



(11) **EP 2 671 972 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.05.2021 Patentblatt 2021/18**

(51) Int Cl.:  
**C23G 1/06** (2006.01) **C23G 1/08** (2006.01)  
**C11D 1/34** (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13168021.7**

(22) Anmeldetag: **16.05.2013**

(54) **Verwendung einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung bei der Entfettung von Metalloberflächen, entfettende Lösung und Verfahren zur Entfettung einer Metalloberfläche**

Use of a solution containing phosphonic acid and/or phosphonic acid derivatives during the degreasing of metal surfaces, degreasing solution and method for degreasing a metal surface

Utilisation d'une solution contenant de l'acide phosphonique et/ou un dérivé d'acide phosphonique au dégraissage de surfaces métalliques, solution dégraissante et procédé de dégraissage d'une surface métallique

(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: **08.06.2012 DE 102012104951**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.12.2013 Patentblatt 2013/50**

(73) Patentinhaber: **Stockmeier Chemie GmbH & Co. KG**  
**33609 Bielefeld (DE)**

(72) Erfinder:  
• **ROTHFELD, Sascha**  
**33397 Rietberg (DE)**

• **NEUHAUS, Gunter**  
**33824 Werther (DE)**  
• **KADER, Jürgen**  
**51789 Lindlar (DE)**

(74) Vertreter: **Dantz, Jan Henning et al**  
**Loesenbeck - Specht - Dantz**  
**Patent- und Rechtsanwälte**  
**Am Zwinger 2**  
**33602 Bielefeld (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 0 789 094** **EP-A1- 1 310 306**  
**WO-A1-2008/122478** **WO-A1-2009/033830**  
**DE-B- 1 223 656**

**EP 2 671 972 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 vorliegende Erfindung betrifft eine Verwendung einer entfettenden Lösung, sowie Verfahren zur Entfettung einer Eisen- oder Stahloberfläche bei der Feuerverzinkung oder der galvanischen Behandlung der Metalloberfläche.

**[0002]** Es sind Verfahren bei der Feuerverzinkung bekannt, bei welchen saure Lösungen zur Entfettung von Metalloberflächen verwendet werden, insbesondere Salzsäurelösungen oder Phosphorsäurelösungen, um die Standzeit von Bädern zu erhöhen.

**[0003]** Die EP 1 310 306 A1 offenbart ein Reinigungsverfahren, welches durch Schallwellen unterstützt wird. Das eingesetzte Reinigungsmittel soll einerseits eine Wasserstoffversprödung vermindern und weist einen pH-Wert von größer als 4,0, insbesondere mehr als 5,0 auf.

**[0004]** Als weiterer relevanter Stand der Technik ist die WO 2009/033830 A1, die WO 2008/122478 A1, die DE 12 23 656 B und die EP 0 789 094 B1 zu nennen.

**[0005]** Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Standzeit von Bädern bei der Entfettung von Metalloberflächen zusätzlich zu erhöhen.

**[0006]** Die Erfindung löst diese Aufgabe durch die Merkmale der Ansprüche 1 bis 7.

**[0007]** Erfindungsgemäß erfolgt eine Verwendung einer entfettenden Lösung gemäß Anspruch 1. Entfettung bedeutet in diesem Fall die Entfernung von Ölen oder Fetten von der Metalloberfläche.

**[0008]** Durch die erfindungsgemäße Verwendung kann die Standzeit von Bädern zusätzlich überraschend erhöht werden. Dabei kann die Lösung selbst als Bad genutzt werden oder während oder nach eines Entfettungsvorganges in eine Lösung im Bad zugegeben werden, um die sich durch die Entfettung ändernde Salzkonzentration des Bades einzustellen.

**[0009]** Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0010]** Ein besonders günstiger Anteil an Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates beträgt 0,0001 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an freier Säure in einer zur Entfettung bzw. Beizung verwendeten Lösung, insbesondere der Badlösung, beträgt.

**[0011]** Um einen möglichst optimalen Fällungsniedererschlag zur Senkung der Salzkonzentration in der entfettenden Lösung des Bades zu erreichen, ist es von Vorteil, wenn die phosphonsäurehaltige oder phosphonsäurederivathaltige Lösung einen pH-Wert von weniger als 4,0, aufweist.

