



(11) **EP 2 357 266 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.08.2011 Patentblatt 2011/33

(51) Int Cl.:
C23F 11/02 ^(2006.01) **B65D 65/42** ^(2006.01)
B65D 81/26 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11000332.4**

(22) Anmeldetag: **17.01.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **28.01.2010 DE 102010006099**

(71) Anmelder: **EXCOR Korrosionsforschung GmbH
01067 Dresden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Reinhard, Georg**
01099 Dresden (DE)
• **Neitzel, Peter**
01239 Dresden (DE)
• **Hahn, Gerhard**
34346 Hann. Münden (DE)

(74) Vertreter: **Katzmeyer, Michael**
v. Bezold & Partner
Patentanwälte
Akademiestrasse 7
80799 München (DE)

(54) **Zusammensetzungen von Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung für den temporären Korrosionsschutz**

(57) Die Erfindung betrifft Stoffkombinationen mit (1) mindestens einem substituierten, vorzugsweise mehrfach substituierten, Pyrimidin, (2) mindestens einem Monoalkylharnstoff, (3) mindestens einem Aminoalkyldiol mit C₃ bis C₅, sowie optional (4) mindestens einem Benzotriazol, vorzugsweise einem am Benzolring substituierten Benzotriazol. Die Komponenten können zusammen vermischt oder in Wasser dispergiert oder in einem mit Mineralölen und synthetischen Ölen in jedem Verhältnis mischbaren Lösevermittler, wie etwa einem Phe-

nylalkylalkohol oder einem alkylierten Phenol, vorge-mischt werden. Solche Stoffkombinationen können als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren in Verpackungen oder bei der Lagerung in geschlossenen Räumen zum Schutz von üblichen Gebrauchsmetallen, wie Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Aluminium, Kupfer und deren Legierungen gegen atmosphärische Korrosion verwendet werden.

EP 2 357 266 A1

Beschreibung

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

[0002] Es wird bereits seit mehreren Jahrzehnten davon Gebrauch gemacht, Korrosionsinhibitoren, die 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 einzusetzen. Auf diese Weise Metallteile während der Lagerung und Transporten vor Korrosion zu schützen, ist bekanntlich die saubere Alternative zum temporären Korrosionsschutz mit Ölen, Fetten oder Wachsen.

[0003] Üblicherweise werden diese vorzugsweise über die Dampfphase wirkenden Korrosionsinhibitoren nach der Art des zu schützenden Metalls ausgewählt und als Pulver, abgepackt in Beutel aus einem Material, welches für die dampfförmigen VCI's durchlässig ist, eingesetzt (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 6,752,934 B2).

[0004] Moderne Verpackungsmittel für den Korrosionsschutz enthalten die VCI entweder als Pulver oder Tabletten innerhalb von gasdurchlässigen Behältnissen (z.B. Papierbeutel, Kunststoffkapseln), Beschichtungen auf Papier, Pappe, Schaumstoffen bzw. textilem Vlies oder direkt eingearbeitet innerhalb von polymeren Trägermaterialien. So werden in den Patenten US 3.836.077, US 3.967.926, US 5.332.525, US 5.393.457, US 4.124.549, US 4.290.912, US 5.209.869, JP 200.225.3889, EP 0.639.657, EP 1.219.727, US 6,752,934 B2, US 2009/0111901 A1 und DE-OS 102007059 726 A1 verschiedene Varianten vorgeschlagen, die VCI in Kapseln, Beschichtungen oder gasdurchlässige Kunststoff-Folien jeweils so einzubringen, daß ein Produkt resultiert, aus dem die VCI-Komponenten kontinuierlich verdampfen oder sublimieren können.

[0005] VCI-haltige Verpackungsmittel dadurch herzustellen, indem die VCI-Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und auf ein geeignetes Trägermaterial aufgetragen werden, ist besonders naheliegend und wird schon lange praktiziert. Verfahren dieser Art mit verschiedenen Wirkstoffen und Lösungsmitteln sind z.B. in JP 61.227.188, JP 62.063.686, JP 63.028.888, JP 63.183.182, JP 63.210.285, US 3.887.481 und US 5,958,115 beschrieben.

[0006] Zunehmender Bedarf besteht schließlich in der Bereitstellung von VCI-haltigen Ölen. Hierbei sollen die auf Metalloberflächen aufgetragene Ölfilme nicht nur das betreffende Metallsubstrat, sondern auch Oberflächenbereiche der betreffenden Metalle, die auf Grund ihrer Geometrie (z.B. Bohrungen, schmale Kerbungen gefaltete Blechlagen) nicht mit einem Ölfilm beschichtet werden konnten, vor Korrosion schützen, indem die aus dem Öl emittierten VCI-Komponenten innerhalb geschlossener Räume (z.B. Verpackungen, Behältnisse, Hohlräume) über die Dampfphase zu den ölfreien Oberflächenbereichen gelangen und dort einen vor Korrosion schützenden Adsorptionsfilm ausbilden.

[0007] Solche VCI-Öle sind beispielsweise in den Patentschriften GB 919,778, GB 1,224,500, US 3,398,095, US 3,785,975 und JP 07145490 A beschrieben. Indem diese 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 aufgebessert wurden. Derartige Korrosionsschutzöle sind z.B. in den Patentschriften US 5,681,506 und US 7,014,694 B1 beschrieben.

[0008] Alle Maßnahmen des temporären Korrosionsschutzes für Metalle gegen die Einwirkung neutraler 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.: U.S. 6,752,934 B2 und DE-OS 102007059 726 A1).

[0009] Da viele Amine bereits unter Normalbedingungen einen erhöhten oder relativ hohen Dampf- oder Sublimationsdruck haben und vor allem auf Eisenwerkstoffen, die mit einer POL bedeckt sind, adsorbiert werden, wurde ihre Anwendung als VCI schon frühzeitig genutzt und ist in vielen Patenten beschrieben. Vorrangig sind dabei die cyclischen Amine Dicyclohexylamin und Cyclohexylamin genannt. In den beispielhaft zitierten Patentschriften GB 600.328, US 2,419,327, US 2,432,840, US 4,051,066 und US 4,275,835 ist dabei aber schon dem Umstand Rechnung getragen, daß mit Aminen allein kein zuverlässiger temporärer Korrosionsschutz resultieren kann und daher der Einsatz von Aminen mit weiteren flüchtigen Wirkstoffen kombiniert ist. Eine dafür angewandte Stoffgruppe sind Oxidationsmittel, die als Passivatoren fungieren können. Mit solchen Passivatoren kann man erreichen, daß die POL als oxidische Deckschicht auf Metalloberflächen 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 U.S. 6,752,934 B2).

[0010] Als solche passivierenden Oxidationsmittel haben sich die Nitrite als Salze der salpetrigen Säure im praktischen Korrosionsschutz vielfältig bewährt. Sie finden daher auch schon lange Anwendung als VCI. Namentlich das relativ leicht flüchtige Dicyclohexylammoniumnitrit wird schon mehr als 60 Jahre als VCI angewandt (vgl. z.B. Vuorinen et al.,

loc. cit.) und ist als Bestandteil von VCI-Kompositionen in zahlreichen Patentschriften genannt (z.B.: US 2.419.327, US 2.432.840, US 2.534.201, US 4.290.912, JP 62109987, JP 63210285 A und US. 6,752,934 B2).

