

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0806040-1 A2**



* B R P I 0 8 0 6 0 4 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 12/12/2008
(43) Data da Publicação: 19/01/2010
(RPI 2037)

(51) *Int.Cl.:*
C23F 11/02 (2010.01)

(54) Título: **INIBIDORES DE CORROSÃO EM FASES DE VAPOR E PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2007 DE 10 2007 059 726.8

(73) Titular(es): Excor Korrosionsforschunh GmbH

(72) Inventor(es): Georg Reinhard, Gerhard Hahn, Urte Ludwig

(57) Resumo: INIBIDORES DE CORROSÃO EM FASES DE VAPOR E PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO. A presente invenção refere-se a combinações de substâncias como inibidores de corrosão em fase de vapor para a proteção de metais de uso convencional, inclusive ferro, cromo, níquel, estanho, zinco, alumínio, cobre, magnésio e suas ligas contra a corrosão em climas de ar úmido. Essas combinações de substâncias compreendem (1) pelo menos um ácido monocarboxílico alifático com um comprimento de cadeia de C₆ até C₁₀, (2) pelo menos um ácido dicarboxílico alifático com C₆ até C₁₀ e (3) uma amida aromática primária. Preferivelmente, elas contêm, além disso, (4) um éster alifático do ácido hidroxibenzoico, especialmente do ácido 4-hidroxibenzoico e/ou (5) um benzimidazol, especialmente um benzimidazol substituído no anel benzeno.



PI0806040-1

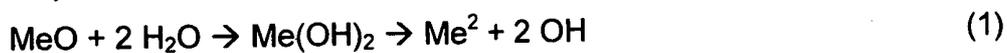
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "INIBIDORES DE CORROSÃO EM FASES DE VAPOR E PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO".

5 A presente invenção refere-se a combinações de substâncias como inibidores de corrosão em fase de vapor (inibidores de corrosão capazes de evaporação ou sublimação, "vapor phase corrosion inhibitors VPCI, volatile corrosion inhibitors", VCI) para a proteção de metais de uso convencional, tais como ferro, cromo, níquel, estanho, zinco, alumínio, cobre, magnésio e suas ligas contra a corrosão em climas de ar úmido.

10 Há várias décadas já se faz uso de inibidores de corrosão, que em condições normais já tendem à evaporação ou sublimação e com isso, através de fase gasosa, podem chegar às superfícies de metais a serem protegidas, para o emprego na proteção temporária contra corrosão de objetos de metal dentro de ambientes fechados, por exemplo, em embalagens,
15 armários de distribuição ou mostruários. Dessa maneira, para proteger peças de metal contra corrosão durante o armazenamento e transporte, a alternativa limpa para a proteção temporária contra corrosão é com óleos, graxas ou ceras e ganha em importância com a crescente globalização das economias populares.

20 Todas as medidas de proteção temporária contra corrosão para metais contra a ação de meios aquosos neutros ou películas de água condensada, têm, como é conhecido, o objetivo, de conservar a camada de óxido primário "primary oxide layer", POL) sempre presente nos metais de uso após o primeiro contato com a atmosfera, contra a degradação química e
25 mecânica (compare, por exemplo: E. Kunze (fabricante), Korrosions und Korrosionsschutz, volume 3, Wiley-VCH, Berlin, Weinheim, Nova York 2001, página 1680 e seguintes).

As reações de partida da corrosão de metais (Me) em meios aquosos consistem, a saber, sempre em uma degradação seletiva ou geral da respectiva POL, formulada de modo geral, por exemplo:



antes que o metal descoberto em estágios seguintes possa ser oxidado, por

exemplo:



5 Uma possibilidade, de retardar esses estágios parciais de modo mais ou menos forte através de inibidores de corrosão voláteis (VCI) e, com isso, obter uma proteção temporária contra corrosão, consiste na aplicação de aminas.

Aminas como descendentes orgânicos do amoníaco NH_3 reagem basicamente na hidrólise, por exemplo:



em que além dos íons hidroxila OH^- também se formam íons do tipo formulado de modo geral NRH_3^+ , NR_3H^+ , dependendo, se são aplicadas aminas primárias (NRH_2), secundárias (NR_2H) ou terciárias (NR_3).

15 Com essa formação adicional de íons OH^- podem ser obtidos pelo menos dois efeitos

- uma limitação da tendência à dissolução da POL (repressão da reação (1)) e

- um impedimento da redução de oxigênio após a reação (3) como estágio catódico parcial da reação de corrosão (4).

25 Visto que muitas aminas já têm uma pressão de vapor ou de sublimação em condições normais, sua aplicação como VCI é evidente e descrita em muitas patentes. Prioritariamente, nesse caso, mencionam-se as aminas cíclicas dicitclohexilamina e ciclohexilamina. Nos relatórios de patentes citados exemplarmente US 600.328, US 2.419.327, US 2.432.839, US 4.051.066, US 4.275.835, DD-PS 284.254 e DE-PS 284.255, já foi levado em conta, neste caso, de que apenas com aminas não pode resultar qualquer proteção temporária segura contra a corrosão e conseqüentemente, combinar a aplicação de aminas com substâncias, que podem agir como

30 passivadores. Com isso, consegue-se imitar espontaneamente a POL como camada de cobertura oxidica sobre superficies de metal, caso tenha sido destruída através de dissolução química parcial ou remoção mecânica local

(abrasão, erosão) (compare, por exemplo: E. Kunze, loc. cit.; E. Vuorinen, E. Kalman, W. Focke, Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging, Surface Engineering, Vol. 20 (2004) 281 e seguintes)).

5 Como tais agentes de oxidação passivadores, os nitritos como sais do ácido fosforoso comprovaram-se muitas vezes na proteção prática contra corrosão. Por isso, há muito tempo eles já encontram aplicação como VCI. Sobretudo, o nitrito de dicitclohexilamônio relativamente facilmente volátil, já é aplicado há mais de 60 anos (compare, por exemplo, Kunze, loc. cit.; Vuorinen e colaboradores, loc. cit.) e como componente de composições de
10 VCI é mencionado em inúmeros relatórios de patentes (por exemplo: US-PS 2.419.327, US-PS 2.432.839, US-PS 2.432.840, US-PS 2.534.201, US-PS 4.290.912, US-PS 4.973.448, JP 02085380, JP 62109987, JP 63210285 A, DE-PS 4040586).

O efeito do íon nitrito como agente de oxidação está associado
15 com sua redução eletroquímica, por exemplo, de acordo com:



Visto que neste caso formam-se íons hidroxila, OH^- , a redução em meios aquosos decorre de forma tão menos intensa, quanto maior já é o pH deste meio.

20 Sob este aspecto, é desvantajoso, que através da dicitclohexilamina, ou dos íons de dicitclohexilamônio formados através da dissociação do nitrito de dicitclohexilamônio em água à temperatura ambiente, sejam ajustados valores em torno de $\text{pH} \approx 9$. Além disso, isso não é ineditivo apenas para o desenvolvimento do efeito passivador do nitrito, mas sim, ameaça,
25 por exemplo, também a estabilidade da camada de óxido passivo de materiais de zinco e alumínio. Como se sabe, os óxidos desses metais são resistentes apenas na escala neutra e com $\text{pH} > 8$ sofrem crescente dissolução com formação de zincato ou aluminato.