**[0012]** Erfindungsgemäß enthält eine entfettende Lösung zur Verwendung bei der Entfettung von Eisen- oder Stahloberflächen, eine Phosphonsäure und/oder ein Phosphonsäurederivat und ein Tensid. Durch die Phosphonsäure und/oder das Phosphonsäurederivat kann die Salzkonzentration der Lösung derart eingestellt werden, dass die entfettende Wirkung des Tensids über lange Zeit aufrechterhalten wird. Eine solche entfettende

Lösung kann für ein Bad zur Entfettung einer Metalloberfläche bei Feuerverzinkung eingesetzt werden, wodurch eine hohe Standzeit des Bades erzielt wird. Dabei kann die entfettende Lösung auch erst nach einigen Entfettungsdurchgängen durch Zugabe von Phosphonsäure oder Phosphonsäurederivaten zu einer tensidhaltigen Lösung bereitgestellt werden.

**[0013]** Unterstützend weist dabei die entfettende Lösung, zusätzlich zur Phosphonsäure oder dem Phosphonsäurederivat, eine oder mehrere weitere Säuren auf, wobei die Lösung einen pH-Wert von weniger als 4,0, aufweist. Dadurch wird die Verringerung der Salzkonzentration der entfettenden Lösung durch Fällung zusätzlich unterstützt.

**[0014]** Optimalerweise weist die entfettende Lösung einen Gehalt an Phosphonsäure von 0,0001 bis 50%, bezogen auf die Menge an freier Säure in der entfettenden Lösung, auf.

**[0015]** Eine besonders gute Entfettung einer Metalloberfläche findet bei einem Tensidgehalt von 0,01 bis 10 Gew.% statt.

**[0016]** Weiterhin kann die entfettende Lösung zusätzlich zumindest ein Lösungsmittel, einen Inhibitor, einen Lösevermittler, ein Stellmittel und/oder einen Duftstoff in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.% enthalten.

**[0017]** Die entfettende Lösung kann als Bad zur Entfettung von Eisen Stahloberflächen bei der Feuerverzinkung oder in der Galvanotechnik verwendet werden.

**[0018]** Erfindungsgemäß weist ein Verfahren zur Entfettung einer Eisen- oder Stahloberfläche bei der Feuerverzinkung oder der galvanischen Behandlung der Metalloberfläche, die folgenden Schritte auf:

- a) Vorlage einer tensidhaltigen Lösung mit einem pH-Wert von weniger als 4,0 zur Entfettung der Metalloberfläche,
- b) Entfetten der Metalloberfläche durch Einbringen in die tensidhaltige Lösung; und
- c) Zugabe einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung vor, während oder nach dem Entfetten der Metalloberfläche in die tensidhaltige Lösung zur Verminderung des Salzgehaltes in der Lösung, wobei die gebildete Lösung zusätzlich zur Phosphonsäure oder dem Phosphonsäurederivat eine oder mehrere weitere Säuren aufweist.

**[0019]** Durch die Zugabe der phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung in Schritt c) kann eine Einstellung der tensidhaltigen Lösung in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach jeder Entfettung oder nach mehreren Entfettungen erfolgen, so dass die Standzeit der tensidhaltigen Lösung erhöht werden kann.

**[0020]** Um eine materialsparende Dosierung zu ermöglichen, ist ein Anteil der Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates in der Lösung in Schritt c) von 0,0001 bis 10% ausreichend.

**[0021]** Die erfindungsgemäße Verwendung wird nachfolgend anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

**[0022]** Bei der Feuerverzinkung wird eine Eisen- oder Stahloberfläche mit einer Zinkschicht versehen, welche teilweise in die Oberfläche eindiffundiert ist. Zugleich diffundiert ein Teil der Eisenmoleküle aus der Eisen- oder Stahloberfläche in die Zinkschicht. Dabei werden vor dem Aufbringen der eigentlichen Zinkschicht verschiedene bekannte vorbereitende Schritte angewandt, welche u.a. von der Güte der zu beschichtenden Oberfläche abhängen.

**[0023]** In einem optionalen ersten Schritt kann beispielsweise eine abrasive Oberflächenbehandlung in Form von Sandbestrahlen o.ä. erfolgen, um Rost oder Lackrückstände von der Oberfläche zu entfernen.

**[0024]** Im Anschluss daran erfolgt ein Entfetten der zu beschichtenden metallischen Oberflächen oder der Metallteile insgesamt. Üblicherweise werden hierfür saure oder alkalische Lösungen verwandt. Oft weisen beispielsweise Eisen- oder Stahloberflächen bei der Lieferung einen Mineralölfilm auf, um einer Korrosion vorzubeugen. Dieser Ölfilm kann zusätzlich einen Korrosionsschutz und weitere Additive enthalten. Bei der Verzinkung ist dieser Ölfilm allerdings hinderlich, da er eine Kontaktierung der Zinkionen mit der Stahl- oder Eisenoberfläche behindert. Somit ist ein Entfetten der Metalloberfläche notwendig.

