(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 425 144**

(51) Int. CI.:

***C11D 1/72*** (2006.01)
***C11D 1/835*** (2006.01)
***C23G 1/14*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2008 E 08839358 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2205711**

(54) Título: **Composición de limpiador para superficies metálicas**

(30) Prioridad:

**15.10.2007 DE 102007000501**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**11.10.2013**

(73) Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)**
**TRAKEHNER STRASSE 3**
**60487 FRANKFURT, DE**

(72) Inventor/es:

**KOMP, CAROLA y**
**SCHÖNFELDER, ECKART**

(74) Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de limpiador para superficies metálicas

La invención se refiere a una composición de limpiador alcalina acuosa con un contenido de al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante, de acuerdo con la invención, para superficies metálicas que se puede utilizar para actuar de manera demulsionante y liberar a disoluciones de baño (= baños de limpieza, baños) acuosas, alcalinas, que contengan tensioactivos, que en su caso estén ensuciadas con contaminantes orgánicos apolares tales como, por ejemplo, aceite o aceites y/u otros contaminantes predominante o totalmente orgánicos tales como, por ejemplo, grasa o grasas, jabón o jabones, y/u otro u otros agentes auxiliares para el mecanizado de metales, por ejemplo agentes auxiliares para el trefilado, con inclusión de compuestos orgánicos aniónicos y suciedad en forma de partículas, al añadir al menos un compuesto orgánico catiónico, y liberar en gran parte o por completo de estos contaminantes a la composición de limpiador. La invención se refiere también a un baño ensuciado correspondiente, que contiene una composición de limpiador alcalina acuosa con un contenido de al menos un tensioactivo no iónico de acuerdo con la invención con acción demulsionante, y a un concentrado correspondientemente de mayor concentración, para preparar una composición de limpiador alcalina acuosa, entre otras maneras, por dilución con agua.

El procedimiento de limpieza para esta composición de limpiador puede servir en este caso, en particular, como paso previo, ya sea antes del pretratamiento de superficies metálicas de sustratos antes del pintado, antes del tratamiento o pasivación de superficies metálicas tales como por ejemplo flejes o piezas, o bien antes de la limpieza con una instalación industrial de lavado, o como etapa de limpieza intermedia, por ejemplo antes de un acabado de mecanismos o motores.

A menudo, los baños limpiadores para la limpieza de objetos metálicos, que han de eliminar los ensuciamientos procedentes en especial en la elaboración de metales y, en particular, de la protección anticorrosiva de las superficies metálicas de objetos metálicos, son hechos funcionar inicialmente en un estado demulsionante. Sin embargo, tras algún tiempo, el estado demulsionante del baño pasa a un estado emulsionante, y a menudo el poder de limpieza disminuye con ello de manera constante. Tal estado se puede originar, dependiendo del ritmo de fabricación y del grado de ensuciamiento, así como en caso de elevadas incorporaciones de aceite y otros contaminantes, al cabo de un periodo de tiempo desde aproximadamente un día hasta aproximadamente 8 semanas. Se plantean por tanto las cuestiones de cómo devolver al baño de limpiador a un estado de alto poder de limpieza y qué esfuerzos deben aplicarse para ello en el mantenimiento del baño. En este caso, mantenimiento del baño significa: 1º) eventualmente análisis de la composición, valor de pH y/o alcalinidad del baño, 2º) eventualmente, reposición del baño, especialmente con uno o varios tensioactivos y/o uno o varios reforzadores de limpiador ("builders"), 3º) retirada de aceite y otros contaminantes tales como por ejemplo suciedad en forma de partículas, del baño, y 4º) eventualmente reposición de agua. Sin embargo, a pesar de la adición de grandes cantidades de tensioactivos demulsionantes, a menudo ya no se puede conseguir el estado demulsionante del baño.

En tales casos, parece que en particular un contenido elevado de emulsionantes, inhibidores de la corrosión tales como por ejemplo sulfonatos de petróleo y/o auxiliares de trefilado actúan de manera perturbante como contaminantes en el baño. Los altos contenidos de compuestos orgánicos aniónicos en el baño de limpiador muy ensuciado, en especial tensioactivos con acción aniónica, impiden mediante sus cargas negativas del mismo signo, que se encuentran en las superficies de las gotitas de aceite, la atracción mutua de las gotitas de aceite dispersadas en el baño. Impiden, por consiguiente, la coalescencia de las gotitas de aceite para formar gotitas de aceite de mayor tamaño, y por lo tanto la acción demulsionante para formar gotitas de mayor tamaño y la separación de aceite, que después, eventualmente, incluso se pueda acumular en la superficie del baño, de donde se pueda quitar fácilmente.

Son alternativas simples para resolver, reducir o evitar este problema los procedimientos de limpieza con un rebose continuo, en los cuales se descartan continuamente cantidades correspondientes de disolución de baño, o bien procedimientos de limpieza en los cuales se llegue de una manera relativamente lenta a un grado elevado o alto de ensuciamiento, y en los cuales se reemplaza entonces toda la disolución de baño por una nueva disolución de baño en el marco de la limpieza y el mantenimiento del baño. Ambas alternativas son caras.

Los baños de limpieza muy sucios tienen a menudo un contenido de aceite en el intervalo de 1 a 6 o incluso de 1 a 30 g/L (por litro de disolución de baño) con inclusión de los otros contaminantes, un contenido de grasas, jabones y otros compuestos orgánicos aniónicos en el intervalo de 0,3 a 3,5 g/L, y un contenido de agentes tensioactivos a menudo en el orden de magnitud de aproximadamente 1 g/L.

