



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009110248/02, 30.05.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.05.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.08.2006 DE 102006039633.2

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2010 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 27.06.2012 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 0071626 A1, 30.11.2000. DE 19636077
A1, 12.03.1998. RU 2178431 C2, 20.06.2002. RU
2151157 C1, 20.06.2000.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.03.2009(86) Заявка РСТ:
EP 2007/055214 (30.05.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/022819 (28.02.2008)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

ДЕ ЦЕЕУВ Ард (DE),
РОТ Марсель (DE),
ЗАНДЕР Йорг (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ХЕНКЕЛЬ АГ УНД КО. КГаА (DE)

(54) НЕ СОДЕРЖАЩЕЕ ХРОМ ТЕРМИЧЕСКИ ОТВЕРЖДАЕМОЕ
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЕ СРЕДСТВО

(57) Реферат:

Изобретение относится к области защиты от коррозии стальных поверхностей, покрытых цинком или цинковым сплавом, алюминием или алюминиевым сплавом, а также поверхностей цинка или цинкового сплава, алюминия или алюминиевого сплава. Средство с pH от 1 до 3 предназначено для нанесения первичного покрытия на металлические субстраты и содержит воду, а также а) ионы фторкомплексов титана и/или циркония, б) по меньшей мере один коррозионнозащитный пигмент, с) по меньшей мере один

водорастворимый или вододиспергируемый в указанном диапазоне pH полимер, который обладает pH 1-3 в водном растворе концентрацией 50 мас.%, при этом с) содержит i) звенья по меньшей мере двух разных этиленненасыщенных мономеров, выбранных из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, сложные эфиры акриловой кислоты и сложные эфиры метакриловой кислоты, причем по меньшей мере один мономер выбран из группы, включающей сложные эфиры акриловой кислоты и сложные эфиры

метакриловой кислоты, и ii) от 0,5 до 4,0 мол.% мономерных звеньев с группами фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты. Способ нанесения покрытия на металлическую полосу включает нанесение указанного средства такой толщины, чтобы в результате его отверждения, осуществляемого путем

нагревания металлической полосы до температуры не выше 150°C в течение не более 60 секунд, образовалось покрытие толщиной от 0,5 до 10,0 мкм. Технический результат: повышение показателей антикоррозионной защиты и адгезии покрытия к органическим лакам. 2 н. и 15 з.п. ф-лы.

RU 2 4 5 4 4 4 6 6 C 2

RU 2 4 5 4 4 4 6 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C23C 22/34 (2006.01)*C23C 22/36* (2006.01)*C09D 5/08* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009110248/02, 30.05.2007**(24) Effective date for property rights:
30.05.2007

Priority:

(30) Convention priority:
24.08.2006 DE 102006039633.2(43) Application published: **27.09.2010 Bull. 27**(45) Date of publication: **27.06.2012 Bull. 18**(85) Commencement of national phase: **24.03.2009**(86) PCT application:
EP 2007/055214 (30.05.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/022819 (28.02.2008)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**DE TsEEUV Ard (DE),
ROT Marsel' (DE),
ZANDER Jorg (DE)**

(73) Proprietor(s):

KhENKEL' AG UND KO. KGaA (DE)**(54) THERMALLY CURED CORROSION-RESISTANT AGENT NOT CONTAINING CHROME**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: agent with pH of 1 to 3 is intended to be applied as primary coating on metal substrates and contains water, as well as a) ions of fluorine complexes of titanium and/or zirconium, b) at least one corrosion-protective pigment, c) at least one water-soluble or water-dispersed polymer in the above pH range, which has pH 1-3 in water solution with concentration of 50 wt %. At that, c) includes i) links at least of two different ethylenically unsaturated monomers chosen from the group including acrylic acid, methacrylic acid, composite esters of acrylic acid and composite esters of methacrylic acid; at that, at least one monomer is

chosen from the group including composite esters of acrylic acid and composite esters of methacrylic acid, and ii) 0.5 to 4.0 mol % of monomeric links with groups of phosphoric acid or ester of phosphoric acid. Application method of coating on metal strip involves application of the above agent of such thickness so that a coating with thickness of 0.5 to 10.0 mcm is formed as a result of its curing performed by heating of metal strip to the temperature of not more than 150°C during not more than 60 seconds.

EFFECT: improving properties of corrosion-resistant protection and adhesion of coating to organic varnishes.

17 cl

Настоящее изобретение относится к не содержащему хром органическому/неорганическому противокоррозионному средству и способу защиты от коррозии, используемому для обработки покрытых цинком, цинковыми сплавами, алюминием или алюминиевыми сплавами поверхностей стали, а также поверхностей цинка, цинковых сплавов, алюминия или алюминиевых сплавов. Подобное противокоррозионное средство прежде всего пригодно для реализуемой на установках для обработки полосового металла поверхностной обработки указанных субстратов, которые находят применение в домашнем хозяйстве и архитектуре, а также в автомобильной промышленности.

Из международной заявки WO 99/29927 известно не содержащее хром водное противокоррозионное средство, предназначенное для обработки поверхностей оцинкованной или покрытой цинковым сплавом стали, а также алюминия. В качестве основных компонентов предлагаемое противокоррозионное средство содержит гексафторанионы титана и/или циркония, ионы ванадия, ионы кобальта, фосфорную кислоту, а также предпочтительно дополнительное органическое пленкообразующее вещество прежде всего на полиакрилатной основе. Средство прежде всего пригодно для антикоррозионной обработки металлических полос.

Из немецкого патента DE 19923048 (международной заявки WO 00/71629) известно не содержащее хром противокоррозионное средство, которое содержит воду, а также

- а) от 0,5 до 100 г/л гексафторанионов титана(IV), кремния(IV) и/или циркония(IV),
- б) от 0 до 100 г/л фосфорной кислоты,

с) от 0 до 100 г/л одного или нескольких соединений кобальта, никеля, ванадия, железа, марганца, молибдена или вольфрама,

д) от 0,5 до 30 мас.% (в расчете на активное вещество) по меньшей мере одного водорастворимого или вододиспергируемого пленкообразующего органического полимера или сополимера,

е) от 0,1 до 10 мас.% фосфорорганической кислоты,

ф) при необходимости дополнительные вспомогательные вещества и добавки.