**[0025]** Nach dem Entfetten kann eine Spülung in Wasser erfolgen, um die Verschleppung in die nachfolgenden Bäder (meist saure Beizlösungen) zu vermeiden bzw. zu minimieren.

**[0026]** Nach dem Entfetten bzw. Spülen erfolgt eine Beizbehandlung zum Entfernen von Verunreinigungen, welche sich auf das Metall selbst zurückführen lassen. Dies sind beispielsweise Oxidationsprodukte, wie Rost oder Zunder. Die Dauer des Beizvorgangs und die Konzentration des Beizbades hängen vom Umfang der auf der Metalloberfläche vorkommenden Oxidationsprodukte ab. In einigen Fällen wird die Entfettung auch in der Beize durchgeführt, dann spricht man vom Beizentfetten.

**[0027]** Um Säure- und Salzreste nicht in nachfolgende Verfahrensstufen zu verschleppen, kann im Anschluss an das Beizen ein weiteres Spülen mit Lösungsmittel - beispielsweise Wasser - durchgeführt werden.

**[0028]** Nach dem Beizen oder Spülen ist es außerdem üblich, die metallische Oberfläche einer Feinstreinigung in einem chloridhaltigen Flussmittelbad (dieser Prozeß wird Fluxen genannt, bei einer wässrigen Anwendung üblicherweise Trockenflux) zu unterziehen, um die Stahloberfläche zu aktivieren und damit die Benetzungsfähigkeit zu erhöhen.

**[0029]** Ersatzweise kann das Fluxen auch mittels einer Salzsäure, welche auf dem Zinkbad schwimmt, durchgeführt werden (sogenanntes Nassverzinken). In diesem Fall sollte die zu behandelnden Oberflächen vor dem Verzinken nicht getrocknet werden.

**[0030]** Nach dem Fluxen kann ein Trocknen der Me-

taloberfläche, beispielsweise in Trockenöfen bei 80-90°C, erfolgen.

**[0031]** Im Anschluss erfolgt das Verzinken durch Eintauchen der metallischen Oberfläche in eine flüssige Zinkschmelze, mit vorzugsweise mindestens 98 Gew.-% Zink. Diese weist vorzugsweise eine Temperatur von mehr als 420°C auf, besonders bevorzugt zwischen 440-465°C, oder alternativ oberhalb von 500°C. Dabei erfolgt eine wechselseitige Diffusion beider Metallschichten ineinander.

**[0032]** Im Anschluss an das Verzinken können nachbearbeitende Arbeitsschritte, z.B. Entgraten, Verputzen, Polieren, Lackieren oder Pulverbeschichten erfolgen.

**[0033]** Zusätzlich kann ein sogenanntes Entzinken in verdünnter Salzsäure erfolgen, bei dem bereits verzinkte Metallschichten wieder entfernt werden können. Dadurch kann eine Fehlverzinkung wieder abgelöst werden. Feuerverzinkereien haben allerdings üblicherweise keine Abwasseranlage, sondern nur sogenannte Standspülen. Die in der Feuerverzinkung eingesetzten Stoffe werden somit in nachfolgende Bäder verschleppt. Diese Bäder sind nach und nach verbraucht und müssen extern entsorgt werden. Um die Umweltbelastungen zu minimieren und eine entsprechende Kostensenkung zu erreichen, sollte eine längere Standzeit von Bädern angestrebt werden.

**[0034]** Ein Bad gilt in der Regel dann als erschöpft, wenn die Eisenkonzentration und somit die Salzkonzentration der entfettenden Lösung einen bestimmten Gehalt überschreitet, so dass die im Bad enthaltenen entfettungswirksamen Tenside und die von den Tensiden in Lösung gehaltenen Verunreinigungen nicht mehr stabil oder löslich in der Entfettungslösung vorliegen. Eine Erhöhung der Salzkonzentration erfolgt dabei in sauren Lösungen in der Regel ganz automatisch, da bei jedem Entfettungsvorgang zwangsläufig auch Eisenionen in der entfettenden Lösung gelöst werden.

