

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
02. November 2017 (02.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/186929 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23G 1/06 (2006.01) **C23G 1/26** (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01) **C23G 1/00** (2006.01)
C23G 1/19 (2006.01) **C23F 11/12** (2006.01)

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/060227

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. April 2017 (28.04.2017)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 207 429.6
29. April 2016 (29.04.2016) DE

(71) Anmelder: **CHEMETALL GMBH** [DE/DE]; Trakehner
Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: **MOHR, Anna Verena**; Hattersheimer Straße 7,
65779 Kelkheim (DE).

(74) Anwalt: **FERNAU, Niklas**; Chemetall GmbH, Trakehner
Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

(54) **Title:** COMPOSITION FOR REDUCING THE REMOVAL OF MATERIAL BY PICKLING IN THE PICKLING OF METAL SURFACES THAT CONTAIN GALVANIZED AND/OR UNGALVANIZED STEEL

(54) **Bezeichnung:** ZUSAMMENSETZUNG ZUR VERMINDERUNG DES BEIZABTRAGS BEIM BEIZEN VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN ENTHALTEND BLANKEN UND/ODER VERZINKTEN STAHL

(57) **Abstract:** The present invention relates to an aqueous composition for reducing the removal of material by pickling in the pickling of metal surfaces that contain galvanized and/or ungalvanized steel. Said composition contains a mixture of a compound of the formula I $R^1O-(CH_2)_x-CEC-(CH_2)_y-OR^2$ (I), wherein both R^1 and R^2 are H, with a compound of the formula I, wherein R^1 and R^2 independently of one another represent a $HO-(CH_2)_w$ group with $w > 2$, and wherein in each of the two compounds of the formula I x and y are each independently 1 to 4. The invention also relates to a method for pickling a corresponding metal surface with a reduced removal of material by pickling.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags beim Beizen von metallischen Oberflächen enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl, die eine Mischung aus einer Verbindung der Formel I $R^1O-(CH_2)_x-CEC-(CH_2)_y-OR^2$ (I), bei der R^1 und R^2 beide H sind, und einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w > 2$ sind, enthält, wobei bei jeder der beiden Verbindungen der Formel I x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind, sowie ein Verfahren zum Beizen einer entsprechenden metallischen Oberfläche mit vermindertem Beizabtrag.



WO 2017/186929 A1

Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags beim Beizen von metallischen Oberflächen enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl

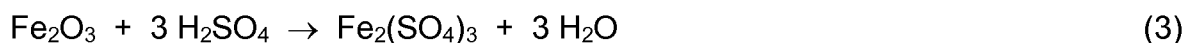
Die Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags beim Beizen von metallischen Oberflächen enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl sowie ein Verfahren zum Beizen einer entsprechenden metallischen Oberfläche mit vermindertem Beizabtrag.

Durch atmosphärische Korrosion oder bei der Wärmebehandlung (z.B. Wärmeentwicklung während Umformen oder Schweißen) von Eisen und Stahl entstehen auf der Metalloberfläche Zunder- und Rostschichten. Unter Beizen versteht man das Auflösen dieser Oxidschichten in Mineralsäurelösungen, um für die Weiterbearbeitung eine metallisch reine Oberfläche zu erzielen.

Dies dient im Wesentlichen dazu, Oxidfilme aus Rost – FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ sowie Eisenoxidhydrate – oder Zinkoxid von der Oberfläche zu entfernen, was wiederum die Haftfestigkeit sowie Gleichmäßigkeit nachfolgender Beschichtungen, insbesondere einer Konversionsbeschichtung, auf der Oberfläche erhöht.

Hierbei stellt sich allerdings das Problem, dass ein zu starker Beizangriff nicht nur den Oxidfilm von der Oberfläche entfernt, sondern auch die metallische Oberfläche selbst angreift, so dass aufgrund protonenbedingter Oxidation Eisen(II)-, Eisen (III)-Ionen bzw. Zinkionen in Lösung gehen (anodische Metallauflösung). Mit anderen Worten: Es kommt zu einem Beizabtrag der metallischen Oberfläche.