Другим объектом цитируемой публикации является способ противокоррозионной обработки стали, при необходимости снабженной металлическим покрытием из цинка, алюминия, меди, никеля или подобных металлов, или из алюминия или его сплавов, который включает следующие основные технологические операции:

а) реализацию контакта поверхности субстрата с противокоррозионным средством указанного выше типа при температуре от 10 до 50°C, предпочтительно от 15 до 35°C, длительность которого составляет от 0,5 до 60 секунд, причем температуру

соответствующей обработки можно регулировать подводом тепла от подвергаемой обработке заготовки или используемого для обработки раствора,

б) при необходимости выполняемое удаление находящегося на поверхности заготовки избытка противокоррозионного средства и

с) нагревание в течение промежутка времени от 1 до 120 секунд путем соответствующего подвода тепла, в результате которого должна быть достигнута пиковая температура металла от 50 до 150°C, обеспечивающее одновременное сшивание полимерной пленки и ее фиксацию на металлической поверхности.

Задачей настоящего изобретения явилось усовершенствование уровня техники.

Первым объектом изобретения является не содержащее хром отверждаемое противокоррозионное средство с показателем pH в диапазоне от 1 до 3, которое предназначено для нанесения первичного покрытия на металлические субстраты и содержит воду, а также

а) ионы фторкомплексов титана и/или циркония,
б) по меньшей мере один коррозионнозащитный пигмент,
в) по меньшей мере один водорастворимый или вододиспергируемый в указанном диапазоне рН органический полимер, который как таковой обладает показателем рН в водном растворе концентрацией 50 мас.%, находящимся в диапазоне от 1 до 3.

В соответствии с настоящим изобретением понятие "первичное покрытие" означает, что поверхность металлического субстрата до реализации контакта с предлагаемым в изобретении противокоррозионным средством не подвергалась какой-либо иной антикоррозионной обработке. Таким образом, предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство подлежит нанесению на вновь созданную или свежеччищенную металлическую поверхность. Подобная реализуемая согласно изобретению обработка металлического субстрата представляет собой первичное, соответственно единственное мероприятие по его защите от коррозии. При этом допустимым является нанесение поверх покрытия из предлагаемого в изобретении противокоррозионного средства дополнительных декоративных и/или антикоррозионных покрытий, например, обычных лаков, наносимых обычными методами окунания, распыления или порошковым методом.

Используемыми согласно изобретению ионами фторкомплексов титана и/или циркония предпочтительно являются ионы гексафторкомплексов. Подобные ионы можно вводить в противокоррозионное средство в виде свободных кислот или растворимых в нем солей. Для установления показателя рН в кислом диапазоне благоприятным является введение ионов фторкомплексов в виде гексафторкислот. Используемые в предлагаемом в изобретении средстве ионы фторкомплексов могут содержать также менее шести атомов фтора. Подобный вариант можно реализовать, например, благодаря использованию помимо ионов гексафторкомплексов других содержащих ионы титана и/или циркония соединений или солей, способных образовывать фторкомплексы. Для этой цели пригодны, например, оксикарбонаты или гидроксикарбонаты. С другой стороны, в противокоррозионное средство можно вводить избыточное количество свободных ионов фторидов, например, в виде фтористоводородной кислоты, сверх имеющихся ионов гексафторкомплексов.

Пригодным коррозионнозащитным пигментом в) предпочтительно является органическое или неорганическое соединение в виде частиц, которое благодаря сдерживанию диффузии (барьерному эффекту) препятствует диффузии воды и/или других коррозионных агентов через покрытие или может выделять обладающие противокоррозионным действием молекулы или ионы. Согласно изобретению в качестве коррозионнозащитного пигмента предпочтительно используют соединение, обладающее свойствами катионита. Особенно предпочтительным является соединение, которое содержит катионы двух или более валентных металлов, способных к замене на ионы щелочных металлов. Предпочтительно используемыми способными к замене катионами являются ионы кальция, церия, цинка, стронция, лантана, иттрия, алюминия или магния. Предпочтительными прежде всего являются коррозионнозащитные пигменты на основе силикатов со слоистой или пространственно сшитой структурой, которые содержат указанные выше способные к замене катионы. Так, например, коррозионнозащитным пигментом может являться синтетическая аморфная кремниевая кислота, по меньшей мере частично находящаяся в виде соответствующей соли, содержащей способные к замене ионы кальция. Средний размер частиц коррозионнозащитного пигмента (показатель D50, определяемый, например, методом светорассеяния) должен находиться в интервале от 0,5 до 10 мкм,

прежде всего от 1 до 4 мкм, что позволяет обеспечить его соответствие указанным ниже целевым значениям толщины покрытия из отвержденного противокоррозионного средства.

5 Особенность выбираемого в качестве компонента с) органического полимера состоит в том, что его водный раствор концентрацией около 50 мас.% характеризуется показателем pH, находящимся в диапазоне от 1 до 3, предпочтительно от 1,5 до 2,5, прежде всего от 1,8 до 2,2. Для этого необходимо, чтобы полимер содержал группы, придающие его водному раствору кислую реакцию, благодаря которым он обладает
10 находящимся в указанном диапазоне показателем pH без необходимости регулирования последнего путем добавления другой кислоты. Ниже следует более подробно рассмотреть указанное требование к используемому в качестве компонента с) полимеру.

15 Присутствие компонента с) придает противокоррозионному средству способность к отверждению, то есть обеспечивает возможность его упрочнения на металлической поверхности. Подобное упрочнение чисто физически может происходить вследствие испарения воды и/или растворителя и может быть названо пленкообразованием. Однако отверждение предпочтительно по меньшей мере частично основано на
20 протекании химической реакции (сшивании), сопровождаемой увеличением молекулярной массы полимера с). Примером подобных реакций может служить полимеризация, протекающая, например, по углерод-углеродным двойным связям, или поликонденсация. Подобные реакции можно инициировать термическими методами или путем воздействия энергетического излучения (например, электронных
25 лучей, гамма-излучения, ультрафиолетового или видимого света). В соответствии с настоящим изобретением предпочтительным является использование в качестве компонента с) полимера, отверждаемого термическим методом и/или путем испарения воды и/или растворителя. Подвод тепла можно осуществлять посредством
30 теплоносителя (например, такого как предварительно нагретый субстрат или горячий воздух) или инфракрасного излучения.

Предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство предпочтительно содержит дополнительный компонент а), в качестве которого используют ионы фосфата. Ионы фосфата можно вводить в средство в виде фосфорной кислоты и/или в
35 виде солей фосфорной кислоты. При использовании фосфорной кислоты для установления показателя pH противокоррозионного средства в необходимом диапазоне может потребоваться добавление обладающих основным характером веществ. В качестве последних можно использовать оксиды или карбонаты указанных
40 ниже металлов (в случае желательного присутствия ионов этих металлов в предлагаемом в изобретении средстве). Независимо от того, в какой форме вводят ионы фосфата, в предлагаемом в изобретении средстве в зависимости от его показателя pH устанавливается соответствующее равновесие между разными видами протолизированных ионов фосфата. При приведенном ниже качественном
45 рассмотрении ради простоты принимается, что ионы фосфата присутствуют в предпочтительном составе противокоррозионного средства в виде фосфорной кислоты.

Кроме того, предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство в качестве
50 дополнительного компонента е) может содержать ионы марганца и/или магния. При этом предпочтительными являются ионы марганца. В подобном случае помимо ионов марганца предлагаемое в изобретении средство дополнительно может содержать ионы магния, что является даже предпочтительным. Ионы указанных металлов

вводят в противокоррозионное средство предпочтительно в виде фосфатов, чтобы их оксиды, гидроксиды или карбонаты взаимодействовали с фосфорной кислотой. Таким образом, эти оксиды, гидроксиды или карбонаты могут служить обладающим основным характером компонентом, используемым для установления показателя pH в присутствии фосфорной кислоты в требуемом диапазоне.

Кроме того, предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство предпочтительно содержит в качестве дополнительного компонента f) по меньшей мере одно способное к образованию хелатных комплексов органическое соединение.

Органическими соединениями (молекулами, соответственно ионами), способными к образованию хелатных комплексов, являются, например, аминокалкиленфосфоновые кислоты, прежде всего аминометилфосфоновые кислоты, фосфонокарбоновые кислоты, геминальные дифосфоновые кислоты и эфиры фосфорной кислоты, а также соответствующие соли. Примерами подобных соединений являются фосфобутантикарбоновая кислота, аминотрис(метилфосфоновая кислота), диэтилентриаминпента(метилфосфоновая кислота), (2-гидрокси-этил)аминобис(метилфосфоновая кислота), этилендиаминтетракис(метилфосфоновая кислота), гексаметилендиаминтетракис(метилфосфоновая кислота), (2-этилгексил)аминобис(метилфосфоновая кислота), n-октиламинобис(метилфосфоновая кислота), циклогексан-1,2-диаминтетракис(метилфосфоновая кислота), пентаэтиленгексаминооктакис(метилфосфоновая кислота) и N,N-бис(3-аминопропил)аминогексакис(метилфосфоновая кислота).

Другими конкретными примерами подобных соединений являются:

1-гидрокси-1-фенилметан-1,1-дифосфоновая кислота, п-гидроксифенил-1-аминометан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-гидроксифенилметан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-амино-1-фенилметан-1,1-дифосфоновая кислота, 4-аминофенил-1-гидроксиметан-1,1-дифосфоновая кислота, п-аминофенил-1-аминометан-1,1-дифосфоновая кислота, п-хлорфенилметан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-хлор-1-фенилметан-1,1-дифосфоновая кислота, п-хлорфенил-1-гидроксиметан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-хлорфенилметан-1,1-дифосфоновая кислота, п-хлорфенил-1-хлорметандифосфоновая кислота, 4-хлорфенил-1-хлорметандифосфоновая кислота, п-гидроксифениламинометилдифосфоновая кислота, 3,4-диметилфенил-1-хлорметандифосфоновая кислота, 3,4-диметилфенил-1-гидроксиметандифосфоновая кислота, 3,4-диметилфениламинометандифосфоновая кислота, 3,4-диметилфенил-1-хлорметан-1,1-дифосфоновая кислота, 4-диметиламинофенил-1-гидроксиметандифосфоновая кислота, 4-(N-бензил-N,N-диметиламино)фенил-1-гидроксиметандифосфоновая кислота, 4-триметиламинофенил-1-гидроксиметандифосфоновая кислота, 3,4,5-триметоксифенил-1-аминометан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-бис(N-гидроксиметил)амино-1-фенилметан-1,1-дифосфоновая кислота, 3,5-дихлор-4-гидроксифенилгидроксиметандифосфоновая кислота, 3,5-дибром-4-гидроксифениламинометандифосфоновая кислота, 1-амино-1-циклогексилметан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-гидрокси-1-циклогексилметан-1,1-дифосфоновая кислота, [4-(аминометил)-циклогексил]-1-гидроксиметан-1,1-дифосфоновая кислота, N-(гидроксиметил)-1-аминоэтан-1,1-дифосфоновая кислота, 1,3-диаминопропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-диметиламино-1-аминопропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-монометиламино-1-аминопропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-(N-додециламино)-1-аминопропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-(N-додецилметиламино)-1-аминопропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-(N-