[0011] Seine Wirkung ist jedoch mehr oder weniger auf den Schutz von Eisenwerkstoffen beschränkt, während die Stabilität der Passivoxidschicht von Zink- und Aluminiumwerkstoffen oft beeinträchtigt wird.

[0012] In der Bestrebung, VCI-Verpackungsmittel zu schaffen, die nicht nur für Eisenmetalle, sondern mindestens auch für verzinkte Stähle und Aluminiumwerkstoffe anwendbar sind, wurde vorgeschlagen, Nitrit-Amin-Mischungen mit weiteren sublimationsfähigen Stoffen, wie etwa den Salzen mittelstarker bis schwacher, gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren zu kombinieren, vgl. z.B. US 2.419.327, US 2.432.840. Man erreicht dadurch zwar einen verbesserten Schutz der üblichen Al- und Zn-Werkstoffe, wenn diese mit einem wässrigen Medium oder Kondenswasserfilm in Kontakt sind, doch werden durch diese Spezies gleichzeitig die Passivatoreigenschaften des Nitrits gemindert. Die betreffenden Carboxylate bauen bekanntlich in wässrigen Medien oder Kondenswasserfilmen auf Metalloberflächen mit oder ohne gleichzeitige Anwesenheit eines Amins in Abhängigkeit von dem jeweils vorliegenden Carbonsäure/Salz-System pH-Puffersysteme höherer Pufferkapazität auf und behindern somit gewöhnlich die Reduzierbarkeit von Oxidationsmitteln. Der Passivierungseffekt lässt sich dann nur erreichen, wenn die Konzentration des betreffenden Oxidationsmittels vergleichsweise viel höher als die Anteile der übrigen Wirkstoffe vorgegeben wird.

[0013] Da heute die praktische Anwendung der bezeichneten Oxidationsmittel infolge ihrer bekannt gewordenen, mehr oder weniger schädigenden Wirkung auf Mensch und Umwelt reglementiert wird und es hinsichtlich der Konzentration in Zubereitungen einzuhaltende Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) gibt (vgl. z. B. Einstufung von Stoffen und Zubereitungen gemäß EG-Richtlinie 67/548/EWG einschließlich jährlicher Anpassung), sind VCI-Kombinationen mit überhöhten Passivatoranteilen nicht mehr einsetzbar.

[0014] Die meisten der bisher bekannten VCI-Systeme, die gleichzeitig ein Nitrit und ein Amin enthalten, können die geforderte Zuverlässigkeit auch deshalb nicht erbringen, weil sie sich durch chemische Reaktionen untereinander verbrauchen. So hat sich inzwischen erwiesen, dass vor allem die als VCI-Komponenten eingeführten sekundären Amine und Verbindungen mit einem cyclischen Stickstoff, wie z.B. Morpholin und Piperidin, leicht zu N-Nitrosoverbindungen umgewandelt werden. Diese N-Nitrosamine agieren gewöhnlich als schwache Oxidationsmittel und fördern die Korrosion der Metalle. Wesentlich nachteiliger ist jedoch ihre kanzerogene Wirkung, die der großtechnischen Nutzung dieser VCI-Systeme im Wege steht.

[0015] Namentlich bei der Einarbeitung von VCI-Kombinationen in Mineralöle oder synthetische Öle sind Oxidationsmittel, wie die Nitrite, ohnehin ungeeignet, weil sie eine relativ schnelle oxidative Zersetzung des betreffenden Basisöls verursachen würden. Zudem sind auch die als VCI bekannten Salze der üblichen aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren in Ölen nicht ausreichend löslich. Daher beschränken sich die bekannt gewordenen Formulierungen von VCI-Ölen bisher hauptsächlich auf die Anwendung von Aminen als VCI-Komponenten (vgl. z.B.: GB 919,778, GB 1,224,500, US 3,398,095, US 3,785,975 und JP 07145490 A). So werden in der US 3,398,095 Mischungen beansprucht, die neben sulfurierten Ölsäuren, C₆ bis C₁₂ Alkylcarbonsäuren und C₂₀ bis C₂₂ Alkylbernsteinsäuren Dicyclohexylamin, Morpholin, Piperidin, Hexylamin und/oder Phenyl-alpha-naphthylamin enthalten, während in der US 3,785,975 Aminsalze von Diestern der ortho-Phosphorsäure kombiniert mit alkenyl-substituierten Bernsteinsäuren, Estern ungesättigter Fettsäuren, Alkylcarbonsäuren, wie Octansäure und Morpholin als korrosionsinhibierende Zusätze hervorgehoben werden. In der JP 07145490 A werden schließlich Zubereitungen mit Ethanolamin-Carboxylaten, Morpholin, Cyclohexylamin und verschiedenen Sulfonaten beansprucht. Da jedoch heute als gesichert gilt, dass die bezeichneten längerkettigen Carbonsäuren ebenso wie die Ester der Fettsäuren und die Sulfonate aus den üblichen Mineralölen und synthetischen Ölen bei Temperaturen < 80 °C unter Normalbedingungen nicht verdampfen, können aus solchen Zubereitungen nur die Amine emittiert und als VCI-Komponenten wirksam werden.

[0016] VCI-Öle, aus denen jedoch im interessierenden Temperaturbereich bis 80 °C nur Amine emittiert werden, sind 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 welche die Bezeichnung Weißrost üblich ist. Kupferwerkstoffe erleiden dagegen unter Einwirkung von Aminen häufig Korrosion unter Bildung von Cu-Amin-Komplexen.

[0017] Um gerade die Nachfrage nach mit VCI ausgerüsteten Ölen für die Bewältigung des temporären Korrosionsschutzes von Eisen- und Nichteisenmetallen mit konstruktiv bedingten kleinen Hohlräumen zu befriedigen, sind amin- und oxidationsmittelfreie VCI-Systeme erforderlich. Dabei sind insbesondere Zubereitungen von Interesse, die sich nicht nur zu einem m VCI-Ö1, sondern auch zu VCI-Spendern (Mischungen von VCI-Komponenten in Beutel, Kapseln) und zu beschichteten VCI-Verpackungsmitteln (z.B. Papiere, Pappen, Schaumstoffe) verarbeiten lassen. Mit Kombinationen solcher VCI-Produkte, die jeweils gleichartige Wirkstoffe enthalten und damit untereinander uneingeschränkt kompatibel sind, könnten besonders effektive und durch hohe Standzeiten ausgewiesene VCI-Korrosionsschutzverpackungen angefertigt werden, z. B. konservierende Verpackungen von mit dem VCI-Ö1 behandelten Motorblöcken in mit Deckel verschlossenen Tray's, in denen zusätzlich VCI-emittierende Beutel, Kapseln bzw. VCIbeschichtete Papier- oder Schaumstoff-Zuschnitte eingebracht sind, um auch bei Langzeitlagerung immer für Sättigung des Gasraumes der be-

treffenden Tray's mit den VCI Komponenten als Voraussetzung für die Aufrechterhaltung des VCI-Korrosionsschutzes zu sorgen.