Tales baños de limpieza muy ensuciados tienen a menudo altos niveles de aceites y otros contaminantes, entre ellos diversos agentes tensioactivos: para un contenido total de sustancias orgánicas en el baño de, por ejemplo, aproximadamente 10 g/L, hay en determinados casos aproximadamente 6 g/L de aceite, aproximadamente 3 g/L de grasas y jabones y aproximadamente de 0,5 a 2 g/L de tensioactivos, de los cuales, sin embargo, a menudo sólo hay contenidos en el intervalo de aproximadamente 30 a 70% en peso de tensioactivos no iónicos, que son necesarios para la limpieza, y con frecuencia incluso aproximadamente 0,3 g/L son emulsionantes procedentes del ensuciamiento, ya que en las grasas, jabones y emulsionantes están contenidos aproximadamente de 1,5 a 3 g/L de

los denominados compuestos orgánicos aniónicos, que en parte han sido añadidos, por ejemplo, a los inhibidores de la corrosión y agentes lubricantes, y también a partir de grasas que se hidrolizan por reacción en medio alcalino y forman compuestos orgánicos aniónicos. En particular, los compuestos orgánicos aniónicos tales como, entre otros, tensioactivos que actúan de manera aniónica, aparecen con frecuencia en ensuciamientos. Además, frecuentemente está contenido un componente básico de limpiador con alrededor de 3 a 50 g/L de uno o varios reforzadores de limpiador.

Así, en la industria del automóvil, para eliminar aceite y otros contaminantes de la zona de limpieza que se encuentra en una instalación de pretratamiento previa a una zona de fosfatado, se emplean a menudo también sistemas de filtración de membrana, que son costosos y difíciles de limpiar, para permitir una depuración lo más continua posible del baño de limpiador y asegurar un elevado poder de limpieza lo más constante posible.

En la limpieza de superficies especialmente metálicas, tales como por ejemplo carrocerías o elementos de carrocería, antes del fosfatado y antes del pintado que le sigue, se ha intentado desde hace muchos años implantar un baño que sea estable durante largo tiempo a pesar de la entrada de aceite y otros contaminantes orgánicos apolares. Todas o muchas de estas impurezas provienen de agentes para la protección anticorrosiva transitoria (temporal), de la preparación y/o del tratamiento de las superficies metálicas. Debido a la entrada, a menudo continua, de aceite y otros contaminantes orgánicos apolares en el baño de lavado, se requiere de vez en cuando, o de forma continua, un mantenimiento del baño para eliminar los aceites y los otros contaminantes orgánicos apolares y para mantener o restablecer un elevado poder de limpieza.

Como procedimientos de mantenimiento de baño, formando parte de procedimientos de limpieza, se utilizan hoy en día de forma industrial:

1. Procedimientos discontinuos de mantenimiento de baño sin elevadas inversiones para el mantenimiento del baño, especialmente en instalaciones de pequeño tamaño;

2. Procedimientos continuos de mantenimiento de baño con un separador de aceite, tal como por ejemplo un tanque de sedimentación, un quita-aceites, separador por coalescencia, separador, una centrífuga o dispositivos similares para la separación de aceite (en especial métodos sin membrana basados en la acción de la gravedad y la diferencia de densidad como principio de separación) para separar y eliminar aceites y otros contaminantes orgánicos apolares del baño limpiador y su circuito, en donde las impurezas del baño limpiador se acumulan de manera continua en el separador de aceite y se pueden retirar cuando sea necesario;

3. Procedimientos continuos de mantenimiento de baño con un proceso de filtración por membrana, costoso y de mantenimiento laborioso, con una instalación de filtración por membrana (por ejemplo, sistemas de ultrafiltración o microfiltración). Las membranas de estos sistemas dejan pasar los componentes inorgánicos, una parte de los tensioactivos y el agua, y retienen en gran medida los componentes orgánicos apolares.

En un procedimiento discontinuo sin medidas de mantenimiento de baño para mejorar y/o mantener el baño a menudo se utiliza una instalación, que en cada caso se ha puesto en marcha en estado limpio, y se ha utilizado hasta que ha aparecido un elevado o alto ensuciamiento con aceites y otros contaminantes orgánicos apolares. En este caso, el poder de limpieza del baño de limpiador disminuye de manera constante. Finalmente, por regla general se desecha el baño ensuciado. Se necesita una reposición del baño para poderlo utilizar de nuevo con un alto poder de limpieza.

En un procedimiento continuo de mantenimiento de baño a menudo se pone en marcha un baño en un estado limpio y se sigue utilizando durante el mayor tiempo posible, siendo retirada en una proporción determinada la suciedad con aceites y otros contaminantes orgánicos apolares de manera continua o de manera repetida a cortos intervalos, y siendo completadas las sustancias requeridas para la limpieza, de manera continua o de manera repetida a cortos intervalos, con el fin de hacer funcionar el baño limpiador con el máximo rendimiento de limpieza posible y en condiciones lo más regulares que sea posible. En este caso, sin embargo, las superficies de las membranas de los procedimientos de filtración por membrana se cargan fácilmente con grasa, suciedad en forma de partículas y otros contaminantes y obstruyen los canales de los poros de las membranas, de forma que entonces éstos tienen que ser limpiados, por ejemplo mediante aclarado. Todos los procedimientos de filtración por membrana requieren una cantidad extraordinaria de mano de obra y son muy costosos.