диметилдодециламино)-1-аминопропан-1,1-дифосфоновая кислота, 2-амино-2-метил-1-
 гидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-амино-1-гидрокси-3-фенилпропан-1,1-
 дифосфоновая кислота, 3-амино-3-фенил-1-гидроксипропан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 3-диэтиламино-1-гидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-N,N-
 5 диметиламино-1-гидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-N-
 бис(гидроксиэтил)амино-1-гидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-(N-
 додециламино)-1-гидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, 1,3-дигидрокси-3-
 фенилпропан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-диметиламино-1-гидроксипропан-1,1-
 10 дифосфоновая кислота, 1,3-дигидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-
 гидрокси-3-диэтиламинопропан-1,1-дифосфоновая кислота, 1,3-дигидрокси-3-
 фенилпропан-1,1-дифосфоновая кислота, 1,3-диаминобутан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 1-гидрокси-3-аминобутан-1,1-дифосфоновая кислота, 3-моноэтиламино-1-
 15 аминобутан-1,1-дифосфоновая кислота, 4-амино-1-гидроксибутан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 4-N,N-диметиламино-1-гидроксибутан-1,1-дифосфоновая кислота, 6-амино-1-
 гидроксигексан-1,1-дифосфоновая кислота, 1,6-дигидроксигексан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 1,11-дигидроксиундекан-1,1-дифосфоновая кислота, 11-амино-1-
 гидроксидекакан-1,1-дифосфоновая кислота, 1,2-
 20 диаминоциклогексантакетраакис(метилефосфоновая кислота),
 глюкаминбис(метилефосфоновая кислота), 1-уреидоэтан-1,1-дифосфоновая кислота,
 пиримидил-2-аминометандифосфоновая кислота, пиридил-2-
 аминометилефосфоновая кислота, N,N'-диметилуреидометандифосфоновая
 кислота, N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триметилефосфоновая кислота,
 25 аминоексусная кислота-N,N-диметилефосфоновая кислота, 1,2-
 диаминопропантетраакис(метилефосфоновая кислота), 2-гидроксипропан-1,3-
 диаминтетраакис(метилефосфоновая кислота), 5-гидрокси-3-окса-1-
 аминопентанбис(метилефосфоновая кислота), иминобис(метилефосфоновая
 30 кислота), γ,γ'-дифосфоно-N-метилбутиролактам, амидинометилефосфоновая
 кислота, формиламинометандифосфоновая кислота, 2-иминопиперидон-6,6-
 дифосфоновая кислота, 2-иминопирролидон-5,5-дифосфоновая кислота, N,N'-
 диметилиминопирролидон-5,5-дифосфоновая кислота, 1-метил-2-пирролидон-5,5-
 дифосфоновая кислота, аминодиуксусная кислота-N-метилфосфоновая кислота, 1,3-
 35 дигидрокси-2-метилпропан-N,N-диметилефосфоновая кислота, 1,2-
 дигидроксипропан-3-аминобис(метилефосфоновая кислота), 2-гидроксипропан-1,3-
 диаминтетраакис(метилефосфоновая кислота), 3,6-диокса-1,8-
 диаминооктантетраакис(метилефосфоновая кислота), 1,5-
 40 диаминопентантетраакис(метилефосфоновая кислота),
 метиламинодиметилефосфоновая кислота, N-гексиламинодиметилефосфоновая
 кислота, дециламинодиметилефосфоновая кислота, 3-
 пиколиламинодиметилефосфоновая кислота, метандифосфоновая кислота,
 дихлорметандифосфоновая кислота, тетраизопропиловый эфир
 45 дихлорметандифосфоновой кислоты, 1,1-дифосфонэтан-2-карбоновая кислота,
 этан-1,1-дифосфоновая кислота, этан-1,1,2-трифосфоновая кислота, 1,2-
 дифосфонэтан-1,2-дикарбоновая кислота, этан-1,1,2,2-тетрафосфоновая кислота, 1-
 фосфоноэтан-1,2,2-трикарбоновая кислота, фосфоноуксусная кислота, α-хлор-α-
 50 фосфоноуксусная кислота, 1-фосфонопропан-2,3-дикарбоновая кислота, 1-
 фосфонопропан-1,2,3-трикарбоновая кислота, пропан-1,1,3,3-тетрафосфоновая
 кислота, аминометандифосфоновая кислота, диметиламинометандифосфоновая
 кислота, N-дециламинометан-1,1-дифосфоновая кислота, N-

дециламинометандифосфоновая кислота, N,N-диметиламинометандифосфоновая
 кислота, диметиламинометандифосфоновая кислота, 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 1-амино-2-хлорэтан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-амино-2-фенилэтан-1,1-
 дифосфоновая кислота, 1-монометиламиноэтан-1,1-дифосфоновая кислота, N-
 моногидроксиметиламиноэтан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-аминопропан-1,1-
 дифосфоновая кислота, 1-аминопропан-1,1,3-трифосфоновая кислота, 1-
 аминобутан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-аминогексан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-
 аминодекан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-аминогексадекан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 1-гидрокси-3,6,9-триоксадекан-1,1-дифосфоновая кислота,
 кокосалкиламинобис(метиленфосфоновая кислота), 4-этил-4-метил-3-оксо-1-
 аминогексан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-гидрокси-3-оксо-4-этил-4-метилгексан-1,1-
 дифосфоновая кислота, 1-амино-4-этил-4-метил-3-оксогексан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 4-этил-4-метил-3-оксогекс-1-ен-1,1-дифосфоновая кислота, 1-амино-3-оксо-4,4-
 диметилгептан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-гидрокси-3-оксо-4,4-диметилгептан-1,1-
 дифосфоновая кислота, 4,4-диметил-3-оксогекс-1-ен-1,1-дифосфоновая кислота, 1-
 амино-3-оксо-4,4-диметилдекан-1,1-дифосфоновая кислота, N-
 этиламино(фенилметандифосфоновая кислота), 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 2-[бензимидазолил-(2.2)]этандифосфоновая кислота, N-карбоксиметан-1-
 аминоэтан-1,1-дифосфоновая кислота, 1,5-диаминопентан-1,1,5,5-тетрафосфоновая
 кислота, α -октадецилфосфоноянтарная кислота, β -трифторметил- α -фосфономасляная
 кислота, 1-децилпирролидон-2,2-дифосфоновая кислота, пирролидон-5,5-
 дифосфоновая кислота, 2,2-дифосфоно-N-децилпирролидон, γ,γ -дифосфоно-N-
 метилбутиролактам, 1,4-тиазиндиоксид-N-метандифосфоновая кислота, п-(1,4-
 тиазиндиоксид)-N-фениленгидроксиметандифосфоновая кислота, α -(1,4-
 тиазиндиоксид)-N-этан- α,α -дифосфоновая кислота, 3-(1,4-тиазиндиоксид)-N-1-
 гидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, 6-(1,4-тиазиндиоксид)-N-1-
 гидроксигексан-1,1-дифосфоновая кислота, 11-(1,4-тиазиндиоксид)-N-1-
 гидроксидекан-1,1-дифосфоновая кислота, азициклопентан-2,2-дифосфоновая
 кислота, N-метилазациклопентан-2,2-дифосфоновая кислота, N-
 децилазациклопентан-2,2-дифосфоновая кислота, N-тетрадецилазациклопентан-2,2-
 дифосфоновая кислота, азициклогексан-2,2-дифосфоновая кислота, 1-(4,5-дигидро-3H-
 пиррол-2-ил)пирролидинилиден-2,2-дифосфоновая кислота,
 гидроксиметандифосфоновая кислота, 1-оксаэтан-1,2-дифосфоновая кислота, 1-
 гидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, 1-гидроксипропан-1,1-дифосфоновая
 кислота, 1-гидроксипентан-1,1-дифосфоновая кислота и 1-гидроксиоктан-1,1-
 дифосфоновая кислота.