No esforço, de produzir agentes de embalagem de VCI, que sejam aplicáveis não apenas para metais de ferro, mas sim, pelo menos também para aços zincados e materiais de alumínio, experimentou-se formular
30 combinações de VCI, que não contêm apenas nitritos de amina, mas sim,

também componentes, que penetram em películas de água condensada sobre superfícies de metais regulando o pH, de maneira que não haja dissolução de camadas de óxido passivo.

Dessa maneira, foi proposto, combinar misturas de nitrito-amina com outras substâncias capazes de sublimação, tais como, por exemplo, os sais de ácidos carboxílicos saturados ou insaturados, meio fortes até mais fracos, compare por exemplo, a US 2.419.327, US 2.432.839, 2.432.840, DE 814.725. Por esse meio, obtém-se, na verdade, uma melhor proteção dos materiais de Al e Zn usuais, quando estes estão em contato com um meio aquoso ou película de água condensada, contudo, através dessa espécie as propriedades passivadoras do nitrito são simultaneamente reduzidas. Como se sabe, os respectivos carboxilatos formam sistemas tampão de pH com maior capacidade tampão em meios aquosos ou em películas de água condensada sobre superfícies de metal com ou sem presença simultânea de uma amina em função do ácido carboxílico/sal respectivamente presente e dessa maneira, impedem a capacidade de redução de agentes de oxidação, o que é evidente, em princípio, da reação de redução para nitrito (6) mostrada acima. Essa reação necessária para o efeito de passivação só decorre espontaneamente da esquerda para a direita, como se sabe, caso o respectivo meio de reação já não disponha de uma concentração correspondentemente alta de íons OH^- ou os íons OH^- formados sejam regularmente removidos do meio.

Caso essas condições não sejam dadas, então o efeito de passivação é alcançado apenas, quando a concentração do agente de oxidação no meio é comparativamente muito maior do que os íons OH^- formados, por exemplo, em que frações reagidas do agente de oxidação do depósito são continuamente substituídas.

Todas as invenções, que sugerem combinações de VCl, que além de um agente de oxidação, tal como nitrito, cromato ou um composto nitro orgânico, contém também uma amina ou carboxilato de amina, consequentemente, só podem ser eficazes na reação prática, se o agente de oxidação de ação passivadora em relação à fração das substâncias ativas res-

tantes é aplicado em concentrações excessivas. Contudo, essa circunstância nem sempre é reconhecível, sem mais, dos relatórios de patentes correspondentes, pois as faixas de concentração, nas quais as combinações de VCI de acordo com a invenção, podem ser utilizadas, normalmente são indicadas de maneira muito generosa. Tais combinações de VCI contendo agente de oxidação, são descritas, por exemplo, na US-PS 600.328, onde se recomenda aplicar tanto sal de nitrito orgânico quanto possível ou na DE-PS 814.725, na qual são propostos sais de nitrito de bases orgânicas contendo nitrogênio (por exemplo: carboxilatos, piperidinas, oxazinas ou morfolinas) com a condição, de que sejam aplicados pelo menos 0,5 a 20 g do nitrito / m² de material de embalagem e a proteção segura é dada apenas, se destes, tenham sido emitidos pelo menos 35 a 600 g / m³ de espaço interno da embalagem.

Visto que hoje em dia a aplicação prática dos agentes de oxidação mencionados é regulamentada em virtude de seu conhecido efeito mais ou menos nocivo para o homem e meio ambiente e com respeito à concentração, há limites de locais de trabalho (AGW) a serem mantidos nas preparações (compare por exemplo, classificação de substâncias e preparações de acordo com a diretiva EG 67/548/EWG inclusive ajuste anual), não é mais possível aplicar as combinações de VCI mencionadas com frações passivadoras excessivas.

Como substituto desses, propôs-se, por exemplo, nas US-PS 5.209.869, US-PS-5.332.525 e na EP 0.662.527 A1, combinar as misturas de VCI que consistem em nitritos e carboxilatos de amina com ou sem molibdato ainda com um agente de secagem, tal como sílica-gel, para que a formação de uma película de água condensada sobre a superfície de metal a ser protegida e o efeito de pH desvantajoso, associado com isso, sejam retardados tanto quanto possível. Contudo, essa proposta tem a desvantagem decisiva, de que o sistema VCI fixado sobre ou no agente de embalagem, em consequência do agente de secagem presente, tende a uma forte absorção de água do meio ambiente, o que leva outra vez a um prejuízo da taxa de emissão dos componentes de VCI no espaço interno das embala-

gens fechadas e, com isso, a uma redução do efeito protetor contra corrosão por VCI.

A maioria dos sistemas VCI atualmente conhecidos, que contêm ao mesmo tempo um nitrito e uma amina, não podem produzir a segurança exigida devido aos motivos já citados. Como outro fator de insegurança comprovou-se, entretanto, que principalmente as aminas secundárias introduzidas como componentes de VCI e os compostos cíclicos contendo nitrogênio, tal como, por exemplo, morfolina e piperidina, são facilmente convertidas para compostos N-nitroso. Essas N-nitrosaminas agem normalmente como agentes de oxidação fracos e favorecem a corrosão dos metais. Contudo, seu efeito carcinogênico é essencialmente mais desvantajoso, que estorva o uso desses sistemas VCI em grande escala técnica.

Inicialmente, experimentou-se vencer essa desvantagem com a substituição do nitrito por um outro agente de oxidação, pois presumia-se, que a nitrosação das aminas fosse provocada apenas pela presença simultânea de nitrito. Na US-PS 4051066, por conseguinte, ao invés do nitrito, utiliza-se m-nitro- e dinitrobenzoato, as DD-PS 268 978 e DD-PS 295.668 propõem, ao contrário, a aplicação de diciclohexilamin-o-nitrofenolato e diciclohexilamin-m-nitrobenzoato. A US-PS 1224500 generaliza, finalmente, para a aplicação de compostos nitro alifáticos e aromáticos voláteis junto com aminas heterocíclicas e cita concretamente 2-nitropropano, nitrobenzeno e dinitrobenzeno.

Por um lado, contudo, as propriedades passivadoras desses agentes de oxidação alternativos, em comparação com o nitrito, comprovam-se como sendo essencialmente mais fracas e, por outro lado, o efeito almejado, de evitar a formação de N-nitrosamina nas aminas utilizadas de algum modo, não foi obtido. Entrementes, sabe-se, que justamente tais componentes de VCI experimentados, tais como a morfolina e a diciclohexilamina, já são nitrosados pelos componentes normais do ar, especialmente em contato com metais e a temperaturas mais elevadas. Isso proíbe praticamente sua incorporação em materiais plásticos, pois a extrusão da massa em fusão, extrusão por injeção ou por sopro realiza-se notoriamente a temperaturas

em torno de 200°C em instalações metálicas.

Para satisfazer justamente a questão de folhas acabadas com VCI e materiais plásticos duros para a realização de transportes intercontinentais, propôs-se a aplicação de sistemas VCI contendo nitrito, livres de amina. Dessa maneira, a US-PS 3836077 menciona a combinação de nitrito com borato e um fenol, que é mono-, di- ou trissubstituído com estireno. O efeito protetor contra corrosão por VCI, contudo, continua sendo mínimo, pois nem o borato, nem os fenóis aromaticamente substituídos dos materiais de suporte polímeros sublimam.