Beispielsweise laufen beim Beizen einer Stahloberfläche mittels schwefelsäurehaltiger Lösung folgenden Reaktionen ab:



Der sich gemäß Gleichung (4) entwickelnde atomare Wasserstoff ($H\cdot$) wird bevorzugt am Eisen absorbiert, dringt in das Kristallgitter ein und vereinigt sich dort zu Wasserstoffmolekülen (H_2). Die durch das Wasserstoffgas entstehenden Drücke verschlechtern dabei die mechanischen Eigenschaften des Metalls. Man spricht auch von „Wasserstoffversprödung“. Diese Versprödung ist irreversibel und kann zu Rissen oder Beizblasen führen. Entscheidend für das Ausmaß der Versprödung ist die Menge des beim Beizabtrag entwickelten Wasserstoffs.

Aufgrund eines zu starken Beizabtrags sowie vor allem der durch den Beizabtrag bedingten Wasserstoffversprödung gebildeten Risse und Beizblasen erhält die metallische Oberfläche eine ungleichmäßige Morphologie, was sich auf nachfolgende Beschichtungen insofern überträgt, dass auch diese eine gewisse Ungleichmäßigkeit aufweisen. Dies wiederum führt zu einer Verminderung der Haftfestigkeit der Beschichtungen sowie des durch diese erzeugten Korrosionsschutzes.

Zwar sind aus dem Stand der Technik verschiedene Verbindungen, beispielsweise Alkinalkoxylate oder Thiodiglykolatalkoxylate bekannt, die als Beizinhibitoren wirken, d.h. den Beizabtrag vermindern.

In Hinsicht auf die Güte nachfolgender Konversionsbehandlungen hat sich jedoch gezeigt, dass der Einsatz von Beizinhibitoren wünschenswert ist, welche einen Hemmwert (= Verminderung des Beizabtrags bezogen auf ein entsprechendes Beizen ohne Beizinhibitor) von über 95 Prozent aufweisen, und die vorgenannten Beizinhibitoren aus dem Stand der Technik keine so hohen Werte besitzen.

Einzig N,N'-Diethylthioharnstoff und Mischungen von N,N'-Di(o-Tolyl)thioharnstoff, N,N'-Dibutylthioharnstoff und Hexamethylentetraamin liefern aufgrund eines Hemmwertes von jeweils 96 Prozent zufriedenstellende Ergebnisse.

Der Einsatz von N,N'-Diethylthioharnstoff ist allerdings zunehmend unerwünscht, da dieses unter toxikologischen sowie Umweltgesichtspunkten sehr bedenklich ist.

Der Einsatz einer Mischung von N,N'-Di(o-Tolyl)thioharnstoff, N,N'-Dibutylthioharnstoff und Hexamethylentetraamin ist aufgrund der REACH-

Verordnung (Europäische Verordnung zur „Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals“) hingegen überhaupt nicht mehr möglich.

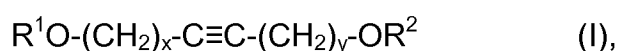
Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrag beim Beizen von metallischen Oberflächen enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl sowie ein Verfahren zum Beizen einer entsprechenden metallischen Oberfläche mit vermindertem Beizabtrag zur Verfügung zu stellen, welche bzw. welches vollständig mit einer nachfolgenden Konversionsbehandlung kompatibel ist und toxikologisch weniger bedenklich sowie weniger umweltschädlich ist.

Vorzugsweise sollte auch im Falle einer Verschleppung, d.h. nicht vollständigen Entfernung der Zusammensetzung die Bildung der Konversionsbeschichtung nicht negativ beeinflusst werden sowie eine wasserbenetzbare Oberfläche zur Verfügung stehen.

Weiterhin sollte durch den verminderten Beizabtrag die Standzeit eines entsprechenden Beizbades bevorzugt erhöht werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, ein Konzentrat nach Anspruch 7, ein Verfahren nach Anspruch 8 sowie eine Verwendung nach Anspruch 15. Vorteilhafte Ausführungsformen werden jeweils in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags beim Beizen von metallischen Oberflächen enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl, enthält eine Mischung aus einer Verbindung der Formel I



bei der R^1 und R^2 beide H sind, und einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, wobei bei jeder der beiden Verbindungen der Formel I x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind.