Кроме того, противокоррозионное средство предпочтительно содержит ионы
 молибдата и/или вольфрамата в качестве дополнительного компонента g). Речь при
 этом идет о предпочтительном использовании указанных ионов в виде солей аммония
 или солей щелочных металлов.

Наряду с этим противокоррозионное средство предпочтительно содержит в
 качестве дополнительного компонента h) по меньшей мере один катион, выбранный
 из группы, включающей ионы цинка, кобальта, никеля, ванадия и железа. Речь при
 этом идет об ионах, растворенных в средствах для защиты от коррозии, а не об ионах,
 содержащихся в коррозионнозащитном пигменте b) в качестве способных к обмену
 катионов. Подобные катионы аналогично указанным выше ионам марганца и/или
 магния вводят в средство также предпочтительно в виде фосфатов. В свою очередь,
 это способствует также взаимодействию их оксидов, гидроксидов или карбонатов с

фосфорной кислотой. Прежде всего противокоррозионное средство предпочтительно содержит в качестве компонента h) ионы цинка.

Кроме того, противокоррозионное средство предпочтительно содержит в качестве дополнительного компонента i) по меньшей мере одно восстанавливающее средство, выбранное из группы, включающей ионы железа(II), гидроксилламин, соли гидроксилламмония и отщепляющие гидроксилламин соединения. Дополнительный компонент i) прежде всего используют в том случае, если противокоррозионное средство содержит ионы марганца(II).

Предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство содержит по меньшей мере компоненты a), b) и c). Каждый из остальных при необходимости используемых компонентов d)-i) служит для оптимизации той или иной характеристики общего комплекса свойств предлагаемого в изобретении средства. В особенно предпочтительном варианте средство содержит по меньшей мере один, предпочтительно по меньшей мере два и прежде всего по меньшей мере три при необходимости используемых компонента d)-i). Так, например, в особенно предпочтительном варианте средство содержит как ионы фосфата, так и ионы марганца и/или магния. Кроме того, в предпочтительном варианте средство одновременно содержит ионы фосфата и по меньшей мере одно органическое соединение, способное образовывать хелатные комплексы. В другом предпочтительном варианте противокоррозионное средство содержит ионы марганца и/или магния и дополнительно по меньшей мере один катион, выбранный из группы, включающей ионы цинка, кобальта, никеля, ванадия и железа. В случае если в состав средства входят ионы марганца(II), оно предпочтительно дополнительно содержит восстанавливающее средство i).

В другом предпочтительном варианте противокоррозионное средство содержит по меньшей мере один из компонентов d), e), f) и h) совместно с ионами молибдата и/или вольфрама.

Особенно предпочтительное противокоррозионное средство содержит по меньшей мере один из компонентов d), e), f), g) и h).

В простом случае органический полимер c) содержит звенья способных к радикальной полимеризации этиленненасыщенных мономеров.

Примерами пригодных этиленненасыщенных мономеров являются винил-ароматические мономеры, такие как стирол и α -метилстирол, и сложные эфиры, образованные α,β -моноэтиленненасыщенными монокарбоновыми и дикарбоновыми кислотами предпочтительно с 3-6 атомами углерода, прежде всего такими как акриловая кислота, метакриловая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота и итаконовая кислота, с алканами в общем случае с 1-12 атомами углерода, предпочтительно с 1-8 атомами углерода, прежде всего такие как метиловый, этиловый, н-бутиловый, изобутиловый, пентиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый, дециловый или 2-этилгексиловый эфир акриловой или метакриловой кислоты, а также диметиловый или ди-н-бутиловый эфир фумаровой или малеиновой кислоты.

Кроме того, можно использовать мономеры с несколькими этилен-ненасыщенными двойными связями. Примерами подобных мономеров являются алкиленгликольдиакрилаты и алкиленгликольдиметакрилаты, такие как этиленгликольдиакрилат, 1,2-пропиленгликольдиакрилат, 1,3-пропиленгликольдиакрилат, 1,3-бутиленгликольдиакрилат, 1,4-бутиленгликольдиакрилаты и этиленгликольдиметакрилат, 1,2-пропиленгликоль-

диметакрилат, 1,3-пропиленгликольдиметакрилат, 1,3-бутиленгликольдиметакрилат, 1,4-бутиленгликольдиметакрилат, а также дивинилбензол, винилметакрилат, винилакрилат, аллилметакрилат, аллилакрилат, диаллилмалеат, диаллилфумарат, метиленбисакриламид, циклопентадиенилакрилат, триаллилцианурат или

Органический полимер с) предпочтительно содержит звенья по меньшей мере одного мономера, выбранного из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, сложные эфиры акриловой кислоты и сложные эфиры метакриловой кислоты, а также функциональные группы по меньшей мере одного из следующих типов: эпоксидные группы, силановые группы, гидроксильные группы, карбоксильные группы, группы фосфорной кислоты и группы эфира фосфорной кислоты.

В особенно предпочтительном варианте органический полимер с) предпочтительно содержит звенья по меньшей мере двух мономеров, выбранных из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, сложные эфиры акриловой кислоты и сложные эфиры метакриловой кислоты, причем по меньшей мере один мономер выбран из группы, включающей сложные эфиры акриловой кислоты и сложные эфиры метакриловой кислоты, и причем функциональные группы относятся по меньшей мере к одному из следующих типов: эпоксидные группы, силановые группы, гидроксильные группы, карбоксильные группы, группы фосфорной кислоты и группы эфира фосфорной кислоты.

При этом предпочтительными являются полимеры, содержащие группы фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты. Предпочтительное количество содержащих группы фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты мономерных звеньев в подобном полимере составляет от 0,5 до 4 мол.%, предпочтительно от 1 до 2 мол.%. Помимо групп фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты подобный полимер предпочтительно содержит по меньшей мере одну другую функциональную группу, выбранную из группы, включающей эпоксидные группы, силановые группы, карбоксильные группы и гидроксильные группы. При этом содержание гидроксильных групп в 1 кг полимера может составлять от 0,5 до 3,5 г. Особенно предпочтительный полимер содержит группы фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты, карбоксильные группы и гидроксильные группы.