Em contrapartida, a US-PS 4.290.912 distingue-se pela preparação de folhas de VCI na aplicação de nitritos inorgânicos em combinação com um fenol triplamente substituído e sílica-gel, no entanto, os exemplos de concretização confirmam, que no caso dos fenóis, são entendidos apenas os alifaticamente substituídos e principalmente o 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (hidroxitolueno butilado, BHT). Visto que esses fenóis substituídos tendem à sublimação já à temperatura normal, foi possível obter, com essa combinação para nitrito sem o co-efeito de uma amina volátil, uma taxa de sublimação melhor, contudo, o nitrito que chega à superfície do metal não pode realizar uma proteção contra corrosão por VCI segura sem o co-efeito de outros componentes. Nos metais passivadores necessita-se notoriamente do co-efeito de componentes, que ajustam o pH em películas de água condensada em uma faixa favorável para a passivação e estabilizam a camada de óxido passivo formada através da adsorção contra dissolução (compare por exemplo: E. Kunze, loc. cit.), o que não é dado com as combinações de substâncias ativas reivindicadas na US-PS 4.290.912. Além disso, através do nitrito em materiais de cobre em soluções aquosas neutras ocorre um tingimento preto em consequência da formação do óxido CuO.

Particularmente o benzotriazol é usado há muito tempo para proteger cobre e ligas de cobre contra a corrosão atmosférica (compare por exemplo, Kunze, loc. cit.). Contudo, visto que a tendência desse composto à sublimação é relativamente baixa, propõe-se na DE-PS 1182503 e na US-PS 3.295.917, ajustar o depósito desse VCI inicialmente a uma temperatura

mais elevada (até cerca de 85°C) e resfriar simultaneamente os objetos de metal, sobre os quais deve realizar-se a condensação. Nas US-PS 2.941.953 e 3.998.481, ao contrário, descreve-se a impregnação de papel com benzotriazol e/ou toliiltriazol. São utilizados solventes orgânicos, tal como o tetracloretileno e prescreve-se o revestimento das peças de metal a serem protegidas o mais apertado e densamente possível com o agente de embalagem de VCI impregnado dessa maneira, para manter a distância entre o depósito de VCI e a superfície de metal a ser protegida a menor possível. Contudo, essa tecnologia tem a desvantagem, de que a substância ativa na forma de partículas de pó finíssimas adere apenas insignificamente sobre o papel e pode escorrer facilmente, de maneira que as propriedades de proteção desses agentes de embalagem contra corrosão não são desenvolvidas de maneira segura. Além disso, elas ficariam exclusivamente limitadas aos materiais de cobre.

Para oferecer agentes de embalagem emissores, que são utilizáveis para a proteção contra corrosão de diversos metais, já foram propostas as mais variadas combinações de substâncias ativas. Nessas, a EP 0662527 menciona misturas de benzotriazol com benzoato de ciclohexilamina e benzoato de etilamina ou com molibdato de sódio anidro e nitrito de diciclohexilamina, a US-PS 4.051.066 e a US-PS 4.275.835, misturas de benzotriazol com molibdatos de amônio e amino, benzoatos e nitratos de amina, a US-PS 4.973.448, misturas de benzotriazol com carbonatos orgânicos, fosfatos e aminas, a JP 62063686 e JP 63210285 A, finalmente, misturas de benzotriazol com sais de metais alcalinos e amina de ácidos carboxílicos aromáticos.

Combinações do benzo-, toliil- ou metilbenzotriazol com outros sólidos voláteis nitrogênio-orgânicos são descritos, por exemplo, na JP 62109987, JP 61015988, DD-PS 268978 e DD-PS 298662. É desvantajoso, que todos os componentes contendo íons de amônio e amina, devido a sua tendência mais ou menos pronunciada para a formação de complexos com íons de metais, diminuem novamente o efeito protetor dos triazóis principalmente em relação aos metais coloridos. Além disso, as aminas e compostos

de amônio mencionados são fortemente hidrófilos. Depósitos de VCI, que contêm tais substâncias, tendem à absorção reforçada de água. Em consequência de sua hidrólise, ocorre normalmente, em seguida, uma diminuição mais forte de sua tendência à sublimação, o que tem obrigatoriamente a consequência de uma redução do efeito protetor contra corrosão.

Para aproveitar as vantagens do uso de VCI e do efeito inibidor da estrutura do triazol, a JP-PS 03079781 propõe usar meramente alquilaminotriazóis ao invés das combinações das substâncias triazol/amina. De fato, as substâncias explicitamente mencionadas 3-amino-1,2,4-triazol e 3-amino-5-metil-1,2,4-triazol têm uma taxa de volatilização mais elevada, contudo, em relação ao cobre, nenhum efeito protetor contra corrosão tão nítido, quanto o benzo- e toliltriazol.

Além do mais, em todos os casos, os próprios alquilaminotriazóis propostos não seriam adequados, para ser usados como inibidores de corrosão para essa ampla gama dos metais de uso.

Agentes de embalagem emissores de VCI, que devem ser adequados para a proteção temporária contra corrosão tanto de metais de ferro, quanto também de metais não-ferrosos, consistem de acordo com a DE 101371130 ou US 6.752.934, B2, em combinações de substâncias, que além de um nitrito, contêm também fenóis insolúveis em água, várias vezes substituídos, ésteres alifáticos de um ácido dihidroxi-benzóico e tocoferol (2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil) croman-6-ol). Com os componentes orgânicos dessas combinações, a maior área superficial das peças de metal a serem protegidas é revestida com uma película de adsorção impermeabilizante, de maneira que o efeito passivador do nitrito precisa valer apenas nas poucas áreas superficiais das peças de metal, nas quais não se realiza qualquer adsorção.

Visto que tanto os fenóis substituídos várias vezes, quanto também os tocoferóis podem agir como antioxidantes, além disso, os materiais à base de cobre e prata dentro de agentes de embalagem, a partir dos quais uma tal combinação de substâncias é emitida, continuam livres de películas de partida tingidas de preto ou cinza escuro. No entanto, a condição para

isso, por um lado, é que as superfícies das peças de metal a serem protegidas no momento da embalagem estejam presentes em um estado impermeável, seco e que no ambiente da embalagem predomine a mais baixa umidade relativa do ar possível ($\leq 60\%$ a 20°C). Além disso, deve-se assegurar, para que não apenas o nitrito, mas sim, justamente também os antioxidantes sublimem do respectivo agente de embalagem e sejam adsorvidos nas superfícies de metal a serem protegidas como película fina. Embora para este fim, a DE 101371130 preveja, que um terpeno bicíclico ou naftaleno alifaticamente substituído seja acrescentado como outro componente, que deve contribuir, para que os componentes de VCI mencionados também sejam sempre emitidos em proporção suficiente a temperaturas relativamente baixas, calcula-se, que isso não é realizado em cada caso. Por isso, com a aplicação desses agentes de embalagem em ambientes com umidades do ar relativamente mais elevadas e com materiais à base de cobre, não são excluídas perturbações da proteção contra corrosão de VCI.