Definitionen:

Unter einer „wässrigen Zusammensetzung“ soll vorliegend eine solche verstanden werden, welche zum überwiegenden Teil, d.h. zu mehr als 50 Gew.-% als Lösungs-/ Dispergiermittel Wasser enthält. Vorzugsweise handelt es sich bei der wässrigen Zusammensetzung um eine Lösung, weiter bevorzugt um eine Lösung, welche nur Wasser als Lösungsmittel enthält.

Bei dem „verzinkten Stahl“ kann es sich vorliegend sowohl um elektrolytisch verzinkten als auch um feuerverzinkten Stahl handeln.

Verbindungen der Formel I wirken als physikalische Korrosionsinhibitoren, die durch Van-der-Waals-Kräfte an der metallischen Oberfläche adsorbiert werden, wodurch sich eine monomolekulare, homogene, dichtgepackte Schicht auf dieser ausbildet. Durch besagte Schicht wird die metallische Oberfläche von einem Protonenangriff physikalisch zumindest teilweise abgeschirmt und somit der Beizabtrag der Oberfläche verhindert oder wenigstens vermindert.

Dabei wurde überraschenderweise gefunden, dass durch den Einsatz bestimmter Mischungen unterschiedlicher Verbindungen der Formel I ein deutlicher Synergieeffekt hinsichtlich einer Verminderung des Beizabtrags erzielt werden kann.

Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung ist im Wesentlichen frei von N,N'-Diethylthioharnstoff, N,N'-Di(o-Tolyl)thioharnstoff, N,N'-Dibutylthioharnstoff und Hexamethylentetraamin.

„Im Wesentlichen frei“ heißt dabei, dass die vorgenannten Verbindungen nicht willentlich der Zusammensetzung zugegeben wurden, es sich also höchstens um Verunreinigungen in den eingesetzten Ausgangsstoffen handelt. Der Gesamtgehalt dieser Verbindungen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt vorzugsweise unter 5 mg/l, weiter bevorzugt unter 1 mg/l.

Das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,75 : 1

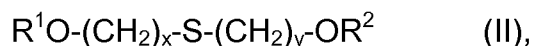
und ganz besonders bevorzugt im Bereich 1 : 1 bis 1,5 : 1 (berechnet als 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)).

Vorzugsweise beträgt bei jeder der beiden Verbindungen der Formel I die Summe von x und y 2 bis 5.

- 5 Weiter bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung eine Mischung von 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether).

Dabei liegt das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis wiederum bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,75 : 1 und ganz besonders bevorzugt im Bereich 1 : 1 bis 1,5 : 1.

- 10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine Verbindung der Formel II



wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder eine $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, und x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind.

- 15 Dabei ist die mindestens eine Verbindung der Formel II bevorzugt $HO-CH_2-S-CH_2$.

Aus dem erfindungsgemäßen Konzentrat ist durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungs- und/oder Dispersionsmittel, vorzugsweise mit Wasser, und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung erhältlich.

- 20 Der Verdünnungsfaktor liegt bei der Zugabe des Konzentrats zur Beizlösung in Schritt ii) (siehe unten) bevorzugt im Bereich von 1 : 23 bis 1 : 225.

Der Verdünnungsfaktor liegt bei der Zugabe des Konzentrats zur Spüllösung in Schritt iii) (siehe unten) hingegen bevorzugt im Bereich von 1 : 225 bis 1 : 2250.

- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Beizen einer metallischen Oberfläche enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl wird die Oberfläche in aufeinander folgenden Prozessschritten

- i) gegebenenfalls gereinigt und/oder gespült,
- ii) mit einer wässrigen Beizzusammensetzung in Kontakt gebracht und
- iii) mit einer wässrigen Spülzusammensetzung in Kontakt gebracht,

wobei die Beizzusammensetzung in Schritt ii) und/oder die Spülzusammensetzung in Schritt iii) mindestens eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben ist.

Bei der optionalen Reinigung in Schritt i) wird bevorzugt eine alkalische Reinigungslösung, besonders bevorzugt mit einem pH-Wert von 9,5 oder mehr verwendet.

- Die Beizzusammensetzung ii) enthält bevorzugt mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphonaten, kondensierten Phosphaten und Zitraten und/oder mindestens eine Mineralsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure, besonders bevorzugt enthält sie mindestens eine Mineralsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure, ganz besonders bevorzugt enthält sie Schwefelsäure.