**[0035]** Eine bekannte Möglichkeit zur Erhöhung der Standzeit ist der Einsatz von Phosphorsäure. Dadurch werden Eisenphosphate ausgefällt, wodurch die Eisenkonzentration und somit auch die Salzkonzentration der Lösung - bezogen auf die in Lösung befindlichen Ionen - insgesamt gesenkt wird.

**[0036]** Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung beschreitet demgegenüber einen alternativen Weg, indem der entfettenden Lösung ein Reinigungsmittel bzw. eine Lösung enthaltend eine Phosphonsäure oder ein Phosphonsäurederivat zugesetzt wird. Durch den Zusatz des phosphonsäurederivathaltigen Reinigungsmittels bildet sich überraschend ein Niederschlag aus, welcher einerseits das überschüssige Eisen bindet. Zusätzlich werden organische Verunreinigungen aus dem Bad entfernt.

**[0037]** Dies ist insoweit überraschend, da Phosphonsäurederivate eigentlich als komplexierend gelten und durch deren Zusatz die Salzkonzentration weiter erhöht wird. Trotz alledem wird die Standzeit eines Bades durch den Zusatz dieser Derivate drastisch erhöht, so dass eine

Entfettungswirkung des Bades über einen längeren Zeitpunkt aufrecht erhalten bleibt.

**[0038]** Vorzugsweise ist ein solches Phosphonsäurederivat HEDP (1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure), HEMPA (Hexamethyldiamin-tetra(methylenphosphonsäure)), HDTMP (Hexaethylenediamine-tetramethylenphosphonsäure), ATMP (Aminotrimethylenphosphonsäure), EDTMP (Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)), DTPMP (Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)) und/oder PBTC (2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure). Diese Verbindungen werden üblicherweise als Korrosionsinhibitoren eingesetzt und/oder dienen dazu, Metallionen in Lösung zu halten. Interessanterweise konnte trotzdem die Bildung eines Niederschlages bei der Zugabe einer der vorgenannten Verbindungen zu einer entfettenden Lösung beobachtet werden.

**[0039]** Durch eine bevorzugte Dosierung eines Phosphonsäurederivate kann eine Einstellung des Eisengehaltes in der Lösung des Bades erfolgen, was praktisch zu einer nahezu unbegrenzten Standzeit des Bades führt.

**[0040]** Bei dem Phosphonsäurederivat kann es sich um ein Derivat einer einfachen oder komplexen Phosphonsäure handeln.

**[0041]** Das zugesetzte Reinigungsmittel weist einen pH-Wert von weniger als 4,0 auf.

**[0042]** Die aus dem Reinigungsmittel hergestellte entfettende Lösung ist zur Entfettung einer Eisen- oder Stahloberfläche bei der Feuerverzinkung oder bei der galvanischen Behandlung von Metalloberflächen verwendet werden.

**[0043]** Die Konzentration an Phosphonsäure oder einem Phosphonsäurederivat in der entfettenden Lösung beträgt bevorzugt 0,0001 bis 50%, insbesondere 0,1 bis 10%, bezogen auf die vorhandene Menge an freier Säure in der entfettenden Lösung. Dabei enthält die entfettende Lösung in jedem Fall zumindest eine Säure.

**[0044]** Dabei kann eine Phosphonsäure auch separat einer bereits bestehenden Reinigungslösung zur Metallfällung zugesetzt werden.

**[0045]** Vor, während oder nach der Entfettung, also dem Eintauchen der Metalloberfläche in ein saures Bad, kann Phosphonsäure oder ein Phosphonsäurederivat von bevorzugt 0,0001 bis 10%, insbesondere 0,01 bis 1%, bezogen auf die vorhandene Menge an freier Säure, in der entfettenden Lösung zudosiert werden.

**[0046]** Zusätzlich zur Zugabe der Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates kann auch eine Mineralsäure und/oder eine organische Säure zugegeben werden, um eine verstärkte Reinigungs- bzw. Niederschlagsbildung zu erreichen. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und/oder Salpetersäure. Bevorzugte organische Säuren sind Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure und/oder Essigsäure.

**[0047]** Die Konzentration der Mineralsäure und/oder organischen Säure in der entfettenden Lösung beträgt

vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

**[0048]** Zusätzlich enthält die entfettende Lösung Tenside, insbesondere nichtionische, anionische und/oder kationische Tenside, wobei sich ein Anteil an Phosphonsäure oder Phosphonsäurederivat besonders positiv auf die Löslichkeit von nichtionischen Tensiden auswirkt, insbesondere in einer besonders bevorzugten Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1-1Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der entfettenden Lösung.

