogenisierten Pulvermischung wurden in einen vorgefertigten kleinen Beutel aus Tyvek 1057 D (54 g/m²), einer dampfdurchlässigen Kunststoff-Folie, abgefüllt, dessen Öffnung zugeschweißt und dieser Beutel danach auf einen mit Löchern versehenen Bodeneinsatz aus PMMA, der zur Grundfläche des zur Aufnahme der Prüfanordnung dienenden Weckglases (Volumen 1l) einen Abstand von ca. 15 mm gewährleistet, platziert. Unter diesem Bodeneinsatz waren vorher 15 ml entionisiertes Wasser dosiert worden. Auf den Bodeneinsatz wurde neben dem befüllten Tyvek-Beutel eine mit 5 mm tiefen Einkerbungen versehene Leiste aus PMMA eingebracht. Dahinein wurden jeweils 4 Stück sorgfältig gereinigte Prüfbleche (90 × 50 × d) mm unterschiedlicher Art stehend mit ca. 15° Neigung zur Waagrechten bei einer Distanz zueinander von 10 mm positioniert. Je Weckglas waren das je 1 Prüfblech aus Stahl DC 03, kaltgewalzt, niedriggekühlt, Werkstoff-Nr. 1.0347, d = 0,5 mm, Aluminium 99,5, d = 0,625 mm (beide Q-Panel Cleveland), Cu-ETP (MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH), d = 0,5 mm und feuerverzinktem Stahl DX56D + Z140 MBO (Feinkorn-Zinkauflage 140g/m² - 70/70 g/m² - 10 μ m, ArcelorMittal), d = 0,8 mm.

[0064] Die Weckgläser mit den Prüfblechen, dem entionisierten Wasser und der erfindungsgemäßen Stoffkombination wurden dicht verschlossen, wozu jeweils ein Deckel mit Dichtring sowie drei Spannklemmen 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 einen Wärmeschrank nach DIN 50011-12 bei 40 °C exponiert, anschließend wieder 8 h bei Raumtemperatur. Diese zyklische Belastung (1 Zyklus = 24 h) wurde nach jeweils 7 Zyklen kurzzeitig unterbrochen, die Weckgläser für ca. 2 Minuten geöffnet, um den ggf. umgesetzten Luftsauerstoff wieder zu ersetzen und den Oberflächenzustand der Bleche zu inspizieren. Nach insgesamt 35 Zyklen wurde die Exposition beendet und jeder Prüfkörper außerhalb der Weckgläser im Detail visuell beurteilt.

[0065] In Referenz zu der erfindungsgemäßen Stoffmischung VCI (1) wurden 0,5 g - Portionen eines handelsüblichen VCI-Pulvers in gleicher Weise geprüft. Dieses Referenz-VCI-Pulver (R1) bestand aus

28,8 Masse-%	Dicyclohexylaminbenzoat
67,1 Masse-%	Cyclohexylaminbenzoat
1,5 Masse-%	1-H Benzotriazol
2,6 Masse-%	Kieselgel (SiO ₂)

Ergebnis der Prüfung:

[0066] Die Prüfbleche der 4 unterschiedlichen Metalle, die zusammen mit der erfindungsgemäßen Stoffmischung VCI (1) eingesetzt worden waren, hatten bei allen 4 Parallelansätzen nach 35 Zyklen ein unverändertes Aussehen.

[0067] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem R1 waren nach 35 Zyklen lediglich die Bleche aus DC 03 noch frei von Korrosionerscheinungen. Die Bleche aus Al 99,5 waren beidseitig mit einer gelblich braunen Anlaufschicht sowie einzelnen weißen punktförmigen Ausscheidungen überzogen, die Bleche aus Cu-ETP hatten jeweils von oben beginnend dunkle Flecken bis hin zu einer schwarzen Anlaufschicht. Die Prüfbleche aus verzinktem Stahl waren bei den meisten Ansätzen bereits nach 7 Zyklen in den Kantenbereichen durch erste fleckenförmige Ansätze von Weißrost gekennzeichnet, die sich während der weiteren Prüfzyklen flächig ausgeprägt hatten.