[0018] 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 insbesondere in Öle unter den praktisch interessierenden klimatischen Verhältnissen innerhalb von technischen Verpackungen und analogen geschlossenen Räumen mit hinreichender Geschwindigkeit aus dem entsprechenden Depot, z.B. einem die VCI-Komponenten enthaltendem Beutel, einer die VCI-Komponenten enthaltenden Beschichtung auf einem Träger wie Papier, Pappe oder Schaumstoff, bzw. einem die VCI Komponenten enthaltendem Öl ausdampfen bzw. sublimieren und nach Adsorption und/oder Kondensation auf der Oberfläche von in diesem Raum befindlichen Metallen dort für Bedingungen sorgen, unter denen die üblichen Gebrauchsmetalle zuverlässig vor atmosphärischer Korrosion geschützt werden. Die Aufgabe der Erfindung ist es ferner, Verfahren zur Herstellung bzw. Verarbeitung solcher Stoffe und Stoffkombinationen für die Herstellung verbesserter VCI-Verpackungsmittel anzugeben.

[0019] Überraschend konnten diese Aufgaben durch insbesondere die Bereitstellung der Stoffkombinationen nach Anspruch 1 und 2 gelöst werden. Speziellere Aspekte und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der weiteren Ansprüche.

[0020] Die erfindungsgemäße Stoffkombination umfasst die folgenden Komponenten:

- (1) mindestens ein substituiertes, vorzugsweise mehrfach substituiertes, Pyrimidin
- (2) mindestens einen Monoalkylharnstoff
- (3) mindestens ein Aminoalkyldiol mit C₃ bis C₅.

[0021] Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass die Kombination der obigen Komponenten (1)-(3) eine gute korrosionsinhibierende Wirkung bei vielen Metallen ergibt.

[0022] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße korrosionsinhibierende Stoffkombination noch eine weitere Komponente (4), nämlich ein Benzotriazol, vorzugsweise ein am Benzolring substituiertes Benzotriazol. Diese Komponente ist insbesondere zum Schutz von Kupfer und Kupferlegierungen vorteilhaft, bietet jedoch auch Vorteile beim Schutz anderer Gebrauchsmetalle.

[0023] 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.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mit allen Komponenten (1) bis (4) sind in der korrosionsinhibierenden Stoffkombination 0,1 bis 5 Gew.-% Komponente (1), 0,2 bis 12 Gew.-% Komponente (2), 1 bis 15 Gew.-% Komponente (3) und 0,4 bis 10 Gew.-% Komponente (4) enthalten.

[0025] Einige geeignete, nicht-beschränkende Beispiele für ein mehrfach substituiertes Pyrimidin sind 2.4-Dihydroxy-5-methyl-pyrimidin (Thymin), 2-Amino-4-methyl-pyrimidin, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2-Amino-4.6-dimethyl-pyrimidin (Cytosin) oder ein Gemisch derselben. Weitere geeignete Pyrimidine können unschwer durch Routineversuche vom Fachmann ermittelt werden. Der Begriff "mehrfach substituiert", wie hier verwendet, umfasst zwei oder mehr Substitutionen.

[0026] Auch einfach substituierte Pyrimidine könnten alternativ oder zusätzlich zu den mehrfach substituierten Pyrimidinen in der erfindungsgemäßen Stoffkombination eingesetzt werden. Ihre korrosionsschützende Wirkung ist jedoch derjenigen der mehrfach substituierten Pyrimidine in der Regel deutlich unterlegen.

[0027] Einige geeignete, nicht-beschränkende Beispiele für den Monoalkylharnstoff sind N-Butylharnstoff, N-Hexylharnstoff, N-Benzylharnstoff, N-Cyclohexylharnstoff oder ein Gemisch derselben. Wie aus den obigen Beispielen ersichtlich, umfasst der Begriff "Monoalkylharnstoff", wie hier verwendet, auch Cycloalkyl- und Aalkyl-monosubstituierte Harnstoffe. Im Gegensatz zu dem erfindungsgemäß eingesetzten Monoalkylharnstoff führt die Verwendung eines unsubstituierten oder di-substituierten Harnstoffes jedoch zu wesentlich schlechteren Ergebnissen und keinem zufriedenstellenden VCI-Korrosionsschutz.

[0028] Einige geeignete, nicht-beschränkende Beispiele für das Aminoalkyldiol mit C₃ bis C₅ sind 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3, 2-amino-3-methyl-butandiol-1,4, 2-Amino-2-methylbutandiol-1,4, oder ein Gemisch derselben. Weitere geeignete Aminoalkyldiole können unschwer durch Routineversuche vom Fachmann ermittelt werden.

[0029] Einige geeignete, nicht-beschränkende Beispiele für das Benzotriazol sind unsubstituiertes Benzotriazol, ein am Benzolring alkyliertes, insbesondere methyliertes Benzotriazol, vorzugsweise 5-Methyl-benzotriazol, oder ein Gemisch von Methylbenzotriazolen (hier als Tosyltriazol bezeichnet).

[0030] Bei der erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombination können die Komponenten (1) bis (3) oder (1) bis (4) zusammen vermischt oder in Wasser dispergiert oder vorgemischt in einem mit Mineralölen und synthetischen Ölen in jedem Verhältnis mischbaren Lösevermittler vorliegen.

[0031] Vorzugsweise handelt es sich bei diesem Lösevermittler um einen Phenylalkylalkohol und/oder ein Alkylphenol,

worin die Komponenten gelöst oder dispergiert vorliegen.

[0032] Einige geeignete, nicht-beschränkende Beispiele für den Phenylalkylalkohol sind ein Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, Methylphenylcarbinol, 3-Phenylpropanol oder ein Gemisch derselben.

[0033] Einige geeignete, nicht-beschränkende Beispiele für das Alkylphenol sind Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethyl-phenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxy-phenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methyl-phenol, 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol oder ein Gemisch derselben.

[0034] Die erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen können neben den erfindungsgemäßen Komponenten (1) bis (3) oder (1) bis (4) und gegebenenfalls dem Lösevermittler zusätzlich auch bereits als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren eingeführte Substanzen einzeln oder als Gemisch derselben enthalten.

[0035] Eine erfindungsgemäße Stoffkombination kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass die Komponenten (1) bis (3) oder (1) bis (4) in den gewünschten Anteilen (plus eventuelle zusätzliche Komponenten) miteinander vermischt werden.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform werden bei diesem Verfahren 0,1 bis 5 Gew.-% Komponente (1), 0,2 bis 12 Gew.-% Komponente (2), 1 bis 15 Gew.-% Komponente (3) und 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 10 Gew.-%, Komponente (4) miteinander gemischt.

[0037] Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung einer verdampfungs- oder sublimationsfähigen, korrosionsinhibierenden Stoffkombination werden die korrosionsinhibierenden Komponenten (1) bis (3) oder (1) bis (4) zunächst miteinander vermischt und anschließend in Wasser oder einem mit Mineralölen und synthetischen Ölen in jedem Verhältnis mischbaren Lösevermittler gelöst bzw. dispergiert.

[0038] Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen ist vorzugsweise so eingestellt, dass im Temperaturbereich bis 70 °C bei rel. Luftfeuchten (RH) ≤ 98 % alle Komponenten mit für den Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit sublimieren.

[0039] Erfindungsgemäß werden diese Stoffkombinationen direkt in Form entsprechender Gemische zum Einsatz gebracht oder nach an sich bekannten Methoden im Rahmen der Herstellung von 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.

[0040] Für die Einbringung der erfindungsgemäßen Stoffkombinationen in VCI-Depots oder in als solche fungierende Verpackungsmittel und Öle ist es zweckmäßig, die einzelnen Stoffe im wasserfreien Zustand zunächst nach an sich bekannten Methoden möglichst intensiv untereinander zu vermischen.