El baño limpiador se utiliza sobre todo como una etapa previa antes del pre-tratamiento de superficies de sustratos antes del pintado o antes del tratamiento o pasivación de las superficies metálicas, o bien antes del uso de una instalación de lavado industrial o para la limpieza intermedia. Típicamente, un baño limpiador contiene, además de agua, al menos un tensioactivo y eventualmente también al menos una sustancia reforzadora ("builder") perteneciente a los componentes básicos del limpiador, tal como por ejemplo en cada caso al menos un borato, carbonato, hidróxido, fosfato, silicato, eventualmente al menos un disolvente orgánico y/o eventualmente al menos un aditivo tal como por ejemplo al menos un antiespumante, así como eventualmente al menos un aceite arrastrado y eventualmente otros contaminantes.

Como tensioactivo o tensioactivos, típicamente se añade al baño acuoso al menos un tensioactivo no iónico. Sin embargo, debido al ensuciamiento de las superficies metálicas, a menudo son arrastrados compuestos orgánicos

aniónicos, aceites y/o frecuentemente contaminantes orgánicos apolares, en especial grasas y/o jabones. Preferiblemente, el baño de limpiador es mantenido constantemente en un estado demulsionante. El estado demulsionante del baño de limpiador se logra mediante la adición o mediante el contenido de al menos un agente tensioactivo no iónico de acuerdo con la invención. Preferiblemente, al baño de limpiador demulsionante no se le añade ningún tensioactivo aniónico y/o anfótero, porque con estos tensioactivos no se puede limpiar de manera demulsionante.

Además, en el baño de limpiador se pueden encontrar, además de agua, en especial reforzadores de limpiador, inhibidores de decapado, inhibidores de la corrosión, y eventualmente otros aditivos. Habitualmente, en los países más industrializados, no están contenidas cantidades apreciables de disolventes orgánicos ni en la suciedad ni en el baño recién preparado.

El documento EP 0 054 895 A1 enseña una mezcla de tensioactivos para la limpieza a máquina de superficies duras, tales como botellas, que comprende un tensioactivo etoxilado-propoxilado no iónico con una cadena de alquilo de 6 a 18 átomos de carbono y eventualmente un remate de grupos terminales $R^2$ ó $R^3$ en forma de un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y sales de amonio cuaternario.

El documento DE 25 56 527 A1 describe agentes de limpieza para metales con alquilpoliglicol-terc.-butil éteres de determinada fórmula en especial como supresores de espuma.

El documento DE 40 14 859 A1 divulga el uso de una combinación de tensioactivos iónicos y no iónicos, que contiene un éter mixto de alqu(en)il-polietilenglicol con remate de grupos terminales $R^5$ ó $R^7$; no está descrita la adición de un compuesto orgánico catiónico.

El documento DE 33 15 951 A1 se refiere al uso de poli(éteres de glicol) rematados en sus grupos terminales con grupos alquilo de 4-8 átomos de carbono, como aditivos supresores de espuma en baños limpiadores con baja formación de espuma.

El documento WO 98/26034 A1 se refiere a mezclas acuosas de tensioactivos para piezas metálicas que han de ser limpiadas y están ensuciadas con tierra, a base de determinados tensioactivos no iónicos y sustancias aniónicas-anfóteras, así como sustancias que contienen flúor y tensioactivos.

El documento DE 32 47 431 A1 describe procedimientos para la regeneración o el reciclaje de disoluciones de desengrasado y limpieza acuosas, sin mencionar tensioactivos no iónicos con acción demulsionante, rematados en los grupos terminales, en donde, debido a la insuficiente eliminación de aceite, debe realizarse una rotura de emulsión.

El documento DE 102006018216 A1, publicado el 31/10/2007, enseña procedimientos para la limpieza demulsionante y menciona numerosos tensioactivos y polímeros orgánicos catiónicos que son posibles, en principio, para configurar un procedimiento de limpieza demulsionante. Como tensioactivos demulsionantes se indican en este caso determinadas clases de tensioactivos no iónicos o catiónicos con su composición básica.

Es un objeto de la invención proponer una composición de limpiador acuosa, con la cual un baño de limpiador para superficies metálicas ensuciadas pueda ser purificado de manera más fácil y/o más barata de aceite o aceites, de otros contaminantes orgánicos apolares, de suciedad en forma de partículas, de jabón o jabones y/o de otro u otros agentes auxiliares del mecanizado de metales, tales como por ejemplo agentes auxiliares para el trefilado. Un objeto adicional consiste en proponer una composición de limpiador acuosa con la cual se pueda trabajar de manera demulsionante incluso en caso de una fuerte contaminación del baño de limpiador con compuestos orgánicos aniónicos.

El objetivo se consigue con una composición de limpiador alcalina acuosa para la limpieza de superficies metálicas, que contiene al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante y al menos un tensioactivo catiónico, en donde el al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante está basado en alquil-alcoholes etoxilados que tienen uno o dos grupos alquilo con, en cada caso, un promedio de 7,5 a 16,5 átomos de carbono y con un promedio de 5,5 a 18,5 grupos de óxido de etileno (EO) por cada grupo alquilo, y con uno o dos remates de grupos terminales, de los cuales al menos un remate de grupos terminales es un grupo isopropilo, isobutilo, terc.-butilo y/o bencilo, en donde el tensioactivo no está propoxilado, y en donde el al menos un tensioactivo catiónico es un compuesto de amonio cuaternario que tiene uno o dos grupos aromáticos y/o aromáticos sustituidos.

La invención también se consigue con un baño ensuciado que contiene una composición de limpiador alcalina acuosa que contiene el al menos un tensioactivo no iónico de acuerdo con la invención con acción demulsionante y el al menos un tensioactivo catiónico de acuerdo con la invención y una suciedad.