O objetivo da invenção é indicar, em relação às desvantagens mencionadas acima dos inibidores de corrosão voláteis convencionais, que atuam através da fase de vapor, substâncias e combinações de substâncias inibidoras de corrosão aperfeiçoadas, capazes de evaporação ou sublimação, que especialmente nas proporções climáticas praticamente interessantes dentro de embalagens técnicas e ambientes análogos fechados evaporam ou sublimam com velocidade suficiente de um depósito correspondente e após a adsorção e/ou condensação na superfície de metais que se encontram neste ambiente, providenciam ali as condições, nas quais os metais de uso convencionais são protegidos com segurança contra a corrosão atmosférica. O objetivo da invenção, além disso, é indicar processos para a produção ou processamento de tais substâncias e combinações de substâncias para a fabricação de agentes de embalagem de VCI aperfeiçoados.

Surpreendentemente, esses objetivos foram resolvidos especialmente através da disponibilização da combinação de substâncias de acordo com a reivindicação 1. Aspectos especiais e formas de concretização preferidas da invenção são objeto de outras reivindicações.

A combinação de substâncias de acordo com a reivindicação 1 compreende, entre outros, os seguintes componentes:

(1) pelo menos um ácido monocarboxílico alifático com C_6 até C_{10} e

(2) pelo menos um ácido dicarboxílico alifático com C_6 até C_{10} .

5 De acordo com a invenção, foi verificado, que a combinação de pelo menos um ácido monocarboxílico e de pelo menos um ácido dicarboxílico com comprimento médio de cadeia (com C_6 até C_{10}) resulta em um bom efeito inibidor de corrosão em muitos metais. Os dois componentes apoiam-se sinergisticamente na adsorção com camada de óxido primário (POL) de
10 superfícies de metal cobertas e com isso, estabilizam nitidamente essas camadas de óxido passivo contra a ação de ar úmido e água condensada.

A combinação de substâncias ativas inibidora de corrosão de acordo com a invenção segundo a reivindicação 1, compreende ainda um outro componente (3), a saber, uma amida primária aromática, que apóia
15 adicionalmente de maneira surpreendente a adsorção dos respectivos ácidos mono- e dicarboxílicos nas superfícies de metal cobertas com óxido.

É preferível, que a combinação de substâncias ativas inibidora de corrosão de acordo com a invenção contenha, além dos ácidos mono- e dicarboxílicos ou preferivelmente além dos ácidos mono- e dicarboxílicos
20 (1+2) e a amida (3), ainda pelo menos um outro componente (4) e/ou um componente (5).

No caso do componente (5) trata-se de um benzimidazol, preferivelmente de um benzimidazol substituído no anel benzeno. Este componente inibe surpreendentemente o ataque do oxigênio atmosférico em solu-
25 ções aquosas neutras ou ar úmido especialmente de maneira nítida em metais de cobre e com isso, providencia, para que o efeito de proteção contra corrosão das combinações de substâncias de acordo com a invenção, possa se desenvolver plenamente no estado técnico em relação a todos os metais de uso convencionais.

30 Preferivelmente, a combinação de substâncias ativas inibidora de corrosão de acordo com a invenção contém, além dos componentes (1)+(2), (1)+(2)+(5) ou, preferivelmente, (1) + (2) + (3) ou (1) + (2) + (3) + (5),

ainda como componente (4), um éster alifático do ácido hidroxibenzóico, preferivelmente ácido 4-hidroxibenzóico, que mesmo no ar úmido sublima bem e pode agir como veículo dos componentes VCI sublimadores. Este componente é de grande utilidade, especialmente nos agentes de embalagem inibidores de corrosão à base de papel, contudo, também é utilizado em folhas de material plástico inibidoras de corrosão.

As proporções quantitativas dos diversos componentes podem variar dependendo do campo de aplicação especial e composições adequadas podem ser facilmente verificadas por um técnico neste campo através de ensaios rotineiros.

Em uma forma de concretização preferida da invenção com todos os componentes (1) - (5), estão contidos 1 a 60 % do componente (1), 1 a 40 % de componente (2), 0,5 a 20 % de componente (3), 0,5 a 20 % de componente (4) e 0,5 a 20 % de componente (5) na combinação de substâncias inibidora de corrosão.

Preferivelmente, a composição é ajustada de maneira tal, que na faixa de temperatura de até 80°C com umidades relativas do ar (RH) \leq 98 %, todos os componentes com quantidade e velocidade suficiente para a proteção contra corrosão em ambiente de vapor evaporam ou sublima.

Alguns exemplos adequados, não restritivos do ácido monocarboxílico alifático com C₆ até C₁₀, que pode ser em cadeia linear ou ramificada, preferivelmente em cadeia linear, saturada ou insaturada, são ácido hexanóico (ácido caprônico), ácido 2,4-hexadiênico (ácido sórbico), ácido heptanóico (ácido enântico), ácido octanóico (ácido caprílico), ácido 2-etilhexanóico, ácido nonanóico (ácido pelargônico), ácido isononanóico, ácido decanóico (ácido cáprico) ou um ácido monocarboxílico alifático, estruturado de maneira semelhante.

Alguns exemplos adequados, não restritivos do ácido dicarboxílico alifático com C₆ até C₁₀, que pode ser em cadeia linear ou ramificada, preferivelmente em cadeia linear, saturada ou insaturada, são cu hexanodióico (ácido adípico), ácido heptanodióico (ácido pimélico), ácido nonanodióico (ácido azelaico), ácido decanodióico (ácido sebácico) ou um ácido dicar-

boxílico similar.

Alguns exemplos adequados, não restritivos do éster alifático do ácido hidroxibenzóico, preferivelmente do ácido 4-hidroxibenzóico, são metil-4-hidroxibenzoato (metilparabeno), etil-4-hidroxibenzoato (etilparabeno) ou um éster alifático estruturado de maneira semelhante.

Alguns exemplos adequados, não restritivos da amida aromática primária são benzamida, 2-aminobenzamida, 4-aminobenzamida, benzeno-aminoamida (N-benziluréia), amida de ácido piridin-3-carboxílico (amida de ácido nicotínico) ou uma amida aromática primária, estruturada de maneira semelhante. Outras amidas adequadas podem ser facilmente determinadas pelo técnico através de ensaios rotineiros.

Um exemplo preferido, não restritivo do benzimidazol é um benzimidazol substituído no anel benzeno, tal como 5,6-dimetilbenzimidazol ou um benzimidazol substituído, estruturado de maneira semelhante. Outros compostos adequados podem ser facilmente determinados pelo técnico através de ensaios rotineiros.

As combinações de substâncias inibidoras de corrosão de acordo com a invenção, além de um ou vários dos componentes (1+2) até (5) mencionados acima, podem conter adicionalmente também substâncias já introduzidas como inibidores de corrosão em fase de vapor, sozinhas ou como mistura das mesmas. por exemplo, para algumas aplicações (por exemplo, para a proteção contra cobre ou ligas de cobre), ao invés ou adicionalmente ao componente benzamida (4) também podem ser usados um triazol ou triazol substituído por C, por exemplo, um benzotriazol ou toliltriazol.

A combinação de substâncias de acordo com a invenção, pode ser produzida de maneira simples pelo fato, de que os componentes selecionados de (1) até (5) são misturados uns com os outros nas proporções desejadas (mais componentes adicionais eventuais).