[0068] Das handelsübliche Referenzsystem R1 ist folglich lediglich zum VCI-Korrosionsschutz von Eisen-Basiswerkstoffen geeignet. Aus dem beschriebenen Beispiel kommt im Vergleich dazu der VCI-Effekt der erfindungsgemäßen Stoffkombination VCI (1) gegenüber den üblichen Gebrauchsmetallen sehr vorteilhaft zur Geltung.

Beispiel 2

[0069] Durch Eintrag von wasserfreien Komponenten der erfindungsgemäßen Stoffkombination und weiteren als Verarbeitungshilfsmitteln erforderlichen Stoffen in eine wässrige Polyacrylat-Dispersion (PLEXTOL BV 411, PolymerLatex) wurde ein Beschichtungsmittel VCI (2) folgender Zusammensetzung hergestellt:

1,0 Masse-%	2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon (DMBQ)
1,0 Masse-%	Benzylcarbamat
1,5 Masse-%	Thymol
2,5 Masse-%	2-Aminopyrimidin
55,0 Masse-%	PLEXTOL BV 411
6,0 Masse-%	Methylethylketon
16,0 Masse-%	deionisiertes Wasser
10,0 Masse-%	Natriumbenzoat, (mikronisiert, d ₉₅ ≤ 10 µm)
6,0 Masse-%	Polymer-Verdicker (Rheovis VP 1231, BASF)
1,0 Masse-%	Entschäumer (AGITAN 260/265, MÜNZING Chem.)

und damit Papierbahnen (Kraftpapier 70 g/m²) mit einem Naßauftrag von 15 g /m² beschichtet. Unmittelbar nach Trocknen des so hergestellten erfindungsgemäßen VCI-Papiers VCI (2) an Luft wurde es im Vergleich zu einem als Referenzsystem (R2) dienenden handelsüblichen Korrosionsschutzpapier auf seine korrosionsschützende Wirkung getestet.

[0070] Das handelsübliche Referenzsystem (R2) mit einer Grammaturn von 66 g/m² enthielt nach chemischer Analyse folgende Wirkstoffe:

6,2 Masse-%	Triethanolamincaprylat
3,4 Masse-%	Monoethanolamincaprylat
1,4 Masse-%	Benzotriazol
6,7 Masse-%	Natriumbenzoat

[0071] Im Vergleich mit der erfindungsgemäßen Stoffkombination in der Zubereitung VCI (2) war damit der Gesamtanteil an Wirkstoff-Komponenten im Referenzsystem (R2) etwa dreifach höher.

[0072] Zur vergleichenden Prüfung kamen analog Beispiel 1 wieder Prüfbleche aus Stahl DC 03, kaltgewalzt, niedriggekohlt, Werkstoff-Nr. 1.0347, d = 0,5 mm, Aluminium 99,5, d = 0,625 mm (beide Q-Panel Cleveland), Cu-ETP (MKM Mansfelder Kupfer und

Messing GmbH), $d = 0,5 \text{ mm}$ und feuerverzinktem Stahl (Feinkorn-Zinkauflage $140\text{g/m}^2 - 70/70 \text{ g/m}^2 - 10 \mu\text{m}$, ArcelorMittal), $d = 0,8 \text{ mm}$ zur Anwendung. Auch das Prüfritual entsprach wieder dem in Beispiel 1 beschriebenen. Der einzige Unterschied war nun, daß an Stelle der in einem Tyvek-Beutel vorgegebenen VCI-Pulvermischung jetzt die einzelnen Weckgläser mit dem VCI-Papier ausgekleidet wurden. Das erfolgte jeweils mit 1 kreisrunden Zuschnitt mit $\varnothing 8 \text{ cm}$ am Boden, einem Mantel von $13 \times 28 \text{ cm}$ und einem abermals kreisrunden Zuschnitt mit $\varnothing 9 \text{ cm}$ für den Deckel, stets mit der beschichteten Seite dem Einsatz mit den vor Korrosion zu schützenden Prüfblechen zugewandt. Nachdem wieder die 15 ml entionisiertes Wasser eingefüllt und die gekerbte Leiste mit den 4 Prüfblechen auf dem Lochbodensatz platziert worden war, wurde das Weckglas geschlossen und die Klimabelastung, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