**[0049]** Unabhängig von der besonders bevorzugten Erhöhung der Wirksamkeit der Tenside in Lösung für die Zugabe an Phosphonsäure oder Phosphonsäurederivat hat der Einsatz von phosphonsäure- oder phosphonsäurederivathaltiger Lösung auch zu einer Erhöhung der Löslichkeit von Fetten und Ölen in einer tensidfreien Lösung, so dass der Einsatz auch bei einer Entfettung von Metallen mit tensidfreien entfettenden Lösungen Vorteile hat. Allerdings ist die entfettende Wirkung einer tensidhaltigen Lösung in Kombination mit einer Phosphonsäure oder einem Phosphonsäurederivat wesentlich höher.

**[0050]** Darüber hinaus kann die entfettende Lösung auch Inhibitoren enthalten, um die Aufnahme von Eisenionen aus den behandelten Metalloberflächen zu minimieren. Inhibitoren vermindern einerseits die Metallaufnahme und reduzieren andererseits die Bildung von Wasserstoff und sollen teilweise auch das Eindiffundieren von Wasserstoff in das Metallgefüge vermindern. Außerdem wird die Standzeit von Beizen erhöht, da der Metallgehalt dann langsamer steigt. Deshalb werden die Inhibitor-haltigen Beizlösungen teilweise auch als Sparbeizen bezeichnet. Die Inhibitoren sind üblicherweise Stoffe, welche die Metalloberfläche mit einem Überzug, teilweise monomolekularen Film überziehen. Bekannte Inhibitoren sind ungesättigte Diole wie z.B. Butindiol bzw. deren Derivate, organische Schwefelverbindungen wie Thioharnstoff bzw. dessen Derivate oder Stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Hexamethylentetramin oder quarternäre Stickstoffverbindungen oder andere Inhibitoren. Diese legen in einer Konzentration von 0,01 - 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung vor.

**[0051]** Weitere bevorzugte Zusätze der Entfettungslösung sind Lösemittel, Lösevermittler, Stellmittel und/oder Duftstoffe jeweils in einer bevorzugten Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%.

## Patentansprüche

1. Verwendung einer entfettenden Lösung bei der Entfettung von Eisen- oder Stahloberflächen bei der Feuerverzinkung oder Galvanotechnik **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung eine Phosphonsäure und/oder ein Phosphonsäurederivat und ein entfettungswirksames Tensid enthält,

wobei die entfettende Lösung eine weitere Säure aufweist und einen pH-Wert von weniger als 4,0 .

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung einen Gehalt an Phosphonsäure von 0,0001 bis 50%, bezogen auf die Menge an freier Säure in der entfettenden Lösung aufweist. 5
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung einen Tensidgehalt von 0,01 bis 10 Gew.% aufweist. 10
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entfettende Lösung zusätzlich zumindest ein Lösungsmittel, ein Inhibitor, ein Lösevermittler, ein Stellmittel und/oder einen Duftstoff in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.% enthält. 15
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Inhibitoren wobei die entfettende Lösung einen Inhibitor aufweist, um die Aufnahme von Eisenionen aus den behandelten Metalloberflächen zu minimieren, welcher zwischen 0,01 und 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, liegt. 25
6. Verfahren zur Entfettung einer Eisen- oder Stahloberfläche bei der Feuerverzinkung oder der galvanischen Behandlung der Metalloberfläche, **gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:** 30
  - a) Vorlage einer tensidhaltigen Lösung mit einem pH-Wert von weniger als 4,0 zur Entfettung der Metalloberfläche 35
  - b) Entfetten der Metalloberfläche durch Einbringen in die tensidhaltige Lösung; und
  - c) Zugabe einer phosphonsäure- und/oder phosphonsäurederivathaltigen Lösung mit einem pH-Wert von weniger als 4,0 vor, während oder nach dem Entfetten der Metalloberfläche in die tensidhaltige Lösung zur Verminderung des Metallionengehaltes in der Lösung, wobei die gebildete Lösung zusätzlich zur Phosphonsäure oder dem Phosphonsäurederivat eine oder mehrere weitere Säuren aufweist. 45
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Phosphonsäure oder des Phosphonsäurederivates in der Lösung in Schritt c) 0,0001 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an freier Säure in der zur Entfettung bzw. Beizenentfettung verwendeten Lösung beträgt. 50