Em uma forma de concretização preferida neste processo, 1 a 60 % de componente (1), 1 a 40 % de componente (2), 0,5 a 20 % de componente (3), 0,5 a 20 % de componente (4) e 0,5 a 20 % de componente (5) são misturados uns com os outros.

De acordo com a invenção, essas combinações de substâncias são diretamente aplicadas na forma de misturas correspondentes ou incorporadas por métodos em si conhecidos no âmbito da produção de agentes de embalagem de VCI, de maneira que esses agentes de embalagem agem como depósito de VCI e as propriedades de proteção contra corrosão das combinações de substâncias de acordo com a invenção, podem desenvolver-se de maneira particularmente vantajosa.

Para a introdução das combinações de substâncias de acordo com a invenção, em depósitos de VCI ou em agentes de embalagem que agem como tais, é conveniente misturar as substâncias individuais umas com as outras o mais intensamente possível no estado anidro, inicialmente por métodos em si conhecidos nas proporções indicadas acima.

As combinações de substâncias de acordo com a invenção, são principalmente utilizadas, para proteger a ampla gama dos metais de uso convencionais, inclusive ferro, cromo, níquel, estanho, zinco, alumínio, cobre, magnésio e suas ligas, em embalagens, durante o transporte e durante o armazenamento em ambientes análogos fechados, contra a corrosão atmosférica. Justamente essa variada aplicabilidade para um amplo espectro de metais ou ligas de metais, representa uma vantagem particular da invenção.

A combinação de substâncias inibidoras de corrosão de acordo com a invenção, pode ser utilizada como inibidor de corrosão em fase de vapor (VPCI, VCI) na forma de misturas finamente pulverizadas na embalagem, armazenamento ou transporte de materiais metálicos.

A combinação de substâncias inibidoras de corrosão, contudo, também pode ser incorporada em materiais de revestimento, para revestir com esta os materiais de suporte, tais como papel, cartão, espumas e estruturas planas semelhantes no âmbito da produção de agentes de embalagem emissores de VPCI ou VCI e em seguida, aplicá-los dentro de processos de embalagem, armazenamento e transporte.

A combinação de substâncias inibidoras de corrosão de acordo com a invenção, possibilita a produção de inibidores de corrosão, que na

forma de misturas com materiais polímeros (por exemplo, poliolefinas, poli-ésteres) podem ser extrusados por fusão, injeção ou sopro para formar concentrados de substâncias ativas (misturas básicas) e produtos finais planos, de modo que se formam folhas ou materiais plásticos duros emissores de VPCI, cujo poder de emissão de inibidores de corrosão capazes de evaporação ou sublimação (VPCI, VCI) pode ser aplicado dentro de processos de embalagem, armazenamento e transporte para proteger materiais contra corrosão.

As combinações de substâncias de acordo com a invenção, são fundamentalmente livres de nitrito e amina e vantajosamente consistem exclusivamente em substâncias, que podem ser processadas de maneira simples e sem perigo por métodos em si conhecidos e nas proporções quantitativas a serem aplicadas são classificadas como sendo atóxicas e não perigosas para o meio ambiente. Por isso, elas são particularmente adequadas para a produção de agentes de embalagem protetores contra corrosão, que em grande extensão são baratos e aplicáveis sem potencial de risco.

O objetivo do pedido é detalhadamente elucidado pelos seguintes exemplos, não restritivos. Tal como também pode ser verificado, o tipo e a proporção quantitativa dos componentes individuais na mistura de acordo com a invenção, variam no respectivo depósito de VCI, apenas de acordo com as condições de produção do respectivo produto emissor de VCI e não de acordo com o tipo do metal a ser protegido antes da corrosão.

Exemplo 1:

A seguinte combinação de substâncias VCI (1) de acordo com a invenção, foi preparada a partir das substâncias anídras:

- 20,0 % em massa, de ácido octanóico
- 15,0 % em massa, de ácido 2,4-hexadienóico
- 15,0 % em massa, de ácido 2,4-hexanodióico (ácido adípico)
- 10,0 % em massa, de 2-aminobenzamida
- 30 5,0 % em massa, de 5,6-dimetilbenzimidazol
- 35,0 % em massa, de material de enchimento inerte (sílica-gel).

Respectivamente 5 g dessa mistura foram espalhados no fundo

de um béquer de 25 ml e este, colocado em um frasco de conserva. (conteúdo 1 litro). Ao lado do béquer foi posicionado um segundo com 10 ml de água desionizada. Depois foi introduzido um suporte para amostras, no qual foram respectivamente posicionadas 4 peças de amostras purificadas com uma inclinação de 45° em relação à horizontal. Em cada preparação essas consistiam nos materiais de aço de baixa liga 100Cr6, ferro fundido GGG25, AlMg1SiCu e Cu-SF, livre de películas sem brilho e sedimentos.

Os vidros de conserva com as amostras de metal, a água desionizada e a combinação de substâncias de acordo com a invenção, foram hermeticamente fechados, para o que foram respectivamente usados uma tampa com anel de vedação bem como um estribo de fixação. Após um tempo de espera de 16 horas à temperatura ambiente, a chamada fase estrutural dos componentes VCI dentro do frasco pôde ser considerada como terminada. Os frascos de conserva individuais foram expostos, depois, por 16 horas em estufas a 40°C, em seguida, outra vez por 8 horas à temperatura ambiente. Essa carga cíclica (1 ciclo = 24 horas) foi repetida tantas vezes, até que alterações visuais possam ser verificadas nas amostras através da parede de vidro ou aguardada uma carga máxima de 42 ciclos.

Após a conclusão do ensaio, as amostras foram visualmente avaliadas em detalhes fora dos frascos de conserva.

Com referência à mistura de substâncias VCI (1) de acordo com a invenção, porções de 5 g de um VCI em pó comercialmente usual foram examinadas da mesma maneira. Esse VCI de referência em pó (R1) consistiu em

- 54,0 % em massa de benzoato de monoetanolamina
- 23,0 % em massa de 1H-benzotriazol
- 23,0 % em massa de material de enchimento (sílica-gel)

Resultado do teste:

As amostras, que tinham sido usadas junto com a mistura de substâncias VCI (1) de acordo com a invenção, tinham uma aparência inalterada em todas as 4 amostras paralelas após 42 ciclos.

Nas preparações com o sistema de referência R1 usual comer-

cialmente, as amostras de GGG25 após 8 a 10 ciclos mostraram os primeiros locais de ferrugem puntiformes, que aumentaram rapidamente na continuação dos testes. Nos anéis de aço foi possível observar ferrugem nas arestas após 11 a 12 ciclos.

5 Após 42 ciclos, as amostras A1 tinham princípios de ferrugem branca especialmente nas regiões das arestas, que puderam ser identificadas com a microscopia FTIR (PerkinElmer-FTIR-Meßplatz Spectrum One FTIR com o sistema de microscopia de auto-imagem em associação com uma célula de diamante) como hidróxido de óxido de alumínio (AlOOH).

10 O sistema de referência R1, portanto, é meramente adequado para a proteção contra corrosão VCI de materiais à base de cobre. Do exemplo descrito, em comparação com este, o efeito VCI da combinação de substâncias VCI (1) de acordo com a invenção, torna-se muito importante em relação aos metais de uso convencionais.