[0073] Dabei wurde zunächst wieder eine Wartezeit von 16 h bei Raumtemperatur als sog. Aufbauphase der VCI-Komponenten innerhalb des geschlossenen Gefäßes vorgegeben. Danach erfolgte die Exposition der einzelnen Weckgläser wieder für 16 h in einen Wärmeschrank nach DIN 50011-12 bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$, anschließend für 8 h bei Raumtemperatur. Diese zyklische Belastung (1 Zyklus = 24 h) wurde nach jeweils 7 Zyklen kurzzeitig unterbrochen, die Weckgläser für ca. 2 Minuten geöffnet, um den ggf. umgesetzten Luftsauerstoff wieder zu ersetzen und den Oberflächenzustand der Bleche zu inspizieren. Nach insgesamt 35 Zyklen wurde die Exposition beendet und jedes Prüfblech außerhalb der Weckgläser im Detail visuell beurteilt.

Ergebnis der Prüfung:

[0074] Die verschiedenen Prüfbleche, die zusammen mit dem auf Basis der erfindungsgemäßen Stoffmischung hergestellten VCI-Papier VCI (2) eingesetzt worden waren, hatten bei allen 4 Parallelansätzen nach 35 Zyklen ein unverändertes Aussehen.

[0075] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem R2 blieben lediglich die Prüfbleche aus DC 03 während der 35 Zyklen frei von sichtbaren Rostprodukten, waren jedoch im Vergleich zum Ausgangszustand durch ein matteres Aussehen gekennzeichnet. Die Prüfbleche aus Al 99,5 wiesen beidseitig stellenweise dunkle, nicht abwischbare Anlauffilme auf.

[0076] An den Prüfblechen aus verzinktem Stahl konnten schon nach 7 Zyklen an den Kanten erste Ansätze von Weißrost festgestellt werden, die sich bei Fortsetzung der Belastung auch über die Fläche deutlich vergrößerten. An den Prüfblechen aus Cu-ETP war das Erscheinungsbild nach 35 Zyklen uneinheitlich. Während bei 2 Ansätzen das Aussehen der

Blechoberflächen unverändert geblieben war, hatten sich bei den übrigen Ansätzen die betreffenden Bleche stellenweise mit einem dünnen, nicht abwischbaren schwarzen Anlauffilm überzogen. Dieser Befund konnte auch bei der Wiederholung der Tests nicht ausgeschlossen werden.

[0077] Das Referenzsystem R2 ist folglich nur zum VCI-Korrosionsschutz von Eisen-Basiswerkstoffen geeignet, während bei Cu-Basiswerkstoffen die aus dem Referenzsystem R2 emittierten Wirkstoffe offensichtlich in so unterschiedlichen spezifischen Konzentrationen adsorbiert werden, dass sich Mängel im VCI-Korrosionsschutzeffekt ergeben. Demgegenüber hat das auf Basis der erfindungsgemäßen Stoffkombination hergestellte VCI-Papier VCI (2), wie das Beispiel zeigt, gegenüber den üblichen Gebrauchsmetallen selbst unter den extremen Feuchtluftbedingungen bei Langzeitbeanspruchung zuverlässige VCI-Eigenschaften entfaltet.

Beispiel 3:

[0078] Durch Eintrag von wasserfreien Komponenten der erfindungsgemäßen Stoffkombination und weiteren als Verarbeitungshilfsmitteln erforderlichen Stoffen in ein handelsübliches Mineralöl wurde ein Korrosionsschutzöl VCI (3) folgender Zusammensetzung hergestellt:

0,6 Masse-%	Durochinon
0,1 Masse-%	Benzylcarbamat
0,2 Masse-%	Thymol
0,2 Masse-%	4-Phenylpyrimidin
92,7 Masse-%	Mineralöl mit Thixotropiermittel Normalwachs (BANTLEON-Basisöl LV 16-050-2)
6,0 Masse-%	Phenoxyethanol
0,2 Masse-%	Tolyltriazol (TTA, CO-FERMIN)

[0079] Nach intensivem Rühren resultierte das erfindungsgemäße VCI-Öl VCI (3) als optisch klares Fluid, gekennzeichnet durch eine mittlere kinematische Viskosität von $25 \pm 3 \text{ mm}^2/\text{s}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$).