La invención se consigue además con un concentrado acuoso para una composición de limpiador alcalina acuosa, en el cual el al menos un tensioactivo no iónico de acuerdo con la invención con acción demulsionante y el al menos un tensioactivo catiónico de acuerdo con invención están contenidos en una concentración mayor en un factor de 5 a 5.000 que en la composición de limpiador alcalina acuosa que se puede preparar a partir del mismo, Preferiblemente, para diluir el concentrado se utiliza agua con la calidad del agua de suministro doméstico y/o agua

totalmente desalificada. Preferiblemente, el concentrado se diluye con agua en un factor dentro del intervalo de 50 a 3.500, de 100 a 3.000, o de 200 a 2.500, de manera especialmente preferible en el intervalo de 300 a 2.000 o de 400 a 1.500 o de 500 a 1.000. Este concentrado sirve para preparar una composición de limpiador alcalina acuosa, entre otras maneras, mediante dilución con agua, pero eventualmente también mediante adición de otras sustancias, tales como por ejemplo componentes básicos de limpiador y/o aditivos.

Se ha comprobado ahora que los tensioactivos no iónicos con acción demulsionante de acuerdo con la invención a base de alquil-alcoholes etoxilados son extraordinariamente adecuados por su poder de limpieza, su efecto demulsionante y su escasa tendencia a la formación de espuma, para una composición de limpiador acuosa alcalina con acción demulsionante, en especial y al mismo tiempo por estas tres propiedades.

Incluso sin la presencia de al menos un compuesto orgánico catiónico, el al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante de acuerdo con la invención actúa de manera demulsionante. Cuanto más intensamente actúa de manera demulsionante uno de tales tensioactivos, es más adecuado para el baño de limpiador demulsionante. No obstante, también es aconsejable que tenga también un elevado poder de limpieza y una baja tendencia a la formación de espuma.

En particular, el tensioactivo no iónico con acción demulsionante de acuerdo con la invención presenta un grupo bencilo en al menos un remate de grupos terminales. En particular, presenta sólo un remate de grupos terminales. Los grupos alquilo pueden ser, de manera independiente entre sí, lineales o ramificados, y, de manera independiente entre sí, estar saturados o insaturados. En la composición de limpiador de acuerdo con la invención pueden estar presentes varios tensioactivos no iónicos con acción demulsionante de acuerdo con la invención, con estructura molecular significativamente diferente, que correspondan a la reivindicación principal.

Preferiblemente, el tensioactivo no iónico con acción demulsionante de acuerdo con la invención es al menos un alquil-alcohol etoxilado con uno o dos grupos alquilo que tienen un promedio, en cada caso, de 7,5 a 14,5 átomos de carbono, y en particular con un promedio de 5,5 a 18,5 grupos EO por cada grupo alquilo, así como uno o dos remates de grupos terminales, de los cuales al menos un remate de grupos terminales es un grupo isopropilo, isobutilo, terc.-butilo y/o bencilo, en particular al menos un grupo bencilo es un remate de grupos terminales, en donde el tensioactivo no está propoxilado. En particular, presenta sólo un grupo alquilo. Los grupos alquilo pueden ser, de manera independiente entre sí, lineales o ramificados, y, de manera independiente entre sí, estar saturados o insaturados.

De manera especialmente preferida, el tensioactivo no iónico con acción demulsionante de acuerdo con la invención es al menos un alquil-alcohol etoxilado con uno o dos grupos alquilo que tienen en cada caso un promedio de 7,5 a 12,5 átomos de carbono, y en particular con un promedio de 7,5 a 14,5 grupos EO por cada grupo alquilo, y con uno o dos remates de grupos terminales, de los cuales al menos un remate de grupos terminales es un grupo isopropilo, isobutilo, terc.-butilo y/o bencilo, en especial en cada caso es al menos un grupo terc.-butilo y/o bencilo, en particular al menos un grupo bencilo es un remate de grupos terminales, en donde el tensioactivo no está propoxilado. En particular, presenta sólo un grupo alquilo. Los grupos alquilo pueden ser, de manera independiente entre sí, lineales o ramificados, y, de manera independiente entre sí, estar saturados o insaturados.

De manera muy especialmente preferible, el tensioactivo no iónico con acción demulsionante de acuerdo con la invención es al menos un alquil-alcohol etoxilado que tiene un grupo alquilo con un promedio de 8,5 a 11,5 átomos de carbono y en particular con un promedio de 9,5 a 12,5 grupos EO por cada grupo alquilo, y con un grupo bencilo como remate de grupos terminales, en donde el tensioactivo no está propoxilado. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, y puede ser saturado o insaturado.

Los tensioactivos no iónicos ("alquil-alcoholes") con acción demulsionante de acuerdo con la invención pueden tener, de manera independiente entre sí, uno o dos grupos alquilo ramificados o sin ramificar (= lineales) que, de manera independiente entre sí, están saturados o insaturados. En el caso de dos grupos alquilo se trata de tensioactivos gemelos. Eventualmente, cada grupo alquilo puede presentar, de manera independiente entre sí, en cada caso uno o varios grupos aromáticos, aromáticos sustituidos, fenólicos y/o fenólicos sustituidos, en donde sobre todo se prefieren como sustituyentes grupos amino, hidroxilo, carbonilo y/o nitro. Un grupo alquilo del al menos un tensioactivo con acción demulsionante de acuerdo con la invención contiene un promedio de 7,5 a 16,5 átomos de carbono, en particular en cada caso un promedio de 7,5 a 14,5, de 8,5 a 12,5 ó de 8,5 a 11,5 átomos de carbono, y por término medio de 5,5 a 18,5 grupos EO, en particular por término medio de 6,5 a 16,5, de 7,5 a 14,5 o de 9,5 a 12,5 grupos EO (óxido de etileno), en particular en cada caso un promedio de 7,5 a 12,5, de 8,5 a 11,5 o de 9,5 a 10,5 grupos EO. El remate de grupos terminales puede contener, para cada grupo alquilo y de manera independiente entre sí, isopropilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo, en particular bencilo o terc.-butilo.

