

(19)



(11)

**EP 3 449 040 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**18.03.2020 Patentblatt 2020/12**

(51) Int Cl.:  
**C23G 1/06** <sup>(2006.01)</sup> **C23G 1/08** <sup>(2006.01)</sup>  
**C23G 1/19** <sup>(2006.01)</sup> **C23G 1/26** <sup>(2006.01)</sup>  
**C23G 1/00** <sup>(2006.01)</sup> **C23F 11/12** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **17721118.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2017/060227**

(22) Anmeldetag: **28.04.2017**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2017/186929 (02.11.2017 Gazette 2017/44)**

(54) **ZUSAMMENSETZUNG ZUR VERMINDERUNG DES BEIZABTRAGS BEIM BEIZEN VON  
METALLISCHEN OBERFLÄCHEN ENTHALTEND BLANKEN UND/ODER VERZINKTEN STAHL**  
COMPOSITION FOR REDUCING THE REMOVAL OF MATERIAL BY PICKLING IN THE PICKLING  
OF METAL SURFACES THAT CONTAIN GALVANIZED AND/OR UNGALVANIZED STEEL  
COMPOSITION PERMETTANT DE RÉDUIRE L'ENLÈVEMENT PAR DÉCAPAGE LORS DU  
DÉCAPAGE DE SURFACES MÉTALLIQUES CONTENANT DE L'ACIER NU ET/OU GALVANISÉ

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

(30) Priorität: **29.04.2016 DE 102016207429**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.03.2019 Patentblatt 2019/10**

(73) Patentinhaber: **Chemetall GmbH  
60487 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder: **MOHR, Anna Verena  
60487 Frankfurt am Main (DE)**

(74) Vertreter: **BASF IP Association  
BASF SE  
G-FLP-C006  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A1- 2 507 059 DE-A1-102015 005 521  
FR-A- 1 475 895 FR-A5- 2 158 664  
US-A- 3 310 497 US-A1- 2009 032 057**

**EP 3 449 040 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

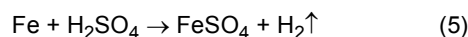
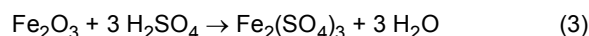
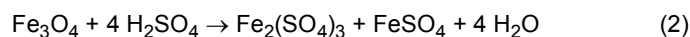
**[0001]** Die Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags beim Beizen von metallischen Oberflächen enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl sowie ein Verfahren zum Beizen einer entsprechenden metallischen Oberfläche mit vermindertem Beizabtrag.

**[0002]** 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.

**[0003]** Dies dient im Wesentlichen dazu, Oxidfilme aus Rost - FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sowie Eisenoxidhydrate - oder Zinkoxid von der Oberfläche zu entfernen, was wiederum die Haftfestigkeit sowie Gleichmäßigkeit nachfolgender Beschichtungen, insbesondere einer Konversionsbeschichtung, auf der Oberfläche erhöht.

**[0004]** 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.

**[0005]** Beispielsweise laufen beim Beizen einer Stahloberfläche mittels schwefelsäurehaltiger Lösung folgenden Reaktionen ab:



**[0006]** Der sich gemäß Gleichung (4) entwickelnde atomare Wasserstoff (H·) wird bevorzugt am Eisen absorbiert, dringt in das Kristallgitter ein und vereinigt sich dort zu Wasserstoffmolekülen (H<sub>2</sub>). 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.

**[0007]** 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.

**[0008]** Zwar sind aus dem Stand der Technik verschiedene Verbindungen, beispielsweise Alkalkoxylate oder Thiodiglykolatalkoxylate bekannt, die als Beizinhibitoren wirken, d.h. den Beizabtrag vermindern.

**[0009]** 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.

**[0010]** 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.

**[0011]** Der Einsatz von N,N'-Diethylthioharnstoff ist allerdings zunehmend unerwünscht, da dieses unter toxikologischen sowie Umweltsichtspunkten sehr bedenklich ist.

**[0012]** 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.

**[0013]** Jede der Druckschriften FR 1 475 895 A, US 2009/032057 A1, FR 2 158 664 A5, US 3 310 497 A, DE 25 07 059 A1, DE 10 2015 005521 A1 offenbart jeweils eine wässrige Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags beim Beizen von Stahloberflächen und/oder verzinkten Stahloberflächen enthaltend eine Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, und 2-Butin-1,4-diol als Korrosionsinhibitor.

**[0014]** Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Zusammensetzung zur Verminderung des Beizabtrags beim Beizen von metallischen Oberflächen enthaltend blanken und/oder verzinkten Stahl sowie ein Verfahren zum Beizen einer

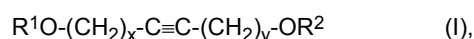
entsprechenden metallischen Oberfläche mit vermindertem Beizabtrag zur Verfügung zu stellen, welche bzw. welches vollständig mit einer nachfolgenden Konversionsbehandlung kompatibel ist und toxikologisch weniger bedenklich sowie weniger umweltschädlich ist.