[0080] In Referenz zu dem erfindungsgemäßen VCI-Öl VCI (3) wurde ein handelsübliches VCI-Öl etwa gleicher mittlerer kinetischer Viskosität in analoger Weise geprüft. Dieses ebenfalls auf Basis eines Mineralöls formulierte Referenz-VCI-Öl R3 enthielt nach chemischer Analyse die Wirkstoffe:

11,3 g/kg	Dicyclohexylamin
8,2 g/kg	Diethylamino-Ethanol
15,1 g/kg	3.5.5 Trimethylhexan- säure
3,6 g/kg	Benzoesäure.

Ergebnis der Prüfung:

[0081] Zur vergleichenden Prüfung kamen analog Beispiel 1 wieder Prüfbleche aus Stahl DC 03, kaltgewalzt, niedriggekohlt, Werkstoff-Nr. 1.0347, d = 0,5 mm, Aluminium 99,5, d = 0,625 mm (beide Q-Panel Cleveland), Cu-ETP (MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH), d = 0,5 mm und feuerverzinktem Stahl (Feinkorn-Zinkauflage 140g/m² - 70/70 g/m² - 10 µm, ArcelorMittal), d = 0,8 mm, zur Anwendung. Auch das Prüfritual entsprach wieder dem in Beispiel 1 beschriebenen.

[0082] Der wesentliche Unterschied bestand nun darin, dass die als Prüfkörpergestelle dienenden eingekerbten Leisten aus PMMA jetzt jeweils mit 3 Stück ein und derselben Prüfkörpersorte bestückt wurden und dabei das mittig positionierte Prüfblech beidseitig mit dem zu prüfenden VCI-Öl bedeckt war, während die jeweils in Distanz von ca. 10 mm seitlich angeordneten Prüfbleche unbeölt eingesetzt wurden. Dadurch konnte erfasst werden, inwieweit der auf dem mittig positionierten Prüfblech aufgebrauchte Ölfilm in der Lage ist, sowohl das damit direkt beaufschlagte Metallsubstrat als auch durch die Emission der VCI-Komponenten über die Dampfphase innerhalb des geschlossenen Weckglases die beiden nicht mit einem Ölfilm überzogenen Prüfbleche vor Korrosion zu schützen.

[0083] Jedes Weckglas (Volumen 1l) enthielt folglich nunmehr die mit den betreffenden 3 Prüfblechen ein und desselben Materials bestückte eingekerbte PMMA-Leiste auf dem Lochbodeneinsatz und den darunter dosierten 15 ml entionisierten Wasser. Nach Verschließen der einzelnen Weckgläser wurde die Klimabelastung, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

[0084] Dabei wurde zunächst wieder eine Wartezeit von 16 h bei Raumtemperatur als sog. Aufbauphase der VCI-Komponenten innerhalb des geschlossenen Gefäßes vorgegeben. Danach erfolgte die Exposition der einzelnen Weckgläser wieder für 16 h in einen Wärmeschrank nach DIN 50011-12 bei 40 °C, anschließend für 8 h bei Raumtemperatur. Diese zyklische Belastung (1 Zyklus = 24 h) wurde wieder nach jeweils 7 Zyklen kurzzeitig unterbrochen, die Weckgläser für ca. 2 Minuten geöffnet, um den ggf. umgesetzten Luftsauerstoff wieder zu ersetzen und den Oberflächenzustand der Bleche zu inspizieren. Nach insgesamt 35 Zyklen wurde die Exposition beendet und jedes Prüfblech außerhalb der Weckgläser im Detail visuell beurteilt.