Der pH-Wert der Spülzusammensetzung in Schritt iii) ist bevorzugt stark sauer, neutral oder schwach alkalisch, besonders bevorzugt liegt er im Bereich von 2 bis 8.

- Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist die Beizzusammensetzung in Schritt ii) eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben.

Dabei liegt die Gesamtkonzentration der Mischung der beiden Verbindungen der Formel I in der Beizzusammensetzung bevorzugt im Bereich von 31 bis 620 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 31 bis 310 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

- Der Einsatz der Mischung der beiden Verbindungen der Formel I in der Beizzusammensetzung hat den Vorteil, den Beizabtrag besonders effektiv zu reduzieren.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform ist die Spülzusammensetzung in Schritt iii) eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben.

Dabei liegt die Gesamtkonzentration der Mischung der beiden Verbindungen der Formel I in der Spülzusammensetzung bevorzugt im Bereich von 3 bis 62 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 31 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

Auch während der Spülung der zuvor gebeizten metallischen Oberfläche ist noch
5 Mineralsäure aus dem der Oberfläche anhaftenden Flüssigkeitsfilm vorhanden, so dass der Beizangriff in – wenn auch abgeschwächter Form – fortgesetzt wird. Infolgedessen kommt es zur Bildung von Flugrost. Der Einsatz der Mischung der beiden Verbindungen der Formel I in der Spülzusammensetzung hat den Vorteil, diese Flugrostbildung zu vermindern.

10 Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform ist die Beizzusammensetzung in Schritt ii) sowie die Spülzusammensetzung in Schritt iii) jeweils eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben. Bei der Mischung der beiden Verbindungen der Formel I in der Beizzusammensetzung und der in der Spülzusammensetzung kann es sich um die gleiche oder eine andersartige
15 Mischung handeln.

Dabei liegt die Gesamtkonzentration der Mischung der beiden Verbindungen der Formel I in der Beizzusammensetzung wiederum bevorzugt im Bereich von 31 bis 620 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 31 bis 310 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) und in der Spülzusammensetzung bevorzugt im Bereich von 3 bis 62
20 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 31 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

Vorzugsweise handelt es sich bei der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gebeizten metallischen Oberfläche enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl um die Oberfläche eines metallischen Bauteils/Werkstücks, beispielsweise eines
25 Stahlrohres, von Drähten oder Schrauben (Stückgut).

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gebeizte metallische Oberfläche wird daher bevorzugt im Bereich der Teilebehandlung verwendet.

Die gebeizte sowie gespülte metallische Oberfläche wird dabei bevorzugt zunächst konversionsbehandelt. Für die Konversionsbehandlung kommt vorzugsweise eine

saure wässrige Zusammensetzung zum Einsatz, die Zinkphosphat, Manganphosphat sowie gegebenenfalls Nickelionen enthält (sogenannte Zinkphosphatierung).

Es kann aber auch eine Dünnschichtbeschichtung mittels einer sauren wässrigen Zusammensetzung vorgenommen werden, welche eine Titan-, Zirkonium- und/oder
5 Hafnium-Verbindung sowie gegebenenfalls Kupferionen und/oder eine Verbindung, die Kupferionen freisetzt, gegebenenfalls ein Polymer und/oder Copolymer sowie gegebenenfalls ein Organoalkoxysilan und/oder ein Hydrolyse- und/oder ein Kondensationsprodukt davon enthält.

Sodann wird die gegebenenfalls gespülte metallische Oberfläche lackiert.
10 Vorzugsweise wird dabei zunächst ein Grundlack, bei dem es sich bevorzugt um einen KTL (kathodischen Elektrotauchlack), besonders bevorzugt um einen (meth)acrylat- oder epoxidbasierten KTL handelt, und anschließend ein Decklack aufgebracht.

Im Bereich der Kaltumformung hingegen wird auf die gebeizte sowie gespülte
15 metallische Oberfläche ein Schmiermittel enthaltend Salze, Polymere und/oder Seifen aufgetragen.

Die vorliegende Erfindung soll durch die folgenden – nicht einschränkend zu verstehenden – Ausführungsbeispiele verdeutlicht werden.

Ausführungsbeispiele

Es wurden wässrige Beizlösungen A bis E angesetzt, die jeweils 20 Gew.-% H_2SO_4 , 50 g/L Fe^{2+} sowie gegebenenfalls ein oder zwei Beizinhibitoren enthielten.