Кроме того, предпочтительным является присутствие в полимере помимо гидроксильных групп, карбоксильных групп и групп фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты групп амида карбоновой кислоты, к атому азота которых присоединен по меньшей мере один гидроксильный остаток, предпочтительно по меньшей мере один гидроксиметильный остаток. Предпочтительными прежде всего являются полимеры, которые содержат группы фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты, а также дополнительно гидроксильные группы, карбоксильные группы и указанные группы амида карбоновой кислоты.

Примерами указанных выше мономеров являются сложные гидроксильные эфиры метакриловой или акриловой кислоты с 1-8 атомами углерода в алкиле, такие как н-гидроксиэтилакрилат, н-гидроксиэтилметакрилат, н-гидроксипропилакрилат, н-гидроксипропилметакрилат, н-гидроксибутилакрилат и н-гидроксибутилметакрилат, а также N-метил-акриламид, глицидилметакрилат и эфиры на основе фосфорной кислоты и гидроксидов акрилатов и гидроксидов метакрилатов.

Органические соединения f), способные образовывать хелатные комплексы, рекомендуется добавлять главным образом в случае отсутствия в полимере с)

силановых групп.

Помимо указанного выше незаменимого полимера с) предлагаемые в изобретении противокоррозионные средства дополнительно могут содержать другие полимеры, включаемые в средства прежде всего с целью повышения их совместимости со специальными покровными лаками. Примерами дополнительных полимеров являются полимеры, содержащие гидроксильные группы, а также полимеры типа полиуретанов, сложных полиэфиров и эпоксидов. Количество подобных дополнительных полимеров в пересчете на общее содержание полимеров в противокоррозионном средстве может составлять, например, от 1 до 20 мас.%.
 10

Противокоррозионное средство дополнительно может содержать диспергирующие добавки, например, подобные добавкам, используемым при изготовлении лаков для растирания пигментных паст.

Готовое для применения противокоррозионное средство предпочтительно содержит следующие компоненты в пересчете на общее противокоррозионное средство:
 15

от 25 до 69,7 мас.% воды,

а) суммарно от 0,3 до 3 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 2 мас.% ионов фторкомплексов титана и/или циркония, рассчитанных как гексафтортитановая, соответственно гексафторциркониевая кислота,
 20

б) суммарно от 5 до 25 мас.%, предпочтительно суммарно от 10 до 20 мас.% коррозионнозащитного(-ных) пигмента(-ов),

с) от 25 до 50 мас.%, предпочтительно от 30 до 40 мас.% водорастворимого или вододиспергируемого в указанном диапазоне pH органического полимера, который как таковой обладает показателем pH в водном растворе концентрацией 50 мас.%, находящимся в диапазоне от 1 до 3,
 25

д) от 0 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 4 мас.% ионов фосфата, рассчитанных как фосфорная кислота,
 30

е) суммарно от 0 до 2 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 1 мас.% ионов марганца и/или магния,

ф) суммарно от 0 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 3 мас.% способного(-ных) образовывать хелатные комплексы органического(-их) соединения(-ний),
 35

г) суммарно от 0 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 0,5 мас.% ионов молибдата и/или вольфрамата, рассчитанных как соль аммония,

h) суммарно от 0 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 0,5 мас.% катионов, выбранных из группы, включающей ионы цинка, кобальта, никеля, ванадия и железа,
 40

i) суммарно от 0 до 0,1 мас.%, предпочтительно от 0,005 до 0,05 мас.% восстанавливающего средства, выбранного из группы, включающей ионы железа(II), гидроксиламин, соли гидроксиламония и отщепляющие гидроксиламин соединения.

Помимо указанных компонентов предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство может содержать дополнительные активные или вспомогательные вещества, например указанные выше дополнительные полимеры и/или диспергирующие добавки. Количества отдельных компонентов, очевидно, следует подбирать таким образом, чтобы их сумма составляла 100%. Подобное условие относится также к случаю, если предлагаемое в изобретении средство помимо указанных компонентов а)-i) содержит дополнительные компоненты. В предпочтительном варианте средство содержит исключительно воду, а также компоненты а)-с) и один или несколько компонентов d)-i), и может быть дополнено указанными выше другими полимерами и добавками. При этом следует учитывать, что
 50

указанные ионные компоненты должны иметь соответствующие противоионы. Так, например, ионы молибдата и/или вольфрамата предпочтительно используют в виде солей аммония или солей щелочных металлов. Однако в целом предпочтительно, чтобы противокоррозионное средство не содержало никаких иных анионов, кроме находящихся в виде анионов фторкомплексов а), содержащихся в коррозионнозащитном пигменте б) и полимере с) анионных групп, ионов фосфата d), а также при необходимости анионов способного образовывать хелатные комплексы органического соединения f). Подобное условие является гарантией полного отсутствия в покрытии после нанесения и отверждения противокоррозионного средства солей, которые обладают растворимостью в воде и снижают эффективность защиты от коррозии.

Предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство прежде всего должно обладать возможно более низким содержанием органических соединений, например, таких как органические растворители, которые в условиях горячей сушки улетучиваются и оказывают вредное воздействие на окружающую среду. В соответствии с этим в предпочтительном варианте противокоррозионное средство содержит не более 5 мас.%, предпочтительно не более 2 мас.%, прежде всего не более 0,5 мас.% органических соединений, температура кипения которых при атмосферном давлении не превышает 150°C.

Отверждение нанесенного на металлический субстрат противокоррозионного средства осуществляют при температурах, не превышающих 150°C, что обусловлено практической доступностью подобного температурного режима, достигаемой при этих температурах производительностью и оптимальным потреблением энергии. В соответствии с этим органический полимер с) предпочтительно обладает способностью отверждаться при температуре не выше 150°C, предпочтительно не выше 100°C в течение промежутка времени, составляющего не более 60 секунд, предпочтительно не более 30 секунд. Речь при этом идет о температурах, которыми обладает металлический субстрат с нанесенным на него противокоррозионным средством.