[0085] Die verschiedenen Prüfbleche, von denen jeweils eines mit dem erfindungsgemäßen VCI-Öl VCI (3) beschichtet gemeinsam mit 2 gleichartigen, unbeölte Prüfblechen auf Distanz in einem Weckglas dem zyklischen Feuchtluftklima ausgesetzt worden war, hatten bei jeweils 3 Parallelansätzen nach 35 Zyklen ein unverändertes Aussehen. Das erfindungsgemäße VCI-Öl VCI (3) gewährleistete folglich sowohl für die betreffenden Metallsubstrate im direkten Kontakt als auch für die mit dem Öl nicht beaufschlagten Prüfbleche innerhalb des verschlossenen Weckglases durch die über die Dampfphase emittierten VCI-Komponenten einen guten Korrosionsschutz.

[0086] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem R3 zeigten die Prüfbleche aus dem niedriglegierten Stahl DC 03 ebenfalls sowohl im beölte als auch im unbeölte Zustand nach 35 Zyklen keinerlei Korrosionserscheinungen. Bei den Prüfblechen aus Al 99,5, Cu-ETP und verzinktem Stahl war das dagegen jeweils nur im beölte Zustand der Fall.

[0087] Die im unbeölte Zustand vorgelegten Prüfbleche aus Al 99,5 waren nach 35 Zyklen durchgängig mit einem braunen Anlauffilm überzogen, der an den Rändern der Bleche zumeist intensiver ausgeprägt war. An den unbeölt eingesetzten Prüfblechen aus Cu-ETP konnte schon nach 7 Zyklen an den oberen Randbereichen dunkelgrau bis schwarz aussehende Flecken beobachtet werden, aus denen nach 35 Zyklen in den meisten Fällen relativ gleichmäßige, nicht abwischbare Anlauffilme entstanden waren.

[0088] Am deutlichsten in Erscheinung traten die Veränderungen an den unbeölt angewandten Prüfblechen aus dem feinkornverzinkten Stahl. Hier konnten bereits nach 7 Zyklen Feuchtluftbeaufschlagung bevorzugt an den Kantenbereichen punktuell Ansätze von Weißrost beobachtet werden, aus denen sich mit Fortsetzung der Feuchtluftbelastung größere, hellgrau bis weiß aussehende Flecken gebildet hatten.

[0089] Das Referenzsystem R3 kann folglich gegenüber den üblichen Gebrauchsmetallen nur im direkten Kontakt zum Korrosionsschutz eingesetzt werden. Die Wirkstoffe, die daraus in die Gasphase emittiert werden, sind dagegen lediglich zum VCI-Korrosionsschutz von Eisenbasiswerkstoffen geeignet. Das erfindungsgemäße VCI-Öl VCI (3) gewährleistet dagegen, wie das Beispiel zeigt, einen ausgeprägten Multimetallschutz, indem es gegenüber den üblichen Gebrauchsmetallen auch unter den extremen Feuchtluftbedingungen im Langzeitversuch zuverlässige VCI-Eigenschaften entfaltet.

Patentansprüche

1. Verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination, die mindestens enthält:

- (1) ein substituiertes 1,4-Benzochinon,
- (2) ein aromatisch oder alicyclisch substituiertes Carbamat,
- (3) ein mehrfach substituiertes Phenol und
- (4) ein monosubstituiertes Pyrimidin.

2. Verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 1, welche

- 1 bis 30 Masse-% Komponente (1),
- 5 bis 40 Masse-% Komponente (2),
- 2 bis 20 Masse-% Komponente (3), und
- 0,5 bis 10 Masse-% Komponente (4), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Stoffkombination, enthält.

3. Verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 1 oder 2, bei welcher das substituierte 1,4-Benzochinon aus der Gruppe ausgewählt ist, die Tetramethyl-1,4-benzochinon, Trimethyl-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2-Methoxy-6-methyl-1,4-benzochinon sowie Kombinationen davon umfasst.

4. Verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher das aromatisch oder alicyclisch substituierte Carbamat aus der Gruppe ausgewählt ist, die Benzylcarbammat, Phenylcarbammat, Cyclohexylcarbammat, p-Tolylcarbammat sowie Kombinationen davon umfasst.

5. Verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher das mehrfach substituierte Phenol aus der Gruppe ausgewählt ist, die 5-Methyl-2-(1-methylethyl)phenol, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,6-Dimethoxyphenol sowie Kombinationen davon umfasst.

6. Verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher das monosubstituierte Pyrimidin aus der Gruppe ausgewählt ist, die 2-Aminopyrimidin, 4-Aminopyrimidin, 2-Methylpyrimidin, 4-Methylpyrimidin, 5-Methoxypyrimidin, 5-Ethoxypyrimidin, 4-Phenylpyrimidin, 2-Phenoxypyrimidin, 4-(N,N-Dimethylamino)pyrimidin sowie Kombinationen davon umfasst.

7. Verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher die Zusam-

mensetzung so eingestellt ist, dass bei einer Temperatur bis +80 °C bei rel. Luftfeuchten $\leq 98\%$ alle Komponenten mit für den Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit verdampfen oder sublimieren.

8. Verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die neben den erfindungsgemäßen Komponenten (1) bis (4) zusätzlich auch bereits als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren eingeführte Substanzen einzeln oder als Gemisch derselben enthält.

9. VCI-Korrosionsschutzöl, umfassend ein Mineralöl oder synthetisches Öl und eine verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1-8.

10. VCI-Korrosionsschutzöl nach Anspruch 9, welches die verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1-8 in einem Anteil von 0,5 bis 5 Masse-% enthält.

11. VCI-Korrosionsschutzöl nach Anspruch 9 oder 10, welches die verdampfungs- oder sublimationsfähige korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1-8 in einem Lösevermittler enthält.

12. VCI-Korrosionsschutzöl nach einem der Ansprüche 9-11, wobei bei einer Temperatur bis +80 °C bei rel. Luftfeuchten $\leq 98\%$ alle Komponenten mit für den Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit verdampfen oder sublimieren.

13. Verfahren zur Herstellung einer verdampfungs- oder sublimationsfähigen korrosionsinhibierenden Stoffkombination, bei der mindestens (1) ein substituiertes Dichinon, (2) ein aromatisch oder alicyclisch substituiertes Carbamat, (3) ein mehrfach substituiertes Phenol und (4) ein monosubstituiertes Pyrimidin miteinander vermischt werden.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, bei dem 1 bis 30 Masse-% Komponente (1), 5 bis 40 Masse-% Komponente (2), 2 bis 20 Masse-% Komponente (3), und 0,5 bis 10 Masse-% Komponente (4) miteinander vermischt werden.

15. Verwendung einer verdampfungs- oder sublimationsfähigen korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als flüchtiger Korrosionsinhibitor (VpCI, VCI) in Form von feinpulvrigen Gemischen oder daraus hergestellten Presslingen (Pellets) bei der Verpackung, Lagerung oder dem Transport von metallischen Materialien.

16. Verwendung einer verdampfungs- oder sublimationsfähigen korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Inkorporierung in Beschichtungsstoffe oder Beschichtungslösungen, um damit Trägermaterialien, wie Papier, Karton, Schaumstoffe, textile Gewebe und ähnliche Flächengebilde zu beschichten.

17. Verwendung einer verdampfungs- oder sublimationsfähigen korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung eines Korrosionsschutzöls, aus dem Dampfphasen-Korrosions-inhibitoren (VpCI, VCI) emittiert werden.

18. Verwendung einer verdampfungs- oder sublimationsfähigen korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eines diese enthaltenden VCI-Korrosionsschutzöls zum Korrosionsschutz üblicher Gebrauchsmetalle, wie Eisen, Chrom, Nickel, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen sowie verzinkte Stähle, insbesondere innerhalb von Verpackungs-, Lagerungs- und Transportvorgängen.

Es folgen keine Zeichnungen