15 Exemplo 2

 A seguinte combinação de substâncias foi preparada a partir das substâncias anidras:

25 % em massa, de ácido octanóico

15 % em massa, de ácido 2,4-hexadienóico

20 15,0 % em massa, de ácido hexanodióico (ácido adípico)

5,0 % em massa, de metilparabeno

15,0 % em massa, de amida de ácido nicotínico

2,5 % em massa, de 5,6-dimetilbenzimidazol

21,5 % em massa, de hidróxido de potássio

25 1,0 % em massa, de Natrosol[®] 250 GR (hidroxietilcelulose, agente auxiliar de dispersão, espessante)

e destes prepara-se mediante adição de água desionizada, uma dispersão a 25 %.

30 Com essa preparação foram revestidas folhas contínuas de papel (papel Kraft 70 g/m²), tendo sido realizada uma aplicação por via úmida de 15 g/m². Imediatamente após a secagem do papel VCI VCI (2) de acordo com a invenção, preparado dessa maneira ao ar, este foi testado para seu

efeito protetor contra corrosão em comparação com um papel de proteção contra corrosão usual comercialmente que serve como sistema de referência (R2). Após análise química, o sistema de referência (R2) continha as substâncias ativas benzoato de etanolamina, benzoato de sódio / ácido benzóico, benzotriazol e uréia, sendo que a proporção total era aproximadamente duas vezes maior do que a combinação de substâncias de acordo com a invenção.

De maneira análoga ao exemplo 1, foram novamente utilizadas amostras de aço de baixa liga 100Cr6, ferro fundido GGG25, AlMg1SiCu e Cu-SF e também o ritual do teste era análogo ao descrito no exemplo 1. A única diferença foi, então, que ao invés das misturas de VCI em pó, agora os frascos de conserva individuais foram revestidos com o papel VCI, em cada caso 1 recorte redondo com diâmetro de 8 cm no fundo, uma camisa de 13 x 28 cm e um recorte novamente redondo com 9 cm de diâmetro para a tampa. Depois, o suporte com as amostras e o béquer com a água VE foram postos no lugar, o frasco de conservas foi fechado e efetuada a climatização, tal como descrito no exemplo 1.

Como, no entanto, agora o estado das amostras não pôde ser observado através da parede de vidro, as preparações foram rapidamente abertas para esse fim após cada quinto ciclo durante a temperatura ambiente. Caso não tenham sido determinadas quaisquer alterações, a climatização foi prosseguida da maneira descrita.

Resultado do teste:

As diferentes amostras, que tinham sido utilizadas junto com o papel VCI VCI (2) preparado à base da mistura de substâncias de acordo com a invenção, tinham uma aparência inalterada em todas as 3 preparações paralelas após 42 ciclos.

Nas preparações com o sistema de referência R2 usual comercialmente, as amostras de GGG25 mostraram na inspeção após 10 ciclos, os primeiros locais de ferrugem puntiformes, que aumentaram rapidamente na continuação do teste. Nos anéis de aço foi possível observar ferrugem nas arestas após 15 ciclos.

As amostras da liga de Al tinham após 30 ciclos os primeiros indícios de ferrugem branca nas arestas, que aumentaram nitidamente na carga até 40 ciclos. Após 40 ciclos, as amostras de Cu-SF estavam revestidas com uma película de partida não limpável, tingida com um leve cinza escuro.

Conseqüentemente, o sistema de referência R2 é condicionalmente adequado apenas para a proteção contra corrosão VCI de materiais à base de cobre, enquanto o papel VCI VCI (2) preparado à base da combinação de substâncias de acordo com a invenção, tal como mostra o exemplo, desenvolve propriedades VCI seguras em relação aos metais de uso convencionais, mesmo nas condições extremas de ar úmido com solicitação de tempo prolongado.

Exemplo 3:

- 12,7 % em massa, de ácido octanóico
- 15 8,6 % em massa, de ácido nonanóico
- 11,2 % em massa, de ácido decanodióico
- 11,2 % em massa, de 4-aminobenzamida
- 6,8 % em massa, de metilparabeno
- 14,1 % em massa, de octanoato de sódio
- 20 14,3 % em massa, de ácido silícico
- 6,3 % em massa, de silicato (aditivo antibloqueio)
- 8,1 % em massa, de carbonato de cálcio
- 6,7 % em massa, de IRGANOX® B 215 (estabilizador)
- 26,5 % em massa, dessa mistura foram misturados com 73,5 %
- 25 em massa, de um EBA (copolímero de etileno-acrilato de butila) e processados para uma mistura básica VCI. Para isso, foi utilizada uma instalação de extrusão de laboratório Rheocord 90 (HAAKE) com um extrusor de parafuso sem fim duplo sincrônico. Com o número de rotações do parafuso sem fim de 65 a 80 rotações/minuto foi extrusado a temperaturas de cilindro de 110 a
- 30 135°C e uma temperatura do bocal de 135°C e granulado através de desprendimento a frio. Essa mistura básica VCI granulada foi ulteriormente processada para folhas VCI através de extrusão de folha soprada, para o que a

instalação de extrusão de laboratório Rhecord 90 (HAAKE) foi utilizada com um extrusor de parafuso sem fim simples e bocal anelar. Após misturar 2,5 % em massa, da mistura básica de VCI com 97,5 % em massa, de um PE-LD adequado para a preparação da folha soprada, trabalhou-se a temperatura de cilindro de 165 - 190°C e a uma temperatura do bocal de 195°C, sendo que o número de rotações do parafuso sem fim era de 100 rotações/minuto. Foi preparada uma folha VCI com uma espessura de camada média de 100 µm (VCI (3)).

A folha VCI VCI (3) preparada dessa maneira com o uso de uma combinação de substâncias de acordo com a invenção, foi processada para sacos (recorte e solda da costura lateral sobreposta). Chapas dos materiais aço de carbono DC03, laminado a frio, (90 x 50 x 1) mm³ (Q-Panel, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio 44145 EUA), aço zincado de granulação fina (ZnSt) com 18 µm de camada de Zn e a liga de alumínio Al7075 em cada caso do mesmo tamanho tal como a chapa DC03, foram dispostos juntos uns aos outros dentro de quadros de afastamento do material plástico quimicamente inerte PMMA (metacrilato de polimetila) paralelamente com cerca de 1 cm de distância e essas disposições foram soldadas em cada caso separadamente para um saco pré-fabricado. Com o posicionamento das diversas chapas de teste em quadros de afastamento de material plástico, assegurou-se que os componentes de VCI puderam realizar seu efeito conforme a determinação apenas através da fase gasosa.

Como sistema de referência (R3) foi utilizada uma folha VCI usual comercialmente, que de acordo com a análise química, continha 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), ácido octanóico, ácido 3,5,5-trimetilhexanóico, junto com carbonato de cálcio e talco, na soma, aproximadamente a mesma quantidade das três primeiras substâncias mencionadas em comparação com os componentes VCI na combinação de substâncias VCI (3) de acordo com a invenção e tinha igualmente uma espessura de camada de 100 µm. Como sistema de referência (R3'), ainda foram preparadas embalagens do mesmo tipo com folha PE-LD livre de VCI, 100 µm, para abranger separadamente a parte anulada com 100 µm da ação de barreira da fo-

lha no efeito de proteção contra corrosão.