**[0015]** 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.

**[0016]** Weiterhin sollte durch den verminderten Beizabtrag die Standzeit eines entsprechenden Beizbades bevorzugt erhöht werden.

**[0017]** 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.

**[0018]** 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:

**[0019]** 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.

**[0020]** Bei dem "verzinkten Stahl" kann es sich vorliegend sowohl um elektrolytisch verzinkten als auch um feuerverzinkten Stahl handeln.

**[0021]** 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.

**[0022]** 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.

**[0023]** Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung ist im Wesentlichen frei von N,N'-Diethylthioharnstoff, N,N'-Di(o-Tolyl)thioharnstoff, N,N'-Dibutylthioharnstoff und Hexamethylentetraamin.

**[0024]** "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.

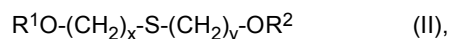
**[0025]** Das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I, bei der  $R^1$  und  $R^2$  beide H sind, und der Verbindung der Formel I, bei der  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine  $HO-(CH_2)_w$ -Gruppe mit  $w \geq 2$  sind, liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 : 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)).

**[0026]** Vorzugsweise beträgt bei jeder der beiden Verbindungen der Formel I die Summe von x und y 2 bis 5.

**[0027]** Weiter bevorzugt enthält die wässrige Zusammensetzung eine Mischung von 2-Butin-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol-bis(2-hydroxyethylether).

**[0028]** 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.

**[0029]** 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.

**[0030]** Dabei ist die mindestens eine Verbindung der Formel II bevorzugt  $\text{HO-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$ .

**[0031]** 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.

**[0032]** Der Verdünnungsfaktor liegt bei der Zugabe des Konzentrats zur Beizlösung in Schritt ii) (siehe unten) bevorzugt im Bereich von 1 : 23 bis 1 : 225.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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.

**[0035]** Bei der optionalen Reinigung in Schritt i) wird bevorzugt eine alkalische Reinigungslösung, besonders bevorzugt mit einem pH-Wert von 9,5 oder mehr verwendet.

**[0036]** Die Beizzusammensetzung ii) enthält bevorzugt mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphonaten, kondensierten Phosphaten und Zitrat 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.

**[0037]** 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.

**[0038]** Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist die Beizzusammensetzung in Schritt ii) eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben.

**[0039]** 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).

**[0040]** Der Einsatz der Mischung der beiden Verbindungen der Formel I in der Beizzusammensetzung hat den Vorteil, den Beizabtrag besonders effektiv zu reduzieren.

**[0041]** Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform ist die Spülzusammensetzung in Schritt iii) eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben.

**[0042]** 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 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.

**[0043]** 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 Mischung handeln.

**[0044]** 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 mg/l, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 31 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol).

**[0045]** 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 Stahlrohres, von Drähten oder Schrauben (Stückgut).

**[0046]** Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gebeizte metallische Oberfläche wird daher im Bereich der Teilebehandlung verwendet.

**[0047]** 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).

**[0048]** Es kann aber auch eine Dünnschichtbeschichtung mittels einer sauren wässrigen Zusammensetzung vorgenommen werden, welche eine Titan-, Zirkonium- und/oder 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.

**[0049]** Sodann wird die gegebenenfalls gespülte metallische Oberfläche lackiert. Vorzugsweise wird dabei zunächst ein Grundlack, bei dem es sich bevorzugt um einen KTL (kathodischen Elektrottauchlack), besonders bevorzugt um einen (meth)acrylat- oder epoxidbasierten KTL handelt, und anschließend ein Decklack aufgebracht.

**[0050]** Im Bereich der Kaltumformung hingegen wird auf die gebeizte sowie gespülte metallische Oberfläche ein Schmiermittel enthaltend Salze, Polymere und/oder Seifen aufgetragen.

**[0051]** Die vorliegende Erfindung soll durch die folgenden - nicht einschränkend zu verstehenden - Ausführungsbeispiele verdeutlicht werden.

### Ausführungsbeispiele

**[0052]** Es wurden wässrige Beizlösungen A bis F angesetzt, die jeweils 20 Gew.-%  $H_2SO_4$ , 50 g/L  $Fe^{2+}$  sowie gegebenenfalls ein oder zwei Beizinhibitoren enthielten.

**[0053]** Ihre Zusammensetzung ist der nachfolgenden **Tab. 1** zu entnehmen:

**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 + Hexamethylentetraam in	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

**[0054]** Testbleche aus CRS (kaltgewalzter Stahl) wurden vor der Behandlung mit einer der Beizlösungen jeweils gewogen.