[0041] In einer Ausführungsform werden die korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen als flüchtiger Korrosionsinhibitor (VPCI, VCI) in Form von feinpulvrigen Gemischen bei der Verpackung, Lagerung oder dem Transport von metallischen Materialien eingesetzt.

[0042] 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.

[0043] In einer anderen Ausführungsform werden die korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen zur Herstellung von VCI-Korrosionsschutzöl, aus dem Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren (VPCI, VCI) emittiert werden, verwendet.

[0044] Vorzugsweise umfasst ein solches VCI-Korrosionsschutzöl ein Mineralöl oder synthetisches Öl und 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase, einer erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombination in einem Lösevermittler, und die Zusammensetzung ist so eingestellt, dass aus dem VCI-Öl im Temperaturbereich bis 70°C bei rel. Luftfeuchten (RH) ≤ 98 % alle Korrosionsinhibitor-Komponenten mit für den Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit verdampfen oder sublimieren.

[0045] Die erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Stoffkombinationen oder diese enthaltenden VCI-Korrosionsschutzöle können vorteilhaft zum Korrosionsschutz üblicher Gebrauchsmetalle, wie Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Aluminium, Magnesium und Kupfer sowie deren Legierungen verwendet werden.

[0046] Die erfindungsgemäßen Stoffkombinationen und diese enthaltenden VCI-Öle werden vor allem verwendet, um die breite Palette der üblichen Gebrauchsmetalle, einschließlich Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Zink, Aluminium, Magnesium und Kupfer und deren Legierungen, in Verpackungen, während des Transports und während der Lagerung in analogen geschlossenen Räumen vor atmosphärischer Korrosion zu schützen. Dabei müssen die zu schützenden Metallteile mit der jeweiligen Stoffkombination oder dem Öl vorteilhafterweise nicht direkt beschichtet sein. Die erfindungsgemäßen Stoffkombinationen sind nitrit- und cycloalkylaminfrei und bestehen vorteilhafterweise ausschließlich aus Substanzen, die sich nach an sich bekannten Methoden leicht und gefahrlos verarbeiten lassen und in den anzuwendenden Mengenanteilen als nichttoxisch und die Umwelt nicht gefährdend einzustufen sind. Sie eignen sich darum besonders zur Herstellung von korrosionsschützenden Verpackungsmitteln, die in großem Umfang kostengünstig und ohne Gefährdungspotential anwendbar sind.

[0047] Der Anmeldungsgegenstand wird durch die nachfolgenden, nichteinschränkenden Beispiele näher erläutert.

Wie daraus auch hervorgeht, richten sich Art, Mengenanteil der einzelnen Komponenten im erfindungsgemäßen Gemisch und Mengenanteil des Gemisches im jeweiligen VCI-Depot nur nach den Herstellungsbedingungen des betreffenden VCI-emittierenden Erzeugnisses und nicht nach der Art des vor Korrosion zu schützenden Metalls.

Beispiel 1:

[0048] Aus den wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Stoffkombination VCI (1) bereitet:

2,0 Masse-%	2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin
12,0 Masse-%	Cyclohexylharnstoff
15,0 Masse-%	2-Amino-2-methyl-butandiol-1.4
6,0 Masse-%	Tolyltriazol (Isomerengemisch an Methylbenzotriazolen)
15,0 Masse-%	2,6-Di tert. butyl-4-methyl-phenol,
50,0 Masse-%	inertes Füllstoff (Kieselgel)

[0049] Jeweils 5 g dieses Gemisches wurden auf dem Boden eines 25 ml Becherglases breit verteilt und dieses in ein Weckglas (Inhalt 1) gestellt. Neben dem Becherglas wurde ein zweites mit 10 ml entionisiertem Wasser positioniert. Dann wurde ein Prüfkörpergestell aus PMMA eingebracht, an dem jeweils 4 Stück gereinigte Prüfkörper unter 45° Neigung zur Waagrechten positioniert worden waren. Diese bestanden bei jedem Ansatz aus den Werkstoffen niedriglegierter Stahl 100Cr6, Gußeisen GGG25, feinkornverzinkter Stahl mit Zinkauflage 17 µm und E-Cu, frei von Anlauf-
filmen und Ablagerungen.

[0050] Die Weckgläser mit den Metallproben, dem entionisierten Wasser und der erfindungsgemäßen Stoffkombination wurden dicht verschlossen, wozu jeweils ein Deckel mit Dichtring sowie ein Spannbügel benutzt wurden. Nach 16 h Wartezeit bei Raumtemperatur konnte die sog. Aufbauphase der VCI-Komponenten innerhalb des Gefäßes als abgeschlossen betrachtet werden. Die einzelnen Weckgläser wurden dann für 16 h in Wärmeschränke bei 40 °C exponiert, anschließend wieder 8 h bei Raumtemperatur. Diese zyklische Belastung (1 Zyklus = 24 h) wurde so lange wiederholt, bis an den Prüfkörpern durch die Glaswandung hindurch visuelle Veränderungen festzustellen waren oder eine Maximalbelastung von 40 Zyklen abgewartet.

[0051] Nach Versuchsende wurden die Prüfkörper außerhalb der Weckgläser im Detail visuell beurteilt.

[0052] In Referenz zu der erfindungsgemäßen Stoffmischung VCI (1) wurden 5 g - Portionen eines handelsüblichen VCI-Pulvers in gleicher Weise geprüft. Dieses Referenz-VCI-Pulver (R1) bestand aus:

54,0 Masse-%	Monoethanolaminbenzoat
23,0 Masse-%	1H-Benzotriazol
23,0 Masse-%	Füllstoff (Kieselgel)

Ergebnis der Prüfung:

[0053] Die Prüfkörper, die zusammen mit der erfindungsgemäßen Stoffmischung VCI (1) eingesetzt worden waren, hatten bei allen 4 Parallelansätzen nach 40 Zyklen ein unverändertes Aussehen.

[0054] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem R1 zeigten die Prüfkörper aus GGG25 nach 8 bis 10 Zyklen erste punktförmige Roststellen, die sich bei Fortsetzung der Tests schnell vergrößerten. An den Stahlringen konnte nach 11 bis 12 Zyklen Kantenrost beobachtet werden.

[0055] Die Prüfkörper aus verzinktem Stahl hatten nach 42 Zyklen sowohl in den Kantenbereichen als auch auf den Flächen deutliche Ansätze von Weißrost, die mit FTIR-Mikroskopie (PerkinElmer-FTIR-Meßplatz Spectrum One FTIR mit Auto-Image Mikroskopsystem in Verbindung mit einer Diamantzelle) als basisches Zinkcarbonat ($2 \text{ ZnCO}_3 \times 3 \text{ Zn}(\text{OH})_2$) identifiziert werden konnten.

[0056] Das Referenzsystem R1 ist folglich lediglich zum VCI-Korrosionsschutz von Cu-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

[0057] Aus den wasserfreien Substanzen wurden 100 Gramm der folgenden erfindungsgemäßen Stoffkombination bereitet:

5,0 Masse-%	2-Amino-4-methylpyrimidin
10,0 Masse-%	N-Butylharnstoff
15,0 Masse-%	2-Amino-2-methylpropandiol-1,3
25,0 Masse-%	Benzotriazol
5,0 Masse-%	Amoniumbenzoat
40,0 Masse-%	Natriumbenzoat

und in 900 Gramm einer wässrig-ethanolischen Lösung, bestehend aus 700 Gramm entionisiertem Wasser und 200 Gramm technischem Ethanol, unter leichtem Erwärmen (45 ± 5)°C unter Rühren dispergiert.