Ihre Zusammensetzung ist der nachfolgenden **Tab. 1** zu entnehmen:

5 **Tabelle 1**

Beizlösung	Beizinhibitor/en	Gehalt an Beizinhibitor/en
A	---	---
B	N,N'-Diethylthioharnstoff	150 mg/l
C	N,N'-Di(o-Tolyl)thioharnstoff + N,N'-Dibutylthioharnstoff + Hexamethylentetraamin	insg. 100 mg/l
D	But-2-in-1,4-diol	100 mg/l
E	2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)	50 mg/l
F	But-2-in-1,4-diol + 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)	50 mg/l bzw. 25 mg/l

Testbleche aus CRS (kaltgewalzter Stahl) wurden vor der Behandlung mit einer der Beizlösungen jeweils gewogen.

Es wurden dann jeweils drei Bleche für 5 min in ein Bad mit einer der Beizlösungen B bis F (mit Beizinhibitor/en) sowie jeweils ein Blech für die gleiche Zeit in ein Bad mit Beizlösung A (ohne Beizinhibitor) getaucht. Die Bäder wiesen eine Temperatur von 60 °C auf. Die Bleche wurden mit einer Geschwindigkeit von 400 U/min rotiert.

Anschließend wurden alle Bleche mit VE-Wasser gespült, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust durch die Behandlung mit Beizlösung stellt dabei jeweils den Beizabtrag dar.

Für die jeweils drei Bleche, welche mit einer der Beizlösungen B bis F behandelt worden waren, wurde jeweils der Mittelwert des Beizabtrags gebildet und dieser auf den Beizabtrag für das jeweils eine mit Beizlösung A behandelte Blech bezogen. Das

Ergebnis in Prozent wurde von 100 Prozent abgezogen und so der jeweilige Hemmwert des/der Beizinhibitors/en ermittelt (siehe nachfolgende **Tab. 2**).

Tabelle 2

Beizlösung	Hemmwert
A	0 %
B	96 %
C	96 %
D	85 %
E	92 %
F	97 %

- 5 Die aus toxikologischen sowie Umweltgesichtspunkten zu vermeidenden Beizinhibitoren der Beizlösungen B und C wiesen also jeweils einen hervorragenden Hemmwert von 96 % auf. Die Hemmwerte der einzelnen Inhibitoren But-2-in-1,4-diol (Beizlösung D) sowie 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) (Beizlösung E) blieben mit 85 % bzw. 92 % deutlich dahinter zurück. Der Hemmwert der
- 10 erfindungsgemäßen Mischung der beiden letztgenannten Beizinhibitoren (Beizlösung F) war jedoch mit 97 % überraschend hoch und übertraf sogar den der vorgenannten zu vermeidenden Beizinhibitoren.

Die Bleche wurden zudem anschließend zinkphosphatiert. Dem Phosphatierbad wurden in steigenden Mengen die Beizlösungen B und F zugesetzt. Bewertet wurde

15 zum einen die Optik der Bleche. Zum anderen wurden mittels RFA die Schichtgewichte in g/m² berechnet aus P₂O₅ bestimmt.

Die Ergebnisse sind für die Beizlösungen B des Standes der Technik – enthaltend verschiedene Mengen N,N'-Diethylthioharnstoff – in **Tab. 3** und für die erfindungsgemäßen Beizlösungen F – enthaltend verschiedene Mengen der

20 Mischung von But-2-in-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) – in **Tab. 4** dargestellt.

Tabelle 3

Gehalt an Beizinhibitor	Optik der Bleche (Schulnoten von 1 = sehr gut bis 6 = ungenügend)	Schichtgew. in g/m ² (berechn. als P ₂ O ₅)
---	1	2,864
10 mg/l	5	2,272
25 mg/l	6+	0,320
100 mg/l	6	0,144
200 mg/l	6	0,192

Tabelle 4

Gehalt an Beizinhibitoren	Optik der Bleche (Schulnoten von 1 = sehr gut bis 6 = ungenügend)	Schichtgew. in g/m ² (berechn. als P ₂ O ₅)
---	1	3,264
25 bzw. 12,5 mg/l	2	3,264
50 bzw. 25 mg/l	2-	3,264
100 bzw. 50 mg/l	4-5	3,008

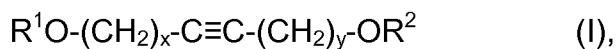
- 5 Es ist aus **Tab. 3** also klar ersichtlich, dass es auf Stahl mit steigendem Gehalt an N,N'-Diethylthioharnstoff zu einem dramatischen Abfall der Schichtdicke und somit zu einer immer ungenügenderen Ausbildung der Phosphatschicht kommt.