**[0055]** 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.

**[0056]** Anschließend wurden alle Bleche mit VE-Wasser gespült, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust durch die Behandlung mit Beizlösung stellt dabei jeweils den Beizabtrag dar.

**[0057]** 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 %

**[0058]** 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 erfindungsgemäßen Mischung der beiden letztgenannten Beizinhibitoren (Beizlösung F) war jedoch mit 97 % überraschend hoch und übertraf sogar den der vorgenannten zu vermeidenden Beizinhibitoren.

**[0059]** Die Bleche wurden zudem anschließend zinkphosphatiert. Dem Phosphatierbad wurden in steigenden Mengen die Beizlösungen B und F zugesetzt. Bewertet wurde zum einen die Optik der Bleche. Zum anderen wurden mittels RFA die Schichtgewichte in g/m<sup>2</sup> berechnet aus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestimmt.

**[0060]** 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 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 <sup>2</sup> (berechn. als P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
---	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 <sup>2</sup> (berechn. als P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
---	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

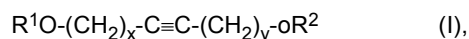
**[0061]** Es ist aus **Tab. 3** also klar ersichtlich, dass es auf Stahl mit steigendem Gehalt an N,N'-Diethylthioharnstoff zu einem dramatischen Abfall der Schichtdicke und somit zu einer immer ungenügenderen Ausbildung der Phosphatschicht kommt.

**[0062]** 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 signifikant negativen Einfluss auf die Schichtausbildung.

**[0063]** 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



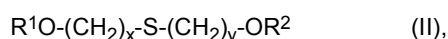
bei der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beide H sind, und einer Verbindung der Formel I, bei der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>-Gruppe mit w ≥ 2 sind, enthält, wobei bei jeder der beiden Verbindungen der Formel I x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 sind.

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  $HO-(CH_2)_w$ -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.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Verbindung der Formel II  $HO-CH_2-S-CH_2-OH$  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.

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,

wobei die Beizzusammensetzung in Schritt ii) und/oder die Spülzusammensetzung in Schritt iii) eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist.

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.

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.

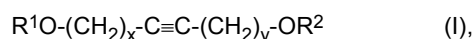
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtkonzentration der beiden Verbindungen der Formel I im Bereich von 3 bis 62 mg/l, bevorzugt im Bereich von 3 bis 31 mg/l (berechnet als 2-Butin-1,4-diol) liegt.

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.

## Claims

1. An aqueous composition for reducing the corrosive removal of material in the pickling of metallic surfaces comprising bare and/or galvanized steel, **wherein** the composition comprises a mixture of a compound of the formula I



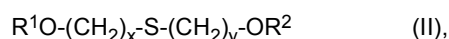
in which  $R^1$  and  $R^2$  are both H and a compound of the formula I in which  $R^1$  and  $R^2$  are each, independently of one another, an  $HO-(CH_2)_w-$  group with  $w \geq 2$ , where  $x$  and  $y$  are each, independently of one another, from 1 to 4 in each of the two compounds of the formula I.

2. The composition according to claim 1, **wherein** the mixing ratio in % by weight of the compound of the formula I in which  $R^1$  and  $R^2$  are both H and the compound of the formula I in which  $R^1$  and  $R^2$  are each, independently of one another, an  $HO-(CH_2)_w-$  group with  $w \geq 2$  is in the range from 0.5:1 to 2:1, preferably in the range from 0.75:1 to 1.75:1 and particularly preferably in the range from 1:1 to 1.5:1 (calculated as 2-butyne-1,4-diol and 2-butyne-1,4-diol bis(2-hydroxyethyl) ether).

3. The composition according to claim 1 or 2, **wherein** the sum of  $x$  and  $y$  is from 2 to 5 in each of the two compounds of the formula I.

4. The composition according to claim 3, **wherein** it comprises a mixture of 2-butyne-1,4-diol and 2-butyne-1,4-diol bis(2-hydroxyethyl) ether.

5. The composition according to any of the preceding claims, **wherein** it additionally comprises at least one compound of the formula II



where  $R^1$  and  $R^2$  are each, independently of one another, H or an  $HO-(CH_2)_w-$  group with  $w \geq 2$  and  $x$  and  $y$  are each, independently of one another, from 1 to 4.

6. The composition according to claim 5, **wherein** the at least one compound of the formula II is  $HO-CH_2-S-CH_2-OH$ .

7. A concentrate from which a composition according to any of the preceding claims is obtainable by dilution with a suitable solvent and/or dispersion medium and optionally adjustment of the pH.

8. A process for pickling a metallic surface comprising bare and/or galvanized steel, **wherein** the surface is, in successive process steps

- i) optionally cleaned and/or rinsed,
- ii) brought into contact with an aqueous pickling composition and
- iii) brought into contact with an aqueous rinsing composition,

where the pickling composition in step ii) and/or the rinsing composition in step iii) is a composition according to any of claims 1 to 6.