[0058] Mit dieser Zubereitung wurden Papierbahnen (Kraftpapier 70 g/m²) beschichtet, wobei ein Nassauftrag von 15 g/m² realisiert wurde. 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. Das Referenzsystem (R2) enthielt nach chemischer Analyse die Wirkstoffe Ethanolaminbenzoat, Natriumbenzoat/Benzoesäure, Benzotriazol und Harnstoff, wobei der Gesamtanteil etwa doppelt so hoch wie die erfindungsgemäße Stoffkombination war.

[0059] Es kamen analog Beispiel 1 wieder Prüfkörper aus niedriglegiertem Stahl 100Cr6, Gusseisen GGG25, feinkornverzinktem Stahl mit Zinkauflage 17 µm und E-Cu zur Anwendung und auch das Prüfritual war analog dem in Beispiel 1 beschriebenen. Der einzige Unterschied war nun, dass an Stelle der VCI-Pulvermischungen jetzt die einzelnen Weckgläser mit dem VCI-Papier ausgekleidet wurden, jeweils 1 kreisrunder Zuschnitt mit Ø 8 cm am Boden, ein Mantel von 13 x 28 cm und ein abermals kreisrunder Zuschnitt mit Ø 9 cm für den Deckel. Dann wurden das Prüfkörpergestell und das Becherglas mit dem VE-Wasser plziert, das Weckglas geschlossen und die Klimabelastung wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

[0060] Da jedoch nunmehr der Zustand der Prüflinge nicht durch die Glaswand beobachtet werden konnte, wurden die Ansätze zu diesem Zweck nach jedem 5. Zyklus während der Raumtemperatur-Phase kurzzeitig geöffnet. Waren visuell keine Veränderungen festzustellen, wurde die Klimabelastung in der beschriebenen Weise fortgesetzt.

Ergebnis der Prüfung:

[0061] Die verschiedenen Prüfkörper, die zusammen mit dem auf Basis der erfindungsgemäßen Stoffmischung hergestellten VCI-Papier VCI (2) eingesetzt worden waren, hatten bei allen 3 Parallelansätzen nach 40 Zyklen ein unverändertes Aussehen.

[0062] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem R2 zeigten die Prüfkörper aus GGG25 bei der Inspektion nach 10 Zyklen erste punktförmige Roststellen, die sich bei Fortsetzung der Tests schnell vergrößerten. An den Stahlringen konnte nach 15 Zyklen Kantenrost beobachtet werden.

[0063] Die Prüfkörper aus verzinktem Stahl hatten nach 15 Zyklen an den Kanten erste Ansätze von Weißrost, die sich bei weiterer Belastung deutlich vergrößerten, so dass die Prüfkörper nach 42 Zyklen damit vollständig überzogen waren. Die Prüfkörper aus Cu-SF waren nach 42 Zyklen mit einem leichten dunkelgrau gefärbten, nicht abwischbaren Anlauffilm überzogen.

[0064] Das Referenzsystem R2 ist folglich nur zum VCI-Korrosionsschutz von Cu-Basiswerkstoffen bedingt geeignet, während 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:

[0065] Aus den wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Stoffkombination bereitet:

0,3 Gew.-Teile 2-Amino-4-methylpyrimidin
2,5 Gew.-Teile N-Benzylharnstoff
3,5 Gew.-Teile 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3
1,7 Gew.-Teile 5-Methylbenzotriazol

und zur Herstellung eines mit einem Öl mischbaren Konzentrats dieser Korrosionsinhibitoren in 52 Gew.-Teilen an Benzylalkohol bei einer Temperatur von (60 ± 5) °C eingerührt. Die resultierende klare Lösung wurde schließlich zu 940 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Mineralöls zusetzt, wodurch das erfindungsgemäße VCI-Ö1 VCI (3) entstand, das durch eine mittlere Viskosität von 35 ± 10 mm²/s (40°C) gekennzeichnet war.

[0066] Zur Prüfung der Wirksamkeit kamen analog Beispiel 1 wieder Prüfkörper aus niedriglegiertem Stahl 100Cr6, Gusseisen GGG25, feinkornverzinktem Stahl mit Zinkauflage 17 µm und E-Cu zur Anwendung und auch das Prüfritual war analog dem in Beispiel 1 beschriebenen.

[0067] Der wesentliche Unterschied war nun, dass die Prüfkörpergestelle aus PMMA jetzt jeweils mit 3 Stück ein und derselben Prüfkörpersorte bestückt wurden und dabei das mittig positionierte Prüfblech beidseitig mit dem erfindungsgemäßen VCI-Ö1 bedeckt war, während die jeweils in Distanz von ca. 1 cm seitlich angeordneten Prüfkörper unbeölt eingesetzt wurden. Damit konnte erfasst werden, inwieweit der auf dem mittig positionierten Prüfkörper aufgebrachte Ölfilm in der Lage ist, sowohl das direkt kontaktierte Metallsubstrat als auch durch die Emission der VCI-Komponenten über die Dampfphase innerhalb des geschlossenen Weckglases die beiden nicht mit einem Ölfilm überzogenen Prüfkörper vor Korrosion zu schützen.

[0068] Jedes Weckglas (Inhalt 1 l) enthielt neben den betreffenden 3 Prüfkörpern jeweils wieder ein mit 10 ml VE-Wasser gefülltes Becherglas. Nachdem die einzelnen Weckgläser geschlossen worden waren, wurde wieder die Klimabelastung wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

[0069] Die einzelnen Ansätze wurden jeweils nach jedem 5. Zyklus während der Raumtemperatur-Phase kurzzeitig geöffnet und der Zustand der Prüfkörper visuell beurteilt. Waren keine Veränderungen festzustellen, wurde die Klimabelastung in der beschriebenen Weise fortgesetzt.

[0070] In Referenz zu dem erfindungsgemäßen VCI-Ö1 VCI (3) wurde ein handelsübliches VCI-Ö1 etwa gleicher mittlerer Viskosität in analoger Weise geprüft. Dieses ebenfalls auf Basis eines Mineralöls formulierte Referenz-VCI-Öl R3 enthielt nach chemischer Analyse die Wirkstoffe:

11,5 g/kg	Dicyclohexylamin
15,0 g/kg	Diethylamino-Ethanol
35,5 g/kg	3.5 Trimethylhexansäure.

[0071] Bei seiner Anwendung wurde in gleicher Weise verfahren. Jeweils der mittig angeordnete Prüfkörper wurde mit diesem Referenz-VCI Öl R3 überzogen und mit 2 gleichartigen, aber unbeölte Prüfkörpern innerhalb eines Prüfkörpergestells in ein Weckglas eingebracht.

Ergebnis der Prüfung:

[0072] Die verschiedenen Prüfkörper, von denen jeweils einer mit dem erfindungsgemäßen VCI-Ö1 VCI (3) beschichtet gemeinsam mit 2 gleichartigen, unbeölte Prüfkörpern auf Distanz in einem Weckglas dem zyklischen Feuchtluftklima ausgesetzt worden war, hatten bei jeweils 2 Parallelansätzen nach 40 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 Prüfkörper durch die über die Dampfphase emittierten VCI Komponenten einen guten Korrosionsschutz.