El al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante y el al menos un tensioactivo catiónico como compuesto de amonio cuaternario que tiene uno o dos grupos aromáticos y/o aromáticos sustituidos pueden actuar de manera demulsionante en una composición de limpiador alcalina acuosa, que eventualmente está ensuciada, sin y con contacto con al menos un compuesto orgánico catiónico adicional tal como por ejemplo al menos un compuesto polímero orgánico catiónico. El al menos un compuesto orgánico catiónico puede reaccionar químicamente en la composición de limpiador con el al menos un compuesto orgánico apolar y/o con el al menos un

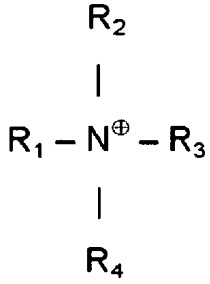
compuesto orgánico aniónico. Estas reacciones químicas discurren a menudo muy rápidamente. Los participantes en la reacción forman así en la mayoría de los casos compuestos difícilmente solubles en agua y/o insolubles en agua, y en muchos casos inactivos, que a menudo pueden acumularse en la superficie del baño y, eventualmente, en el fondo del recipiente del baño y/o en sus paredes. Con frecuencia, éstos se pueden eliminar del baño con relativa facilidad. El tensioactivo no iónico con acción demulsionante de la invención actúa en este caso en particular por su geometría molecular específica. Tiene la misión de limpiar intensamente, formar la menor cantidad posible de espuma, y al mismo tiempo actuar de manera demulsionante en la mayor medida posible. Debido a una baja tendencia a la formación de espuma en las aplicaciones convencionales, también es apropiado para aplicaciones por rociado.

Preferiblemente, la composición de limpiador de acuerdo con la invención puede contener además al menos otro tensioactivo no iónico, al menos un tensioactivo anfifílico, al menos un polímero orgánico catiónico, al menos un reforzador de limpiador ("builder"), al menos un inhibidor de la corrosión y/o al menos otro aditivo, así como eventualmente contraiones correspondientes a los tensioactivos anfifílicos, tensioactivos catiónicos y/o compuestos polímeros catiónicos. Preferiblemente, a la composición de limpiador de acuerdo con la invención no se le añade intencionadamente ningún tensioactivo aniónico, ningún otro compuesto orgánico aniónico, eventualmente con excepción de al menos un inductor de la disolución aniónico, y/o ningún compuesto orgánico apolar. En muchas formas de realización es recomendable no añadir intencionadamente ningún compuesto polímero catiónico. Preferiblemente, en determinadas formas de realización la composición de limpiador de acuerdo con la invención no contiene ningún compuesto polímero catiónico a base de polietilenimina y/o ningún inhibidor de la corrosión.

Preferiblemente, la composición de limpiador de acuerdo con la invención puede contener además al menos un tensioactivo no iónico etoxilado-propoxilado, en particular con un punto de enturbiamiento inferior a 20°C. Este tensioactivo no iónico puede actuar además como antiespumante.

De manera muy especialmente preferible, la composición de limpiador comprende al menos algunas veces al menos un polímero orgánico catiónico, necesariamente al menos un compuesto de amonio cuaternario con uno o dos grupos aromáticos y/o aromáticos sustituidos, preferiblemente seleccionado de compuestos anfifílicos de la fórmula general (I), para la reacción química con compuestos orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos, en particular procedentes de ensuciamientos.

El al menos un tensioactivo catiónico en la composición de limpiador de acuerdo con la invención es un compuesto de amonio cuaternario con uno o dos grupos aromáticos y/o aromáticos sustituidos. Preferiblemente, el al menos un tensioactivo catiónico está seleccionado de compuestos anfifílicos de la fórmula general (I)



en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno en forma de compuesto de amonio cuaternario,

en donde $R_1$ representa un grupo alquilo - saturado o insaturado - que tiene un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 8 a 18 átomos de carbono, en cada caso con una estructura de cadena lineal o ramificada,
en donde eventualmente el grupo alquilo $R_1$ puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o estar reemplazado por los mismos, en donde $R_2$ es hidrógeno, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo terciario o bencilo) o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 18 átomos de carbono, ya sea de estructura de cadena lineal o ramificada,
en donde eventualmente el grupo alquilo $R_2$ contiene uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o bien está reemplazado por los mismos, en donde $R_3$ y $R_4$ son, de manera independiente entre sí, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular

con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo), y/o bien un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 10, en cada caso con estructura de cadena ya sea lineal o ramificada,
en donde $R_3$ y/o $R_4$, de manera independiente entre sí, contienen al menos uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, o bien pueden estar reemplazados por éstos,
en donde eventualmente $R_2$, $R_3$ y/o $R_4$, de manera independientemente entre sí, pueden contener y/o representar uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo.

De manera especialmente preferible, al menos un tensioactivo catiónico tiene uno o dos grupos bencilo.

Preferiblemente, el al menos compuesto orgánico catiónico puede estar presente en la composición de limpiador de acuerdo con la invención aproximadamente en un contenido o al menos en un contenido tal como sea necesario para su reacción química sustancial o completa con los compuestos orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos presentes en la composición de limpiador.

Preferiblemente, la composición de limpiador de acuerdo con la invención contiene inmediatamente antes de su reacción química un contenido de compuestos orgánicos catiónicos en el baño - especialmente en el caso de un funcionamiento discontinuo - en una cantidad con la cual la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos respecto a compuestos orgánicos aniónicos se mantiene en el baño en el intervalo de 0,1:1 a 10:1.