Рассмотренная выше композиция представляет собой противокоррозионное средство в готовой для применения форме, в которой можно реализовать его контакт с металлическим субстратом. Находящееся в подобной форме средство в зависимости от конкретного состава может обладать ограниченной стабильностью, то есть со временем может происходить образование осадка или желирование средства. Однако готовое к применения противокоррозионное средство как правило обладает достаточно длительной стабильностью, позволяющей использовать его для осуществления производственного процесса. Так называемая жизнеспособность готового к использованию противокоррозионного средства, то есть промежуток времени, в течение которого оно подлежит переработке, состоящей в нанесении на металлический субстрат, как правило составляет по меньшей мере 12 часов, предпочтительно по меньшей мере 24 часов и прежде всего по меньшей мере 7 дней. Подобная стабильность в значительной мере обусловлена указанным выше особым выбором полимера с). Положительное влияние на жизнеспособность средства могут оказывать также диспергирующие добавки.

Однако предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство как правило непригодно для хранения в течение нескольких недель или месяцев. В связи с этим его следует поставлять и хранить предпочтительно в виде по меньшей мере двух отдельных растворов или дисперсий, которые смешивают друг с другом с целью

переработки лишь в пределах указанного выше периода жизнеспособности. При этом в особенно предпочтительном варианте первый раствор, соответственно дисперсия, содержит диспергированный в воде коррозионнозащитный пигмент б)

предпочтительно совместно по меньшей мере с одной диспергирующей добавкой, например, подобной добавкам, которые обычно используют при растирании пигментных паст, предназначенных для изготовления лаков. В этом случае указанный раствор, соответственно дисперсия, предпочтительно не содержат полимер с).

Полимер с) является компонентом второго раствора или дисперсии. Компонент а) и при необходимости один или несколько компонентов d)-i) могут быть включены в состав первого или второго раствора, соответственно дисперсии. В предпочтительном варианте указанные компоненты включают во второй раствор, соответственно дисперсию, которые содержат полимер.

Специалисту понятно, что указанные выше компоненты, прежде всего неорганические соединения, способны вступать во взаимодействие друг с другом, в связи с чем они находятся в обрабатываемом растворе в форме, сохраняющей стабильность в указанном диапазоне pH. Так, например, ионы фторкомплексов частично находятся в виде свободной кислоты.

Другим объектом настоящего изобретения является способ нанесения покрытия на металлическую полосу, отличающийся тем, что указанное выше противокоррозионное средство наносят на движущуюся металлическую полосу в виде слоя такой толщины, чтобы в результате его отверждения, осуществляемого путем нагревания металлической полосы до температуры не выше 150°C, предпочтительно не выше 100°C, в течение промежутка времени, составляющего не более 60 секунд, предпочтительно не более 30 секунд, образовалось покрытие толщиной от 0,5 до 10 мкм, предпочтительно от 1 до 5 мкм.

Раствор предлагаемого в изобретении противокоррозионного средства прежде всего в случае его применения на поверхностях металлических полос наносят на металлическую полосу известными методами, такими как валковое нанесение, нанесение дозирующими вальцами, окунание/отжим или разбрызгивание/отжим. Нанесение раствора предпочтительно осуществляют при температуре от 10 до 50°C, прежде всего от 15 до 35°C. Температуру нанесения можно регулировать путем подвода тепла к обрабатываемой заготовке или используемому для обработки раствору. Затем вследствие соответствующего подвода тепла происходит одновременное образование пленки и ее сшивание, а также фиксация пленки на металлической поверхности. Для этого необходимо в течение промежутка времени от 1 до 60 секунд, предпочтительно от 1 до 30 секунд, обеспечить пиковую температуру металла, которой соответствует интервал от 50 до 150°C, предпочтительно от 60 до 100°C.

Нанесение предлагаемого в изобретении противокоррозионного средства на металлические поверхности представляет собой первичное противокоррозионное мероприятие. Это означает, что для контакта с предлагаемым в изобретении противокоррозионным средством и его отверждения используют вновь созданную или свежеочищенную металлическую поверхность, которую до этого не подвергали какой-либо противокоррозионной обработке. В результате подобного контакта получают металлическую поверхность, снабженную базовым противокоррозионным покрытием. Соответствующие металлические полосы можно хранить и/или отправлять потребителю. Их можно также разрезать на детали, при необходимости подвергать деформированию и соединять с другими деталями с целью изготовления

тех или иных конструктивных элементов. Таким образом, металлические полосы, покрытые предлагаемым в изобретении противокоррозионным средством, можно направлять в торговлю и подвергать дальнейшей переработке без нанесения других покрытий поверх указанного средства. Нанесение дополнительных декоративных или антикоррозионных покрытий, зависящее от назначения металлического изделия, можно выполнять только после его окончательного изготовления.

В другом варианте поверх покрытых предлагаемым в изобретении противокоррозионным средством металлических полос или нарезанных из них металлических листов прежде чем направлять их в торговлю и/или подвергать дальнейшей переработке можно наносить по меньшей мере одно дополнительное декоративное или антикоррозионное покрытие, например, лаковое покрытие. В подобном случае предлагаемое в изобретении противокоррозионное средство выполняет функцию так называемого праймера (первого покрывного слоя).

Предлагаемый в изобретении способ прежде всего пригоден для нанесения покрытий на металлические полосы, выбранные из группы, включающей полосы цинка, цинковых сплавов, алюминия или алюминиевых сплавов и полосы стали с покрытием из цинка, цинковых сплавов, алюминия или алюминиевых сплавов. При этом под цинковыми, соответственно алюминиевыми сплавами, подразумевают сплавы, содержащие более 50 атом.% цинка, соответственно алюминия. Стальные полосы с покрытием из цинка или цинковых сплавов могут быть снабжены покрытием из цинка или цинковых сплавов методами электролитического или горячего цинкования. При этом осаждаемые на поверхности стальной полосы цинковые сплавы могут быть обогащены алюминием, в то время как осаждаемые на ней алюминиевые сплавы могут быть обогащены цинком. Снабженные подобными покрытиями стальные полосы поступают на рынок сбыта под торговыми названиями Galfan^R или Galvalume^R.