[0073] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem R3 zeigten die Prüfkörper aus dem niedriglegierten Stahl 100C ebenfalls sowohl im beölte als auch im unbeölte Zustand nach 40 Zyklen keinerlei Korrosionserscheinungen. Die Prüfkörper aus GGG25 blieben dagegen nur im beölte Zustand während der 40 Zyklen frei von Rost, während die unbeölte Flächen der Prüfkörper, vor allem an der dem beölte, mittig positionierten Prüfkörper abgewandten Seite zunehmend Rosterscheinungen aufwiesen. Die hier nach 10 Zyklen festgestellten punktförmigen Roststellen vergrößerten sich in Zahl und Ausmaß bei Fortsetzung der Tests deutlich.

[0074] Die mit dem Referenzöl R3 beölte Prüfkörper aus E-Cu waren nach 40 Zyklen frei von visuell feststellbaren Veränderungen, während die unbeölte Prüfkörper relativ gleichmäßig mit einem dunkelgrau gefärbten, nicht abwischbaren Anlauffilm überzogen waren.

[0075] Am deutlichsten waren die an den Prüfkörpern aus feinkornverzinktem Stahl mit Zinkauflage 17 µm während der Feuchtluftbeaufschlagung beobachteten Veränderungen. Während die beölte Bleche nach 15 Zyklen an den Kantenbereichen deutlich Weißrost angesetzt hatten, waren die unbeölte Prüfkörper schon nach 10 Zyklen mit einem mattgrauen Film überzogen, aus dem sich bei Fortsetzung der Feuchtluftbelastung eine hellgrau bis weiß erscheinende Schicht aus Weißrost gebildet hatte, wie im Beispiel 1, erneut nachgewiesen mittels mit FTIR-Mikroskopie.

[0076] Das Referenzsystem R3 ist folglich nur zum VCI-Korrosionsschutz von Stahl geeignet, während das erfindungsgemäße VCI-Öl VCI (3), wie das Beispiel zeigt, gegenüber allen üblichen Gebrauchsmetallen auch unter den extremen Feuchtluftbedingungen im Langzeitversuch zuverlässige VCI-Eigenschaften entfaltet.

Beispiel 4:

[0077] Aus den wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Stoffkombination bereitet:

0,5 Gew.-Teile 2-Amino-4-methoxy-6-methylpyrimidin
 3,1 Gew.-Teile Cyclohexylharnstoff
 4,0 Gew.-Teile 2-Amino-3-methyl-butandiol-1,4
 1,4 Gew.-Teile 5-Methylbenzotriazol
 31,0 Gew.-Teile 2,6-Di tert. butyl-4-methyl-phenol,

und durch intensives Mischen zu einer homogenen Feststoffmischung verarbeitet. Die so hergestellte Mischung wurde anschließend bei $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ langsam zu 960 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Mineralöls zusetzt. Nach kurzzeitigem Erwärmen der Mischung auf 75°C und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur war das erfindungsgemäße VCI-Öl VCI (4) als klare Flüssigkeit verfügbar, ebenfalls gekennzeichnet durch eine mittlere Viskosität von $(35 \pm 10) \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C).

[0078] Die Prüfung der Wirksamkeit erfolgte analog Beispiel 3 wieder mit Prüfkörpern aus niedriglegiertem Stahl 100Cr6, Gusseisen GGG25, feinkornverzinktem Stahl mit Zinkauflage $17 \mu\text{m}$ und E-Cu nach dem gleichen Prüfritual wie in Beispiel 3 beschrieben. In Referenz zu dem erfindungsgemäßen VCI-Öl VCI (4) wurde wieder ein handelsübliches VCI-Öl etwa gleicher mittlerer Viskosität in analoger Weise geprüft. Dieses war ebenfalls auf Basis eines Mineralöls formuliert, enthielt nach chemischer Analyse aber die Wirkstoffe:

96,0 g/kg	Morpholin
15,0 g/kg	Diethylamino-ethanol
65,0 g/kg	Ölsäure
23,0 g/kg	Benzotriazol

[0079] Bei seiner Anwendung wurde in gleicher Weise verfahren. Jeweils der mittig angeordnete Prüfkörper wurde mit diesem Referenz-VCI Öl (R4) überzogen und mit 2 gleichartigen, aber unbeöhlten Prüfkörpern innerhalb eines Prüfkörpergestells in ein Weckglas eingebracht.

Ergebnis der Prüfung:

[0080] Die verschiedenen Prüfkörper, von denen jeweils einer mit dem erfindungsgemäßen VCI-Öl VCI (4) beschichtet gemeinsam mit 2 gleichartigen, unbeöhlten Prüfkörpern auf Distanz in einem Weckglas dem zyklischen Feuchtluftklima ausgesetzt worden war, hatten bei jeweils 2 Parallelansätzen nach 40 Zyklen wieder ein unverändertes Aussehen. Das erfindungsgemäße VCI-Öl VCI (4) gewährleistete folglich ebenso wie das erfindungsgemäße VCI-Öl VCI (3) sowohl für die betreffenden Metallsubstrate im direkten Kontakt als auch für die mit dem Öl nicht beaufschlagten Prüfkörper durch die über die Dampfphase emittierten VCI Komponenten einen guten Korrosionsschutz.

[0081] Bei den Ansätzen mit dem handelsüblichen Referenzsystem R4 zeigten die Prüfkörper aus dem niedriglegierten Stahl 100C und dem Grauguss GGG25 ebenfalls sowohl im beöhlten als auch im unbeöhlten Zustand nach 40 Zyklen keinerlei Korrosionserscheinungen.

[0082] Die mit dem Referenzöl R4 beöhlten Prüfkörper aus E-Cu waren nach 40 Zyklen frei von visuell feststellbaren Veränderungen, während die unbeöhlten Prüfkörper aus E-Cu wieder relativ gleichmäßig mit einem dunkel gefärbten, nicht abwischbaren Anlauffilm überzogen waren.

[0083] Die Prüfkörper aus feinkornverzinktem Stahl mit Zinkauflage $17 \mu\text{m}$ veränderten ihr Aussehen während der Feuchtluftbeaufschlagung deutlich. Sowohl die beöhlten als auch die unbeöhlten Bleche hatten schon nach 10 Zyklen flächig Erscheinungen von Weißrost, der nach 40 Zyklen als relativ gleichmäßig erscheinende weiße Schicht vorlag.

[0084] Das Referenzsystem R4 ist folglich nur zum VCI-Korrosionsschutz von Eisenbasiswerkstoffen geeignet, während das erfindungsgemäße VCI-Öl VCI (4), wie das Beispiel zeigt, einen ausgeprägten Multimetallschutz gewährleistet indem es gegenüber allen üblichen Gebrauchsmetallen auch unter den extremen Feuchtluftbedingungen im Langzeitversuch zuverlässige VCI-Eigenschaften entfaltet.

Beispiel 5:

[0085] Aus den wasserfreien Substanzen wurde die folgende erfindungsgemäße Stoffkombination bereitet:

10 Gew.-Teile 2-Amino-4-methylpyrimidin
 40 Gew.-Teile N-Butylharnstoff
 50 Gew.-Teile 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3

[0086] Damit wurde eine Beschichtungslösung hergestellt, bestehend aus

15 Gew.-Teilen der genannten Stoffkombination
 65 Gew.-Teilen entionisiertem Wasser
 20 Gew.-Teilen technisches Ethanol

[0087] Mit dieser Beschichtungslösung wurde ein 3 mm dickes, flächiges Vliesmaterial aus Baumwollfasern (sog. Saugkarton) beschichtet, wobei ein Nassauftrag von 50 g/m² realisiert wurde.