Preferiblemente, los contenidos del al menos un tensioactivo de acuerdo con la invención con acción demulsionante a base de alquil-alcoholes etoxilados con remate de grupos terminales y los contenidos del al menos un compuesto orgánico catiónico, en la composición de limpiador de acuerdo la invención, pueden ser elegidos aproximadamente de manera tal, o al menos de manera tal, que la composición de limpiador trabaja en la zona débilmente aniónica, en la zona débilmente catiónica, o de manera neutra con respecto a la carga.

Por valoración según Epton se puede medir este estado. Preferiblemente, la composición de limpiador de acuerdo con la invención a menudo se sitúa, en particular dependiendo de su concentración de sustancias activos, en un intervalo de -0,005 g/L a +0,025 g/L, de -0,02 g/L a +0,08 g/L o bien de -0,1 g/L a +0,2 g/L de sustancias orgánicas catiónicas. Sólo con un contenido de sustancias especialmente polares en el baño, los valores pueden situarse también en un intervalo de -0,1 g/L a +0,4 g/L de sustancias orgánicas catiónicas, lo que probablemente es debido al método de ensayo. Resulta ventajoso el mantener una estrecha tolerancia tal como aquí se ha mencionado.

La valoración en dos fases según Epton se lleva a cabo cubriendo con diclorometano la composición de limpiador a ensayar, después de diluir con agua desionizada y tras neutralización con control de papel indicador de pH, y valorándola con una disolución de sustancia catiónicamente activa como reactivo y una mezcla indicadora a base de un colorante catiónico y un colorante aniónico, con agitación vigorosa. La agitación se interrumpe repetidamente, para esperar a la separación de las dos fases. Al aproximarse al punto final, la emulsión que se forma por la fuerte agitación se hace cada vez más fácilmente separable, de modo que se continúa con más cuidado la valoración y se agita entre tanto cada vez vigorosamente hasta que se alcanza el punto final. Se considera como punto final el momento en que ha desaparecido por completo el color rojo de la fase de diclorometano y ha dejado una coloración en la mayoría de los casos débilmente azul-verdosa o incolora o de color violeta. El consumo del reactivo se puede transformar mediante cálculo en el contenido molar de componentes aniónicos.

Cuando se trabaja en una instalación industrial, es difícil alcanzar y mantenerse en el estado de la composición de limpiador que es neutro con respecto a la carga. Por lo tanto, la composición de limpiador puede trabajar a menudo de manera sólo débilmente aniónica o débilmente catiónica. Sin embargo, estas zonas y el punto neutro respecto a la carga, que se encuentra entre ambas, son las zonas de trabajo más ventajosas. Por otra parte, en cuanto a la determinación del contenido del al menos un compuesto catiónico se puede trabajar con respecto a la composición de limpiador de acuerdo con la invención de manera tal que en particular sólo después de que, o en particular también cuando se ha llegado a un cierto grado de contaminación por compuestos orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos en la composición de limpiador, es decir, se ha acumulado una cierta cantidad de compuestos orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos en la composición de limpiador, se añade una cantidad de al menos un compuesto catiónico a la composición de limpiador contaminada. Esta cantidad añadida de al menos un compuesto catiónico o bien la cantidad de al menos un compuesto catiónico alcanzada después de ello en la composición de limpiador puede situarse entonces, preferiblemente, en el orden de magnitud en el cual la composición de limpiador trabaja en la zona débilmente aniónica, en el punto neutro con respecto a la carga, o en la zona débilmente catiónica (= modo de trabajo demulsionante). Esto permite que los compuestos orgánicos apolares y/o los compuestos orgánicos aniónicos reaccionen químicamente en la composición de limpiador en gran parte o por completo con el al menos un compuesto catiónico y formen compuestos difícilmente solubles en agua y/o insolubles en agua. Estos compuestos difícilmente solubles y/o insolubles en agua pueden ser retirados por lo general del baño de una manera relativamente fácil. Por ejemplo, pueden ser retirados en gran parte o por completo a través de la eliminación de contaminantes tales como aceite y/o otra suciedad, por ejemplo por desnatado, es decir, retirándolos de la superficie. La retirada de estos compuestos orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos a través de la eliminación de sus productos de reacción sirve para mantener durante un largo tiempo o de

manera permanente el baño en condiciones operativas, incluso a pesar de incorporaciones adicionales de compuestos orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos, sin llegar a medidas especialmente costosas para la limpieza o al reemplazo del baño de limpìador.

Preferiblemente, el al menos un compuesto orgánico catiónico se añade (o se añade de nuevo) a la composición de limpiador sólo cuando una determinada cantidad mínima de compuestos orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos ha sido incorporada al baño de limpiador, y por lo tanto está contenida en la composición de limpiador. Mientras tanto, es decir, antes de la primera adición o desde una adición hasta la siguiente adición de al menos un compuesto orgánico catiónico a la composición de limpiador, el contenido del al menos un compuesto orgánico catiónico en la composición de limpiador es con preferencia predominantemente muy bajo o relativamente bajo.

La composición de limpiador de acuerdo con la invención se emplea, en particular, a) antes del tratamiento, antes de la pasivación y/o para la protección anticorrosiva de las superficies metálicas con un baño acuoso que contiene tensioactivo, b) antes del denominado pretratamiento de superficies metálicas de sustratos, por ejemplo antes del pintado, por ejemplo con una composición para pretratamiento (tratamiento de conversión), tal como, por ejemplo, mediante fosfatado, antes del ensamblaje, antes del conformado y/o antes del pintado, c) antes del uso de una instalación industrial de lavado y/o d) antes del acabado de un mecanismo o motor.