Другим объектом настоящего изобретения является металлическая полоса с покрытием или отделенный от нее металлический лист, которые при необходимости могут быть подвергнуты деформированию, причем покрытие может быть нанесено предлагаемым в изобретении способом. При этом предпочтительными также являются металлические полосы или отделенные от них металлические листы из перечисленных выше материалов. В соответствии с вариантами осуществления предлагаемого в изобретении способа снабженную покрытием металлическую полосу или отделенный от нее металлический лист при необходимости можно подвергать деформированию с целью изготовления конструктивного элемента, снабженного единственным противокоррозионным покрытием, которое может быть нанесено предлагаемым в изобретении способом. В подобном случае предлагаемое в изобретении покрытие не снабжено дополнительным декоративным или антикоррозионным слоем. Однако изобретение относится также к снабженной покрытием металлической полосе или отделенному от нее металлическому листу, которые при необходимости можно подвергать деформированию с целью изготовления конструктивных элементов и которые содержат нанесенное поверх выполняемого предлагаемым в изобретении способом первого покрытия по меньшей мере одно другое декоративное или противокоррозионное покрытие.

Формула изобретения

1. Не содержащее хром отверждаемое противокоррозионное средство с показателем pH в диапазоне от 1 до 3, которое предназначено для нанесения

первичного покрытия на металлические субстраты и содержит воду, а также

а) ионы фторкомплексов титана и/или циркония,

б) по меньшей мере один коррозионнозащитный пигмент,

с) по меньшей мере один водорастворимый или вододиспергируемый в указанном диапазоне рН органический полимер, который как таковой обладает показателем рН в водном растворе концентрацией 50 мас.%, находящимся в диапазоне от 1 до 3,

отличающееся тем, что органический полимер с) содержит

i) звенья по меньшей мере двух разных способных к радикальной полимеризации этиленненасыщенных мономеров, выбранных из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, сложные эфиры акриловой кислоты и сложные эфиры метакриловой кислоты, причем по меньшей мере один мономер выбран из группы, включающей сложные эфиры акриловой кислоты и сложные эфиры метакриловой кислоты, и

ii) от 0,5 до 4,0 мол.% мономерных звеньев с группами фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты.

2. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит d) ионы фосфата.

3. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит e) ионы марганца и/или магния.

4. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит f) по меньшей мере одно способное к образованию хелатных комплексов органическое соединение.

5. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит g) ионы молибдата и/или вольфрамата.

6. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит h) по меньшей мере один катион, выбранный из группы, включающей ионы цинка, кобальта, никеля, ванадия и железа.

7. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит i) по меньшей мере одно восстанавливающее средство, выбранное из группы, включающей ионы железа (II), гидросиламин, соли гидросиламмония и отщепляющие гидросиламин соединения.

8. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что коррозионнозащитный пигмент б) обладает свойствами катионита.

9. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что содержание мономерных звеньев с группами фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты в органическом полимере с) составляет от 1 до 2 мол.%.

10. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что помимо групп фосфорной кислоты или эфира фосфорной кислоты органический полимер с) содержит по меньшей мере одну другую группу, выбранную из группы, включающей эпоксидные группы, силановые группы, карбоксильные группы и гидроксильные группы.

11. Противокоррозионное средство по п.1, отличающееся тем, что органический полимер с) дополнительно содержит группы амида карбоновой кислоты, к атому азота которого присоединен по меньшей мере один гидроксильный остаток, предпочтительно по меньшей мере один гидроксиметильный остаток.

12. Противокоррозионное средство по одному из пп.1-11, отличающееся тем, что в готовом для применения состоянии оно содержит следующие компоненты в пересчете на общее противокоррозионное средство:

от 25,0 до 69,7 мас.% воды,

а) суммарно от 0,3 до 3,0 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 2,0 мас.% ионов фторкомплексов титана и/или циркония, рассчитанных как гексафтортитановая, соответственно гексафторциркониевая кислота,

5 б) суммарно от 5 до 25 мас.%, предпочтительно суммарно от 10 до 20 мас.% коррозионнозащитного(-ных) пигмента(-ов),

с) от 25 до 50 мас.%, предпочтительно от 30 до 40 мас.% водорастворимого или вододиспергируемого в указанном в п.1 диапазоне pH органического полимера,

10 который как таковой обладает показателем pH в водном растворе концентрацией 50 мас.%, находящимся в диапазоне от 1 до 3,

д) от 0 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 4 мас.% ионов фосфата, рассчитанных как фосфорная кислота,

15 е) суммарно от 0 до 2 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 1,0 мас.% ионов марганца и/или магния,

ф) суммарно от 0 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 3,0 мас.% способного(-ных) образовывать хелатные комплексы органического(-их) соединения(-ний),

г) суммарно от 0 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 0,50 мас.% ионов молибдата и/или вольфрамата, рассчитанных как соль аммония,

20 h) суммарно от 0 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 0,5 мас.% катионов, выбранных из группы, включающей ионы цинка, кобальта, никеля, ванадия и железа,

25 i) суммарно от 0 до 0,1 мас.%, предпочтительно от 0,005 до 0,050 мас.% восстанавливающего средства, выбранного из группы, включающей ионы железа (II), гидроксилламин, соли гидроксилламина и отщепляющие гидроксилламин соединения.

13. Противокоррозионное средство по одному из пп.1-11, отличающееся тем, что оно содержит не более 5 мас.%, предпочтительно не более 2 мас.%, прежде всего не более 0,5 мас.% органических соединений, максимальная температура кипения 30 которых при атмосферном давлении составляет 150°C.

14. Противокоррозионное средство по одному из пп.1-11, отличающееся тем, что органический полимер с) после испарения воды способен к отверждению при температуре не выше 150°C, предпочтительно не выше 100°C в течение промежутка времени, составляющего не более 60 с, предпочтительно не более 30 с.

35 15. Способ нанесения покрытия на металлическую полосу, отличающийся тем, что противокоррозионное средство по одному из пп.1-14 наносят на движущуюся металлическую полосу в виде слоя такой толщины, чтобы в результате его отверждения, осуществляемого путем нагревания металлической полосы до 40 температуры не выше 150°C, предпочтительно не выше 100°C, в течение промежутка времени, составляющего не более 60 с, предпочтительно не более 30 с, образовалось покрытие толщиной от 0,5 до 10 мкм, предпочтительно от 1 до 5 мкм.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что до нанесения упомянутого противокоррозионного средства поверхность металлической полосы не подвергают 45 какой-либо иной противокоррозионной обработке.

17. Способ по п.15 или 16, отличающийся тем, что металлическая полоса выбрана из группы, включающей полосы из цинка, цинковых сплавов, алюминия или 50 алюминиевых сплавов, а также стальные полосы с покрытием из цинка, цинковых сплавов, алюминия или алюминиевых сплавов.