9. The process according to claim 8, **wherein** the pickling composition in step ii) is a composition according to any of claims 1 to 4.

10. The process according to claim 9, **wherein** the total concentration of the two compounds of the formula I is in the range from 31 to 620 mg/l, preferably in the range from 31 to 310 mg/l (calculated as 2-butyne-1,4-diol).

11. The process according to any of claims 8 to 10, **wherein** the pickling composition in step ii) comprises sulfuric acid.

12. The process according to any of claims 8 to 11, **wherein** the rinsing composition in step iii) is a composition according to any of claims 1 to 6.

13. The process according to claim 12, **wherein** the total concentration of the two compounds of the formula I is in the



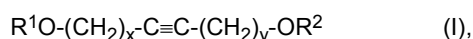
range from 3 to 62 mg/l, preferably in the range from 3 to 31 mg/l (calculated as 2-butyne-1,4-diol) .

14. The process according to any of claims 8 to 13, **wherein** the pH of the rinsing composition in step iii) is in the range from 2 to 8.

15. The use of the metallic surface pickled by means of a process according to any of claims 8 to 14 in the field of treatment of parts.

## Revendications

1. Composition aqueuse pour la réduction de l'enlèvement par décapage lors du décapage de surfaces métalliques contenant de l'acier nu et/ou galvanisé, **caractérisée en ce qu'**elle contient un mélange d'un composé de la formule I :



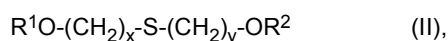
dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent tous les deux H, et d'un composé de la formule I, dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe  $HO-(CH_2)_w$  avec  $w \geq 2$ , x et y dans chacun des deux composés de la formule I représentant chacun indépendamment l'un de l'autre 1 à 4.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le rapport de mélange relatif aux % en poids du composé de la formule I dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent tous les deux H et du composé de la formule I dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe  $HO-(CH_2)_w$  avec  $w \geq 2$  se situe dans la plage allant de 0,5:1 à 2:1, de préférence dans la plage allant de 0,75:1 à 1,75:1, et de manière particulièrement préférée dans la plage allant de 1:1 à 1,5:1 (calculé en tant que 2-butyne-1,4-diol et éther bis(2-hydroxyéthyl)ique) de 2-butyne-1,4-diol).

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la somme de x et y dans chacun des deux composés de la formule I est de 2 à 5.

4. Composition selon la revendication 3, **caractérisée en ce qu'**elle contient un mélange de 2-butyne-1,4-diol et d'éther bis(2-hydroxyéthyl)ique) de 2-butyne-1,4-diol.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle contient en outre au moins un composé de la formule II :



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun indépendamment l'un de l'autre H ou un groupe  $HO-(CH_2)_w$  avec  $w \geq 2$ , et x et y représentent chacun indépendamment l'un de l'autre 1 à 4.

6. Composition selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** ledit au moins un composé de la formule II est  $HO-CH_2-S-CH_2-OH$ .

7. Concentré, à partir duquel une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes peut être obtenue par dilution avec un solvant et/ou dispersant approprié et éventuellement ajustement du pH.

8. Procédé de décapage d'une surface métallique contenant de l'acier nu et/ou galvanisé, **caractérisé en ce que** la surface est, lors d'étapes de procédé successives :

- i) éventuellement nettoyée et/ou rincée,
- ii) mise en contact avec une composition de décapage aqueuse, et
- iii) mise en contact avec une composition de rinçage aqueuse,

la composition de décapage à l'étape ii) et/ou la composition de rinçage à l'étape iii) étant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la composition de décapage à l'étape ii) est une composition

selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

5 10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la concentration totale des deux composés de la formule I se situe dans la plage allant de 31 à 620 mg/l, de préférence dans la plage allant de 31 à 310 mg/l (calculée en tant que 2-butyne-1,4-diol).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** la composition de décapage à l'étape ii) contient de l'acide sulfurique.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que** la composition de rinçage à l'étape iii) est une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

15 13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la concentration totale des deux composés de la formule I se situe dans la plage allant de 3 à 62 mg/l, de préférence dans la plage allant de 3 à 31 mg/l (calculée en tant que 2-butyne-1,4-diol).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, **caractérisé en ce que** le pH de la composition de rinçage à l'étape iii) se situe dans la plage allant de 2 à 8.

20 15. Utilisation de la surface métallique décapée avec un procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14 dans le domaine du traitement de pièces.

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- FR 1475895 A [0013]
- US 2009032057 A1 [0013]
- FR 2158664 A5 [0013]
- US 3310497 A [0013]
- DE 2507059 A1 [0013]
- DE 102015005521 A1 [0013]