En lo que sigue no se hace distinción entre baño, disolución de baño y baño de limpiador, y por lo tanto en la mayoría de los casos se habla de "baño". En este caso, estos términos también incluyen, por ejemplo, una disolución que se aplica, por ejemplo, por pulverización.

El baño acuoso alcalino que contiene tensioactivo, utilizado para la limpieza alcalina, tiene preferiblemente un pH en el intervalo de pH de 7 a 14, en especial en el intervalo de pH 8 a 13, o de pH 8 a 12, de manera muy especial en el intervalo de pH 9 a 11 .

Los aceites utilizados en la práctica son hoy en día mezclas de composición muy compleja que tienen un gran número de sustancias diferentes, además de los componentes del aceite de base. Por consiguiente, en muchos casos un aceite puede contener alrededor de 50 sustancias diferentes. El término "aceite" en el sentido de esta solicitud, debe significar en este caso, por una parte, una "composición que contiene aceite", que es una composición a base de muchos compuestos con carácter esencialmente oleoso, que al menos contiene un aceite de base y típicamente también al menos un compuesto orgánico aniónico, tal como por ejemplo al menos un compuesto a base de sulfonato de petróleo. Por otra parte, el término "aceite" en el sentido de esta solicitud significa también al menos un aceite de base a partir de esta composición que contiene aceite. Cuando se ensucia el baño, interfiere en particular dicho al menos un aceite de base, pero también grasa o grasas, jabón o jabones, el al menos uno o varios compuestos orgánicos aniónicos y/o muchas otras sustancias añadidas al aceite de base, así como sus productos de reacción, en particular con agua, ya que por su causa el poder de limpieza del baño disminuye o incluso llega a desaparecer. Influye de manera particular en el estado del baño el al menos un compuesto orgánico aniónico. Como aceites que eventualmente contribuyen a la contaminación del baño, pueden entrar en consideración a menudo aceites nafténicos y/o alifáticos. Estos aceites se consideran los mejores aceites para el mecanizado. En determinadas circunstancias son denominados también o se emplean, por ejemplo, como aceites de enfriamiento brusco, aceites de temple, aceites de desprecio, aceites anticorrosivos, emulsiones lubricantes refrigerantes, aceites lubricantes refrigerantes, aceites de corte y/o aceites de conformado.

Aunque el contenido de aceites en el baño de acuerdo con la invención puede llegar en principio también a valores elevados tales como por ejemplo 1 g/L, 5 g/L ó 10 g/L, en el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención, el contenido ya sea de aceite o aceites (en el sentido estricto) o de composición que contiene aceite (= aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, que eventualmente pueden proceder en parte de los componentes de los aceites, pero en parte también de reacciones químicas de los componentes de la composición que contiene aceite) en el baño, se mantiene preferiblemente, en especial en el caso de un funcionamiento en continuo, en no más de 3 g/L, en particular no más de 2,5, 2, 1,5, 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 ó 0,1 g/L, o bien, preferiblemente, en el intervalo de 0,01 a 3 g/L, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,02 a 2,2 g/L o de 0,03 a 1,5 g/L, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 1 g/L. Para ello se toman muestras del centro del baño, en donde se han de encontrar en la superficie del baño pocas o incluso ninguna porciones de fase oleosa, especialmente si se funciona en un estado demulsionante. En el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención es particularmente preferible que el contenido de aceite o aceites en el baño de limpiador, con inclusión de otros contaminantes, se mantenga en el intervalo de 0,03 a 2 ó de 0,05 a 1 g/L, y el contenido de tensioactivos se mantenga en el intervalo de 0,05 a 0,7 g/L o de 0,1 a 1,6 g/L, lo que depende en particular de la instalación y de la manera de hacerla funcionar. Sin embargo, no siempre ha de aparecer como contaminación un aceite de base, sobre todo si los contaminantes son restos de una grasa de embutición profunda y/o un jabón para el conformado en frío.

Como contaminantes orgánicos apolares pueden aparecer en especial aceite o aceites, grasa o grasas, jabón o jabones, agentes auxiliares del mecanizado de metales tales como, por ejemplo, auxiliares de trefilado y/o, eventualmente también suciedad en forma de partículas, que proceden al igual que el aceite o aceites en particular del mecanizado de metales y/o de agentes para protección contra la corrosión. La suciedad en forma de partículas

puede aparecer además como una mezcla esencialmente a base de polvo, abrasiones, por ejemplo de material o materiales metálicos, caucho, material o materiales plásticos y/o abrasivo o abrasivos, virutas metálicas, depósitos de soldadura y/o perlas de soldadura.

Los compuestos orgánicos aniónicos pertenecen principalmente a los contaminantes orgánicos polares y por lo general llevan al menos un grupo carboxilo, grupo hidroxicarboxilo, grupo fosfato, grupo fosfonato, grupo sulfonato y/o grupo sulfato. Por lo general, estos compuestos son adecuadamente solubles en agua en medio alcalino. Son compuestos orgánicos aniónicos anfifílicos, tales como por ejemplo tensioactivos aniónicos, sulfonato o sulfonatos de petróleo, ácido o ácidos aminocarboxílicos, jabón o jabones y/o sus derivados. A menudo actúan como inhibidores de la corrosión y/o como lubricantes. Con frecuencia se utilizan como aditivos para los aceites. Las sustancias añadidas a los aceites como aditivos tales como por ejemplo inhibidores de la corrosión, auxiliares de conformado, aditivos para formulación, biocidas, etc., pueden ser en cada caso, de manera independientemente entre sí, polares o apolares, no cargadas, o bien estar cargadas aniónicamente. No obstante, la fracción principal de estos aditivos se cuenta, al menos en su mayor parte, entre los compuestos orgánicos aniónicos. Sin embargo, el resto de las sustancias de estos aditivos están presentes en la mayoría de los casos en cantidades relativamente pequeñas. A menudo no interfieren o no lo hacen de manera sustancial.