## Claims

1. Use of a degreasing solution in the degreasing of iron or steel surfaces in hot dipped galvanizing or electroplating, **characterized in that** the degreasing solution contains a phosphonic acid and/or a phosphonic acid derivative and a surfactant which has a degreasing action, where the degreasing solution comprises a further acid and has a pH of less than 4.0. 5
2. Use according to Claim 1, **characterized in that** the degreasing solution has a content of phosphonic acid of from 0.0001 to 50%, based on the amount of free acid in the degreasing solution. 10
3. Use according to either of the preceding claims, **characterized in that** the degreasing solution has a surfactant content of from 0.01 to 10% by weight. 15
4. Use according to any of the preceding claims, **characterized in that** the degreasing solution additionally contains at least one solvent, an inhibitor, a solubilizer, a suspending agent and/or a fragrance in a concentration of from 0.001 to 10% by weight. 20
5. Use according to any of the preceding claims, **characterized in that** the concentration of inhibitors in the case of the degreasing solution comprising an inhibitor in order to minimize the uptake of iron ions from the treated metal surfaces which is in the range from 0.01 to 1% by weight, based on the total weight of the solution. 25
6. Process for degreasing an iron or steel surface in hot dipped galvanizing or the electrochemical treatment of the metal surface, **characterized by the following steps:** 30
  - a) provision of a surfactant-containing solution having a pH of less than 4.0 for degreasing the metal surface 35
  - b) degreasing of the metal surface by introduction into the surfactant-containing solution; and
  - c) addition of a solution containing a phosphonic acid and/or phosphonic acid derivative and having a pH of less than 4.0 during or after degreasing of the metal surface to the surfactant-containing solution in order to reduce the metal ion content in the solution, where the solution formed comprises one or more further acids in addition to the phosphonic acid or the phosphonic acid derivative. 45
7. Process according to Claim 6, **characterized in that** the proportion of the phosphonic acid or the phosphonic acid derivative in the solution in step c) is from 0.0001 to 50% by weight, based on the total amount 50

of free acid in the solution used for degreasing or pickling degreasing.

## Revendications

1. Application d'une solution dégraissante pour dégraisser des surfaces de fer ou d'acier, galvanisées à chaud ou un traitement galvanique, **caractérisée en ce que** la solution dégraissante contient de l'acide phosphonique et/ou un dérivé d'acide phosphonique et un agent tensio-actif dégraissant, la solution dégraissante contient un autre acide et elle a un pH inférieur à 4,0. 5
2. Application selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la solution dégraissante a une teneur en acide phosphonique comprise entre 0,0001-50% rapportée à la quantité d'acide libre dans la solution dégraissante. 10
3. Application selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la solution dégraissante a une teneur en agent tensio-actif comprise en 0,01-10% pondéraux. 15
4. Application selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la solution dégraissante contient en plus au moins un solvant, un inhibiteur, un détachant, un agent de fixation et/ou un parfum avec une concentration de 0,001-10% pondéraux. 20
5. Application selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la concentration d'inhibiteur, de la solution dégraissante contenant un inhibiteur pour minimiser la prise d'ions de fer de la surface métallique traitée, se situe entre 0,01 et 1% pondéraux par rapport au poids total de la solution. 25
6. Procédé de dégraissage d'une surface de fer ou d'acier galvanisée à chaud ou ayant subi un traitement galvanique de la surface métallique, procédé **caractérisé par** les étapes suivantes consistant à : 30
- a) disposer d'une solution contenant un agent tensio-actif, ayant un pH inférieur à 4,0 pour dégraisser la surface du métal, 35
- b) dégraisser la surface du métal en appliquant la solution contenant un agent tensio-actif, et 40
- c) ajouter une solution d'acide phosphonique et/ou contenant des dérivés d'acide phosphoni- 45

que ayant un pH inférieur à 4,0 pendant ou après le dégraissage de la surface du métal, à la solution d'agent tensio-actif pour réduire la teneur en ions métal de la solution, la solution formée ayant en plus de l'acide phosphonique ou du dérivé d'acide phosphonique, un ou plusieurs autres acides.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la teneur en acide phosphonique ou en dérivés d'acide phosphonique dans la solution selon l'étape c) est comprise entre 0,0001-50% pondéraux par rapport à la quantité totale d'acide libre dans la solution utilisée pour le dégraissage ou l'enlèvement de décapant. 50

**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**

- EP 1310306 A1 [0003]
- WO 2009033830 A1 [0004]
- WO 2008122478 A1 [0004]
- DE 1223656 B [0004]
- EP 0789094 B1 [0004]