Todas as embalagens modelo fabricadas ainda foram intermediariamente armazenadas por cerca de 5 horas à temperatura ambiente, para assegurar o ajuste de uma atmosfera saturada de componentes VCI (fase estrutural !) nas embalagens preparadas com folha VCI.

Depois efetuou-se sua transferência para diversas estufas climáticas de teste do tipo VC 4033 (VÖTSCH Industrietechnik GmbH, D-72304 Balingen), que estavam ajustadas para o clima alternativo de temperatura de ar úmido de acordo com a DIN EN 60068-2-30. Para as folhas VCI (3) R3 e R3' a serem testadas, utilizaram-se respectivamente estufas de teste climático separadas, para excluir influências contrárias para as amostras expostas.

Na carga climática aplicada, um ciclo de 24 horas consiste, como se sabe, nas seguintes etapas: 6 horas 25°C e (RH) = 98 %, 3 horas de fase de aquecimento de 25 para 55°C com (RH) = 95 %, 9 horas a 55°C com (RH) = 93 % e 6 horas de fase de resfriamento de 55 para 25°C com (RH) = 98 % e 3 horas a 25°C e (RH) = 98 %.

Com essa carga alternativa de temperatura de ar úmido, de acordo com a invenção, as condições climáticas de um transporte intercontinental são bem reajustadas de forma acelerada.

As superfícies das chapas de teste com embalagem externa de folha foram inteiramente inspecionadas após cada ciclo (dentro da fase estável de 25°C) através do material de folha transparente. Tão logo foram verificados estados de corrosão visíveis em chapas de teste individuais, registrou-se o número de ciclos decorrido até lá e depois a carga climática prosseguiu por tanto tempo, até que todas as chapas de teste referiram-se a uma embalagem modelo, ou a extensão da corrosão das chapas de teste individuais não pôde mais ser avaliada por meio de inspeção visual através das paredes da folha. Após a conclusão dos testes, o material de embalagem foi removido e o estado da superfície de cada chapa de teste foi finalmente avaliado.

Resultado do teste:

Tabela 1: Resultados da solicitação alternativa de umidade do ar-

temperatura de embalagens modelo (valores médios do número de ciclos de respectivamente 3 amostras paralelas)

embalagens	número de ciclos de acordo com DIN EN 60068-2-30	estado da superfície das chapas de teste
R3'	6 9 12 18	DC03, primeiras manchas de ferrugem nas regiões das arestas; ZnSt, manchas de ferrugem branca na região da aresta; Al 7075, pequenos pontos brancos sobre áreas; interrupção da carga climática, pois estados de corrosão são mais nítidos em todas as chapas
VCI (3)	concluído após 40	todas as chapas de teste ainda livres de alterações visíveis
R3	15 18 22 28	A1 7075, pequenos pontos brancos ZnSt, manchas de ferrugem branca na região da aresta; DC03, ferrugem pontual dividida sobre as áreas; interrupção da carga climática, neste caso, outros progressos da corrosão nas chapas de teste não conseguem ser mais visualmente avaliados com segurança

Este exemplo documenta a superioridade da combinação de substâncias ativas de acordo com a invenção, como agente de embalagem de folhas VCI de alta capacidade para a proteção de metais de uso convencionais contra corrosão, enquanto o sistema de referência R3 pôde desenvolver um efeito protetor satisfatório apenas no aço, nas amostras de metal

não-ferroso, ao contrário, quase não foram evidenciadas diferenças em relação ao sistema de referência R3' livre de VCI, que consistiu em uma folha PE-LD usual com a mesma espessura de camada de 100 µm.

Exemplo 4:

- 5 9,4 % em massa, de ácido nonanóico
 10,6 % em massa, de ácido decanodióico
 11,2 % em massa, de metilparabeno
 9,4 % em massa, de 2-aminobenzamida
 5,0 % em massa, de 5,6-dimetilbenzimidazol
- 10 25,4 % em massa, de ácido silícico
 25,2 % em massa, de silicato (aditivo antibloqueio)
 3,8 % em massa, de IRGANOX® B 215 (estabilizador)
- 15 26,5 % em massa, dessa mistura foram misturados com 73,5 % em massa, de um EBA (copolímero de etileno-acrilato de butila) e da mesma maneira, como descrito no exemplo 3, novamente processados para uma mistura básica de VCI.

20 Em seguida, foram misturados destes novamente 2,5 % em massa com 97,5 % em massa, de um PE-LD adequado para a preparação da folha por sopro e, tal como já descrito no exemplo 3, processados para uma folha VCI com uma espessura de camada média de 100 µm (VCI (4)).

25 A folha VCI VCI (4) preparada dessa maneira com o uso de uma combinação de substâncias ativas de acordo com a invenção, também foi processada para sacos (recorte e solda das costuras laterais sobrepostas). Para a preparação das embalagens modelo, agora, além das chapas de teste dos materiais, o aço carbono DC03, laminado a frio, (90 x 50 x 1) mm³ (Q-Panel, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio 44145 EUA), aço zincado com granulação fina (ZnSt) com 18 µm de camada de Zn e liga de alumínio Al 7075, também foram incluídas chapas de cobre Cu-SF e novamente preparadas da mesma maneira, como descrito no exemplo 3.

30 Como sistema de referência (R4) utilizou-se, agora, uma folha VCI usual comercialmente, que é justamente recomendada para a proteção das chamadas combinações de multimetal, que também contêm materiais à

base de cobre. R4 continha, de acordo com a análise química, benzoato de ciclohexilamina, nitrito de sódio e benzotriazol, na soma, aproximadamente a mesma quantidade em comparação com os componentes VCI na combinação de substâncias VCI (4) de acordo com a invenção e do mesmo modo, tinha uma espessura de camada de 100 μm . Como sistema de referência (R4') ainda foram preparadas embalagens do mesmo tipo com folha PE-LD livre de VCI, 100 μm , para abranger outra vez a parte anulada com 100 μm da ação de barreira da folha no efeito de proteção contra corrosão.

Todas as embalagens modelo fabricadas foram outra vez intercaladas por cerca de 5 horas à temperatura ambiente, para assegurar o ajuste de uma atmosfera (fase estrutural !) saturada de componentes VCI nas embalagens preparadas com a folha VCI.

Em seguida, sua transferência foi efetuada de maneira análoga ao exemplo 3 novamente para diversas estufas de teste climático do tipo VC 4033, que também foram ajustadas para o clima alternativo de temperatura de ar úmido de acordo com a DIN EN 60068-2-30. Para as folhas VCI (4), R4 e R4' a serem testadas, utilizaram-se outra vez, em cada caso, estufas de teste climático separadas, para excluir ações contrárias para as amostras expostas.

A condução restante do ensaio correspondeu ao descrito no exemplo 3.