Wie aus **Tab. 4** zu entnehmen, hat im Vergleich hierzu erst ein deutlich höherer Gehalt an But-2-in-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) einen
10 signifikant negativen Einfluss auf die Schichtausbildung.

Demnach vermindert die erfindungsgemäße Mischung nicht nur den Beizabtrag, sondern führt darüber hinaus – beispielsweise durch Verschleppung der Beizlösung – in einem nachfolgenden Phosphatierschritt zu keiner Störungen der Schichtbildung.

Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags beim Beizen von metallischen Oberflächen enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Mischung aus einer Verbindung der Formel I



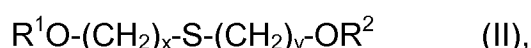
bei der R^1 und R^2 beide H sind, und einer Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, enthält, wobei bei jeder der beiden Verbindungen der Formel I x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 beide H sind, und der Verbindung der Formel I, bei der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander eine $\text{HO}-(\text{CH}_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,75 : 1 bis 1,75 : 1 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 1,5 : 1 (berechnet als 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether)) liegt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei jeder der beiden Verbindungen der Formel I die Summe von x und y 2 bis 5 beträgt.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Mischung von 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether) enthält.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie zusätzlich mindestens eine Verbindung der Formel II



enthält, wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander H oder eine HO- $(CH_2)_w$ -Gruppe mit $w \geq 2$ sind, und x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind.

- 5 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Verbindung der Formel II HO-CH₂-S-CH₂-OH ist.
7. Konzentrat, aus dem durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungs- und/oder Dispersionsmittel und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes eine Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche erhältlich ist.
- 10 8. Verfahren zum Beizen einer metallischen Oberfläche enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche in aufeinander folgenden Prozessschritten
- i) gegebenenfalls gereinigt und/oder gespült wird,
 - ii) mit einer wässrigen Beizzusammensetzung in Kontakt gebracht wird und
 - iii) mit einer wässrigen Spülzusammensetzung in Kontakt gebracht wird,
- 15 wobei die Beizzusammensetzung in Schritt ii) und/oder die Spülzusammensetzung in Schritt iii) eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beizzusammensetzung in Schritt ii) eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesamtkonzentration der beiden Verbindungen der Formel I im Bereich von 31 bis 620 mg/l, bevorzugt im Bereich von 31 bis 310 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt.
- 25 11. Verfahren nach einem Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beizzusammensetzung in Schritt ii) Schwefelsäure enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Spülzusammensetzung in Schritt iii) eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist.

5 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesamtkonzentration der beiden Verbindungen der Formel I im Bereich von 3 bis 62 mg/l, bevorzugt im Bereich von 3 bis 31 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt.

10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert der Spülzusammensetzung in Schritt iii) im Bereich von 2 bis 8 liegt.

15. Verwendung der mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14 gebeizten metallischen Oberfläche im Bereich der Teilebehandlung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/060227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C23G1/06	C23G1/08	C23G1/19 C23G1/26
ADD. C23G1/00	C23F11/12	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23G C23F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 475 895 A (FRAMALITE SOC) 7 April 1967 (1967-04-07) page 1, column 1, paragraph 1-2 page 1, column 2, paragraph 5 - page 2, column 1, paragraph 8 examples 1, 3 claims 1-4	1-15
A	----- US 2009/032057 A1 (MCCORMICK DAVID R [US] ET AL) 5 February 2009 (2009-02-05) page 1, paragraph 2 page 2, paragraph 23 page 3, paragraph 48 page 6, paragraphs 59, 64 page 7, paragraph 79 - page 8, paragraph 89; example 4; compounds Solutions B-2 and C-2 ----- -/-	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 July 2017		Date of mailing of the international search report 11/08/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Handrea-Haller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/060227