[0088] Nach dem Trocknen ergab die chemische Analyse dieses erfindungsgemäßen VCI-Vlieses VCI(5):

2-Amino-4-methylpyrimidin:	1,9 g/kg = 75 µg/cm ²
N-Butylharnstoff:	7,5 g/kg = 300 µg/cm ²
2-Amino-2-methylpropandiol-1,3:	9,4 g/kg = 375 µg/cm ²

[0089] Aus diesem unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Stoffkombination durch Beschichtung hergestellten VCI-Baumwollvlies VCI (5) wurden Segmente mit (30 x 30 x 3) mm³ zugeschnitten. Danach wurden Bleche der Werkstoffe Kohlenstoffstahl **DC03**, kaltgewalzt, (90 x 50 x 1) mm³ (Q-Panel, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio 44145 USA), feinkornverzinkter Stahl (**ZnSt**) mit 18 µm Zn-Auflage und der Aluminiumlegierung **A17075** jeweils gleicher Größe wie die Bleche DC03 zusammen innerhalb von Distanzrahmen aus dem chemisch inerten Kunststoff PMMA (Polymethylmethacrylat) parallel mit ca. 1 cm Abstand zueinander eingeordnet, beidseitig jeweils ein Segment der VCI-Schaumstofflage VCI(5) angestellt und diese Anordnungen jeweils separat in vorgefertigte Beutel aus PE-LD, 100 µm Schichtdicke durch Verschweißen der überlagerten Seitennähte dicht verschlossen. Mit der Positionierung der verschiedenen Prüfbleche in Kunststoff-Distanzrahmen wurde gewährleistet, dass die aus den beiden Schaumstoffzuschnitten emittierten VCI-Komponenten ihre Wirkung innerhalb der verschlossenen Beutel bestimmungsgemäß nur über die Gasphase realisieren konnten.

[0090] Als Referenzsystem (R5) kam ein handelsübliches VCI-Chip-Material zum Einsatz, das aus Baumwollcellulose mit 3 mm Dicke bestand und gemäß chemischer Analyse die Wirkstoffe:

10,7 g/kg	Natriumnitrit
16,5 g/kg	Ethanolamin (2-Aminoethanol)
66,1 g/kg	Caprylsäure (n-Octansäure)
32,6 g/kg	Harnstoff

enthielt, in Summe etwa eine mehr als sechsfach höhere Wirkstoffmenge im Vergleich zu den VCI-Komponenten in der erfindungsgemäßen Stoffkombination VCI (5).

[0091] Mit Segmenten dieses VCI-Chip-Materials (R5) wurden gleichartige Verpackungen wie mit dem erfindungsgemäßen VCI-Baumwollvlies VCI (5) zubereitet, indem wieder die benannten Metallkombinationen in Distanzrahmen eingeordnet und beidseitig mit einem ebenfalls (30 x 30 x 3) mm³ großen Zuschnitt des Chip-Materials (R5) versehen in Beutel aus PE-LD Folie, 100 µm, eingeschweißt wurden. Als Referenzsystem (R5') wurden noch artgleiche Verpackungen zubereitet, in die kein VCIemittierendes Vliesmaterial positioniert war, um den auf die Barrierewirkung der PE-LD Folie mit 100 µm entfallenden Anteil am Korrosionsschutzeffekt getrennt zu erfassen.

[0092] Alle angefertigten Modellverpackungen wurden noch ca. 5 h bei Raumtemperatur zwischengelagert, um in den mit den VCI-Chip-Segmenten zubereiteten Verpackungen die Einstellung einer an VCI-Komponenten gesättigten Atmosphäre (Aufbauphase !) zu gewährleisten. Dann erfolgte ihre Überführung in verschiedene Klimaprüfschränke vom Typ VC 4033 (VÖTSCH Industrietechnik GmbH, D-72304 Balingen), die auf das Feuchtluft-Temperatur-Wechselklima nach DIN EN 60068-2-30 eingestellt waren. Für die zu prüfenden Muster mit VCI (5) und R5 wurden jeweils separate Klimaprüfschränke verwendet, um für die exponierten Muster gegenseitige Beeinflussungen auszuschließen.

[0093] Bei der angewandten Klimabelastung besteht ein 24-h-Zyklus bekanntlich aus folgenden Etappen: 6 h 25°C und (RH) = 98%, 3 h Aufheizphase von 25 auf 55 °C bei (RH) = 95%, 9 h 55°C bei (RH) = 93% und 6 h Abkühlphase von 55 auf 25 °C bei (RH) = 98% und 3 h 25°C und (RH) = 98%.

[0094] Mit dieser Feuchtluft-Temperatur-Wechselbelastung werden erfahrungsgemäß die klimatische Bedingungen eines Überseetransports zeitraffend gut nachgestellt.

[0095] Die Oberflächen der Prüfbleche mit Folienumverpackung wurden nach jedem Zyklus (innerhalb der stabilen 25 °C - Phase) durch das transparente Folienmaterial hindurch inspiziert. Sobald an einzelnen Prüfblechen sichtbare Korrosionserscheinungen festzustellen waren, wurde die bis dahin vergangene Zyklenzahl registriert und danach die Klimabelastung solange fortgesetzt, bis alle Prüfbleche einer Modellverpackung betroffen waren, oder das Ausmaß der Korrosion einzelner Prüfbleche mittels visueller Inspektion durch die Folienwandungen nicht mehr beurteilt werden konnte. Nach Ende der Tests wurde das Verpackungsmaterial entfernt und der Oberflächenzustand jedes Prüfblechs

abschließend bewertet.

Ergebnis der Prüfung:

[0096]

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

Verpackungen	Zyklenzahl nach DIN EN 60068-2-30	Oberflächenzustand der Prüfbleche
R5'	6 9 12 18	DC03, erste Rostflecken in Kantenbereichen; ZnSt, Flecken Weißrost im Kantenbereich; A1 7075, kleine weiße Punkte auf Flächen; Abbruch der Klimabelastung, da Korrosionserscheinungen an allen Blechen deutlicher
VCI (5)	nach 40 beendet	Alle Prüfbleche noch frei von sichtbaren Veränderungen
R5	12 18 26	ZnSt, erster Weißrost an Kanten; A1 7075, kleine weiße Punkte DC03, punktuell Rost, an ZnSt Weißrost über die Flächen verteilt: Abbruch der Klimabelastung, da weitere Fortschritte der Korrosion an Prüfblechen visuell nicht mehr sicher zu bewerten

[0097] Dieses Beispiel dokumentiert die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Stoffkombination als hochleistungsfähiges VCI-Chipmaterial für den Korrosionsschutz üblicher Gebrauchsmetalle, während das Referenzsystem R5 trotz bedeutend höherer Wirkstoffkonzentration nur bei Stahl eine zufriedenstellende Schutzwirkung entfalten konnte, bei den Nichteisenmetall-Proben dagegen kaum Unterschiede zu dem VCI-freien Referenzsystem R5', bestehend aus der Umverpackung mit einer üblichen PE-LD-Folie, 100 µm, offenbar wurden.

Patentansprüche

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

- (1) mindestens ein mehrfach substituiertes Pyrimidin,
- (2) mindestens einen Monoalkylharnstoff,
- (3) mindestens ein Aminoalkyldiol mit C₃ bis C₅.

2. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 1, welche ferner enthält:

- (4) mindestens ein unsubstituiertes oder am Benzolring substituiertes Benzotriazol.

3. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher das mehrfach substituierte Pyrimidin aus
2.4-Dihydroxy-5-methyl-pyrimidin (Thymin),
2-Amino-4-methyl-pyrimidin,
2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin,
2-Amino-4.6-dimethyl-pyrimidin (Cytosin)

oder einer Kombination davon ausgewählt ist.

4. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher der Monoalkylharnstoff aus
N-Butylharnstoff
N-Hexylharnstoff
N-Benzylharnstoff
N-Cyclohexylharnstoff
oder einer Kombination davon ausgewählt ist.
5. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welcher das Aminoalkyldiol mit C₃ bis C₅ aus
2-Amino-2-methyl-propandiol-1,3
2-amino-3-methyl-butandiol-1,4
2-Amino-2-methyl-butandiol-1,4
oder einer Kombination davon ausgewählt ist.
6. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 2-5, bei welcher das Benzotriazol aus einem am Benzolring methylierten Benzotriazol wie 5-Methyl-benzotriazol oder einem Gemisch von Methylbenzotriazolen ausgewählt ist.
7. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 2-6, die 0,1 bis 5 Gew.-% Komponente (1), 0,2 bis 12 Gew.-% Komponente (2), 1 bis 15 Gew.-% Komponente (3) und 0,4 bis 10 Gew.-% Komponente (4) enthält.
8. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Komponenten (1) bis (3) oder (1) bis (4) zusammen vermischt oder in Wasser dispergiert oder vorgemischt in einem mit Mineralölen und synthetischen Ölen in jedem Verhältnis mischbaren Lösevermittler vorliegen.
9. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 8, die in einem mit Mineralölen und synthetischen Ölen in jedem Verhältnis mischbaren Phenylalkylalkohol und/oder Alkylphenol gelöst oder dispergiert vorliegt.
10. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß Anspruch 9, wobei der Phenylalkylalkohol aus der Gruppe aus Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, Methylphenylcarbinol, 3-Phenyl-propanol oder einer Kombination davon ausgewählt ist und
das Alkylphenol aus der Gruppe aus Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethyl-phenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxy-phenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methyl-phenol, 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol oder einer Kombination davon ausgewählt ist.
11. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der im Temperaturbereich bis 70 °C bei rel. Luftfeuchten (RH) ≤ 98 % alle Komponenten mit für den Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit sublimieren.
12. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die neben den erfindungsgemäßen Komponenten (1) bis (3) oder (1) bis (4) zusätzlich auch bereits als Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren eingeführte Substanzen einzeln oder als Gemisch derselben enthält.
13. Korrosionsinhibierende Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, welche in einer wässrig-organischen Beschichtungslösung zur Fixierung der Korrosionsinhibitoren auf einem flächigem Trägermaterial wie Papier, Pappe, Karton, Textilgewebe, Textilverlies oder Schaumstoff vorliegt.
14. VCI-Korrosionsschutzöl, umfassend ein Mineralöl oder synthetisches Öl und 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase, einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in einem Lösevermittler, wobei aus dem VCI-Öl im Temperaturbereich bis 70°C bei rel. Luftfeuchten (RH) ≤ 98 % alle Korrosionsinhibitor-Komponenten mit für den Dampfraum-Korrosionsschutz ausreichender Menge und Geschwindigkeit verdampfen oder sublimieren.
15. Verfahren zur Herstellung einer verdampfungs- oder sublimationsfähigen, korrosionsinhibierenden Stoffkombinati-

on, bei dem die korrosionsinhibierenden Komponenten, welche (1) mindestens ein mehrfach substituiertes Pyrimidin, (2) mindestens einen Monoalkylharnstoff, (3) mindestens ein Aminoalkyldiol mit C₃ bis C₅, sowie optional (4) mindestens ein unsubstituiertes oder am Benzolring substituiertes Benzotriazol umfassen, miteinander vermischt und anschließend in Wasser oder einem mit Mineralölen und synthetischen Ölen in jedem Verhältnis mischbaren Lösevermittler gelöst bzw. dispergiert werden.

16. Verwendung einer korrosionsinhibierenden Stoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als flüchtiger Korrosionsinhibitor (VPCI, VCI) in Form von feinpulvrigen Gemischen bei der Verpackung, Lagerung oder dem Transport von metallischen Materialien, oder zur Inkorporierung in Beschichtungsstoffe und Beschichtungslösungen und/oder kolloidale Kompositmaterialien, oder zur Herstellung von VCI-Korrosionsschutzöl, aus dem Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren (VPCI, VCI) emittiert werden.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 00 0332

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	DE 892 264 C (BATAAFSCHE PETROLEUM) 11. Januar 1954 (1954-01-11) * das ganze Dokument * -----	1-16	INV. C23F11/02 B65D65/42 B65D81/26
A	CH 273 412 A (BATAAFSCHE PETROLEUM [NL]) 15. Februar 1951 (1951-02-15) * das ganze Dokument * -----	1-16	
A	US 2 643 176 A (AARON WACHTER ET AL) 23. Juni 1953 (1953-06-23) * das ganze Dokument * -----	1-16	
A	US 2 717 843 A (AARON WACHTER ET AL) 13. September 1955 (1955-09-13) * das ganze Dokument * -----	1-16	
A	US 2 739 871 A (MURRAY SENKUS) 27. März 1956 (1956-03-27) * das ganze Dokument * -----	1-16	
A	US 3 843 337 A (KORPICS C) 22. Oktober 1974 (1974-10-22) * das ganze Dokument * -----	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23F B65D B65B C10M C08K C07D C09K C10G C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 10. Mai 2011	Prüfer Handrea-Haller, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 00 0332

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-05-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 892264	C	11-01-1954	KEINE	
CH 273412	A	15-02-1951	KEINE	
US 2643176	A	23-06-1953	KEINE	
US 2717843	A	13-09-1955	KEINE	
US 2739871	A	27-03-1956	KEINE	
US 3843337	A	22-10-1974	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6752934 B2 [0003] [0004] [0008] [0009] [0010]
- US 3836077 A [0004]
- US 3967926 A [0004]
- US 5332525 A [0004]
- US 5393457 A [0004]
- US 4124549 A [0004]
- US 4290912 A [0004] [0010]
- US 5209869 A [0004]
- JP 2002253889 B [0004]
- EP 0639657 A [0004]
- EP 1219727 A [0004]
- US 20090111901 A1 [0004]
- DE OS102007059726 A1 [0004] [0008]
- JP 61227188 B [0005]
- JP 62063686 B [0005]
- JP 63028888 B [0005]
- JP 63183182 B [0005]
- JP 63210285 B [0005]
- US 3887481 A [0005]
- US 5958115 A [0005]
- GB 919778 A [0007] [0015]
- GB 1224500 A [0007] [0015]
- US 3398095 A [0007] [0015]
- US 3785975 A [0007] [0015]
- JP 07145490 A [0007] [0015]
- US 5681506 A [0007]
- US 7014694 B1 [0007]
- GB 600328 A [0009]
- US 2419327 A [0009] [0010] [0012]
- US 2432840 A [0009] [0010] [0012]
- US 4051066 A [0009]
- US 4275835 A [0009]
- US 2534201 A [0010]
- JP 62109987 B [0010]
- JP 63210285 A [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **E. VUORINEN ; E. KALMAN ; W. FOCKE.** Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging,. *Surface Engng.*, 2004, vol. 29, 281 pp [0003]