Resultado do teste:

Tabela 2: Resultados da solicitação alternativa de ar úmido-temperatura de embalagens modelo (valores médios do número de ciclos de respectivamente 3 amostras paralelas)

embalagens	número de ciclos de acordo com DIN EN 60068-2-30	estado da superfície das chapas de teste
R4'	6 9 12	DC03, primeiras manchas de ferrugem nas regiões das arestas; ZnSt, manchas de ferrugem branca na região da aresta;

embalagens	número de ciclos de acordo com DIN EN 60068-2-30	estado da superfície das chapas de teste
	15 18	Al 7075, pequenos pontos brancos sobre áreas; Cu-SF, película estrutural cinza escura manchada interrupção da carga climática, pois estados de corrosão são mais nítidos em todas as chapas
VCI (4)	concluído após 40	todas as chapas de teste ainda livres de alterações visíveis
R4	12 19 22 30	Cu-SF, filme estrutural cinza escuro manchado Al 7075, pequenos pontos brancos ZnSt, manchas de ferrugem branca na região da aresta; interrupção da carga climática, neste caso, apenas o DC03 ainda está livre de estados de corrosão

Do mesmo modo, este exemplo documenta a superioridade da combinação de substâncias de acordo com a invenção. Justamente as chapas de teste do material de cobre Cu-SF mostraram nas embalagens do sistema de referência R4 mesmo mais precocemente, uma película estrutural como nas embalagens do sistema de referência R4' livre de VCI com a mesma espessura da folha de 100 µm. O sistema de referência R4 pôde desenvolver um efeito protetor notável apenas no aço.

Em contrapartida, a folha VCI (4) preparada com a combinação de substâncias de acordo com a invenção, comprovou-se como sendo excelentemente adequada para a proteção contra corrosão de todos os materiais

expostos. As mais diferentes chapas de teste, também após uma carga climática comparativamente elevada de 40 ciclos, ainda não apresentavam estados de corrosão. Dessa maneira, essa folha VCI (4) é justamente predestinada para a aplicação como agente de proteção contra corrosão de alta capacidade nas chamadas combinações de multimetal, consistindo em aços usuais, materiais à base de alumínio, zinco e cobre.

REIVINDICAÇÕES

1. Combinação de substâncias inibidora de corrosão, capaz de evaporação ou sublimação, que contém:

5 C₁₀,
(1) pelo menos um ácido monocarboxílico alifático com C₆ até

(2) pelo menos um ácido dicarboxílico alifático com C₆ até C₁₀,

(3) uma amida aromática primária e

(4) um éster alifático do ácido hidroxibenzoico.

10 2. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com a reivindicação 1, a qual contém, além disso, ainda (5) um benzimidazol.

3. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com a reivindicação 2, em que o benzimidazol é um benzimidazol substituído no anel benzeno.

15 4. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, em que o ácido hidroxibenzoico é ácido 4-hidroxibenzoico.

20 5. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações 2-4, na qual estão contidos 1 a 60 % do componente (1), 1 a 40 % do componente (2), 0,5 a 20 % do componente (3), 0,5 a 20 % do componente (4) e 0,5 a 20 % do componente (5).

25 6. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações precedentes, na qual ≤ 98 % de todos os componentes são capazes de evaporação ou sublimação na faixa de temperatura de até 80°C com umidades relativas do ar (RH).

30 7. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações precedentes, na qual o ácido monocarboxílico alifático com C₆ até C₁₀ é selecionado de ácido hexanóico (ácido caprônico), ácido 2,4-hexadienóico (ácido sórbico), ácido heptanóico (ácido enântico), ácido octanóico (ácido caprílico), ácido 2-etil-hexanóico, ácido nonanóico (ácido pelargônico), ácido isononanóico, ácido decanóico (ácido cáprico) ou de uma combinação destes.

8. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações precedentes, na qual o ácido dicarboxílico alifático é selecionado do ácido hexanodióico (ácido adípico), ácido heptadióico (ácido pimélico), ácido nonanodióico (ácido azelaico), ácido decanodióico (ácido sebácico) ou de uma combinação destes.

9. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações 1-8, na qual o éster alifático do éster 4-hidroxibenzóico é selecionado do metil-4-hidróxibenzoato (metilparabeno), etil-4-hidroxibenzoato (etilparabeno) ou de uma combinação destes.

10. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações precedentes, na qual a amida aromática é selecionada de benzamida, 2-aminobenzamida, 4-aminobenzamida, benzenoaminoamida (N-benziluréia), amida de ácido piridin-3-carboxílico (amida de ácido nicotínico) ou de uma combinação destes.

15. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações 2-10 precedentes, na qual o benzimidazol é selecionado de 5,6-dimetilbenzimidazol ou de uma combinação deste com um outro benzimidazol substituído no anel benzeno.

20. Combinação de substâncias inibidora de corrosão de acordo com uma das reivindicações precedentes, que contém adicionalmente ainda outras substâncias individuais eficazes como inibidores de corrosão em fase de vapor ou em mistura dos mesmos.

25. Processo para a produção de uma combinação de substâncias inibidora de corrosão capaz de evaporação ou sublimação, na qual (1) um ou mais ácidos carboxílicos alifáticos com C_6 até C_{10} , (2) um ou mais ácidos dicarboxílicos alifáticos com C_6 até C_{10} , (3) uma amida aromática primária ou mais, (4) um éster alifático do ácido hidroxibenzóico e opcionalmente (5) um benzimidazol, são misturados uns com os outros.

30. Processo de acordo com a reivindicação 13, no qual 1 a 60 % do componente (1), 1 a 40 % do componente (2), 0,5 a 20 % do componente (3), 0,5 a 20 % do componente (4) e 0,5 a 20 % do componente (5) são misturados.

15. Uso de uma combinação de substâncias inibidora de corrosão como definida em uma das reivindicações 1 a 12, como inibidor de corrosão em fase de vapor (VPCI, VCI) na forma de misturas finamente pulverizadas na embalagem, armazenamento ou no transporte de materiais metálicos.

16. Uso de uma combinação de substâncias inibidora de corrosão como definida em uma das reivindicações 1 a 12 para a incorporação em materiais de revestimento.

17. Uso de uma combinação de substâncias inibidora de corrosão como definida em uma das reivindicações 1 a 12, na forma de misturas com materiais polímeros, por exemplo, poliolefinas ou poliésteres.

18. Uso de uma combinação de substâncias inibidora de corrosão como definida em uma das reivindicações 1 a 12, para a proteção de metais de uso convencionais contra corrosão, tais como ferro, cromo, níquel, estanho, zinco, alumínio, cobre, magnésio e suas ligas.

RESUMO

Patente de Invenção: "INIBIDORES DE CORROSÃO EM FASES DE VA-
POR E PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO".

A presente invenção refere-se a combinações de substâncias
5 como inibidores de corrosão em fase de vapor para a proteção de metais de
uso convencional, inclusive ferro, cromo, níquel, estanho, zinco, alumínio,
cobre, magnésio e suas ligas contra a corrosão em climas de ar úmido. Es-
sas combinações de substâncias compreendem (1) pelo menos um ácido
monocarboxílico alifático com um comprimento de cadeia de C₆ até C₁₀, (2)
10 pelo menos um ácido dicarboxílico alifático com C₆ até C₁₀ e (3) uma amida
aromática primária. Preferivelmente, elas contêm, além disso, (4) um éster
alifático do ácido hidroxibenzóico, especialmente do ácido 4-hidroxibenzóico
e/ou (5) um benzimidazol, especialmente um benzimidazol substituído no
anel benzeno.