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 158 664 A5 (NIVOXAL PROCEDES) 15 June 1973 (1973-06-15) page 1, line 1 - page 2, line 16 page 2, line 36 - page 3, line 9 page 3, line 13 - page 5, line 9 claims 1-9 -----	1-15
A	US 3 310 497 A (HUDSON ROBERT M ET AL) 21 March 1967 (1967-03-21) the whole document -----	1-15
A	DE 25 07 059 A1 (BASF AG) 2 September 1976 (1976-09-02) page 2, paragraph 4 - page 3, paragraph 2 page 4, paragraph 5-7 examples 1, 4 -----	1-15
A	DE 10 2015 005521 A1 (RIO VERWALTUNGS AG [CH]) 5 November 2015 (2015-11-05) page 2, paragraph 6 - page 3, paragraph 12 page 5, paragraph 31 - page 6, paragraph 34 page 6, paragraph 36-37 page 8, paragraph 54 claims 8, 13 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/060227

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1475895	A	07-04-1967	NONE
US 2009032057	A1	05-02-2009	NONE
FR 2158664	A5	15-06-1973	NONE
US 3310497	A	21-03-1967	NONE
DE 2507059	A1	02-09-1976	NONE
DE 102015005521	A1	05-11-2015	CA 2947370 A1 05-11-2015
		CN 106460185 A	22-02-2017
		DE 102015005521 A1	05-11-2015
		EP 3137651 A1	08-03-2017
		JP 2017514997 A	08-06-2017
		KR 20160149226 A	27-12-2016
		US 2017051414 A1	23-02-2017
		WO 2015165600 A1	05-11-2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C23G1/06	C23G1/08	C23G1/19 C23G1/26
ADD. C23G1/00	C23F11/12	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23G C23F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 1 475 895 A (FRAMALITE SOC) 7. April 1967 (1967-04-07) Seite 1, Spalte 1, Absatz 1-2 Seite 1, Spalte 2, Absatz 5 - Seite 2, Spalte 1, Absatz 8 Beispiele 1, 3 Ansprüche 1-4	1-15
A	US 2009/032057 A1 (MCCORMICK DAVID R [US] ET AL) 5. Februar 2009 (2009-02-05) Seite 1, Absatz 2 Seite 2, Absatz 23 Seite 3, Absatz 48 Seite 6, Absätze 59, 64 Seite 7, Absatz 79 - Seite 8, Absatz 89; Beispiel 4; Verbindungen Solutions B-2 and C-2 ----- -/-	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Juli 2017		11/08/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Handrea-Haller, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 158 664 A5 (NIVOXAL PROCEDES) 15. Juni 1973 (1973-06-15) Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 16 Seite 2, Zeile 36 - Seite 3, Zeile 9 Seite 3, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 9 Ansprüche 1-9 -----	1-15
A	US 3 310 497 A (HUDSON ROBERT M ET AL) 21. März 1967 (1967-03-21) das ganze Dokument -----	1-15
A	DE 25 07 059 A1 (BASF AG) 2. September 1976 (1976-09-02) Seite 2, Absatz 4 - Seite 3, Absatz 2 Seite 4, Absatz 5-7 Beispiele 1, 4 -----	1-15
A	DE 10 2015 005521 A1 (RIO VERWALTUNGS AG [CH]) 5. November 2015 (2015-11-05) Seite 2, Absatz 6 - Seite 3, Absatz 12 Seite 5, Absatz 31 - Seite 6, Absatz 34 Seite 6, Absatz 36-37 Seite 8, Absatz 54 Ansprüche 8, 13 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/060227

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 1475895	A	07-04-1967	KEINE
US 2009032057	A1	05-02-2009	KEINE
FR 2158664	A5	15-06-1973	KEINE
US 3310497	A	21-03-1967	KEINE
DE 2507059	A1	02-09-1976	KEINE
DE 102015005521	A1	05-11-2015	CA 2947370 A1 05-11-2015
		CN 106460185 A	22-02-2017
		DE 102015005521 A1	05-11-2015
		EP 3137651 A1	08-03-2017
		JP 2017514997 A	08-06-2017
		KR 20160149226 A	27-12-2016
		US 2017051414 A1	23-02-2017
		WO 2015165600 A1	05-11-2015