Las grasas y los aceites se pueden hidrolizar a menudo en medios alcalinos acuosos y forman de este modo jabones, que también se pueden incluir entre los compuestos orgánicos aniónicos, tales como por ejemplo a base de ácido caprílico, ácido láurico, ácido oleico, ácido palmítico y/o ácido esteárico, en particular a base de caprilatos alcalinos, lauratos alcalinos, oleatos alcalinos, palmitatos alcalinos y/o estearatos alcalinos, tales como, por ejemplo, estearato de sodio y/o de potasio o en particular otros carboxilatos correspondientes. A partir de grasas y aceites grasos se pueden formar en el agua compuestos hidrolizados (jabones), que a menudo tienen propiedades similares a tensioactivos y que pueden ser (al mismo tiempo) polares y/o apolares.

La suciedad contiene típicamente al menos un aceite, y muchas veces también al menos un compuesto orgánico aniónico. En caso de emplear aceite o aceites con muchos aditivos se produce a menudo en la práctica una limitación del modo de funcionamiento demulsionante del baño, porque el contenido de compuestos orgánicos aniónicos, que se van recogiendo en el baño durante la limpieza es demasiado alto. El poder demulsionante inicial o previamente existente del baño disminuye al aumentar la contaminación, por ejemplo, por compuesto o compuestos orgánicos aniónicos y puede agotarse fácilmente, cuando el contenido de compuestos orgánicos aniónicos es demasiado grande, ya que los compuestos orgánicos aniónicos se pueden acumular en el baño y limitar cada vez más el poder de limpieza del baño. Por tanto, un tensioactivo demulsionante que inicialmente actúa de manera demulsionante puede perder después su efecto demulsionante en el baño. En las condiciones habituales de un baño de limpiador, un agente tensioactivo demulsionante tiene una acción demulsionante, pero puede su acción demulsionante en particular por la incorporación y/o la reacción para formar compuestos orgánicos aniónicos.

En particular, el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención está previsto para procedimientos de limpieza y baños con impurezas que tienen contenidos de compuestos orgánicos aniónicos, en especial contenidos de compuestos orgánicos aniónicos en el intervalo de 0,2 g/L hasta niveles muy altos, tales como por ejemplo en el orden de magnitud de aproximadamente 100 g/L. Muchas veces, los niveles se sitúan en el intervalo de 0,25 a 60 g/L o en el intervalo de 0,3 a 40 g/L, de manera especialmente frecuente en el intervalo de 0,35 a 30 g/L o en el intervalo de 0,4 a 20 g/L, de manera muy especialmente frecuente en el rango de 0,45 a 15 g/L, en el intervalo de 0,5 a 10 g/L o en el intervalo de 0,55 a 5 g/L. No obstante, de acuerdo con la invención se puede trabajar fácilmente y de manera adecuadamente demulsionante si los niveles correspondientes en el baño incluyen y/o se les han añadido aditivos correspondientes.

En muchos casos es ventajoso o incluso necesario limitar el contenido de compuestos orgánicos aniónicos en un baño a ciertos valores máximos, porque de lo contrario la demulgencia de aceite se reduce o impide de modo que el contenido de aceite y otros contaminantes en el baño aumenta y se reduce el poder de limpieza del baño. En muchas variantes de ejecución, el contenido de compuestos orgánicos aniónicos está limitado a los valores en lo posible no superiores a, por ejemplo, 50 g/L, por ejemplo mediante el uso de un sistema de centrífuga para separar por centrifugación la suciedad de la superficie del baño. Por ejemplo, en una instalación industrial para piezas muy conformadas, antes del tratamiento adicional, especialmente para la protección anticorrosiva de las superficies metálicas, antes de la pasivación, antes del pretratamiento, por ejemplo, con una composición para el tratamiento de conversión, tal como por ejemplo el fosfatado, antes del ensamblado y/o antes del conformado, a veces puede recomendarse permitir no más de, por ejemplo, 5 g/L de compuestos orgánicos aniónicos en un baño alcalino acuoso, que contenga tensioactivo. En una instalación de limpieza de carrocería en la industria del automóvil, eventualmente puede ser necesario no permitir más de, por ejemplo, 1 g/L de compuestos orgánicos aniónicos en el baño de limpiador, para poder hacer funcionar la instalación de manera continua y sin medidas especiales de mantenimiento del baño.

Por tanto, el contenido de compuestos orgánicos aniónicos en un baño de limpiador puede afectar en muchas instalaciones a la acción demulsionante del baño a causa de determinadas clases de aceite o aceites igualmente contenidos en la contaminación incluso a niveles muy bajos: por ejemplo, a menudo ya son suficientes aproximadamente 0,05 o aproximadamente 0,1 g/L de compuestos orgánicos aniónicos para reducir la acción demulsionante o incluso impedirla por completo, lo cual depende también, entre otras cosas, de la naturaleza de las

sustancias presentes.

En la limpieza de las superficies metálicas de composiciones que contienen aceite, el tamaño de las gotitas de aceite primeramente desprendidas es habitualmente muy pequeño, es decir, a menudo tienen un diámetro que se sitúa aproximadamente en el intervalo de 0,5 a 5 o incluso hasta 50 µm. Sin embargo, una gran superficie límite entre el aceite y el agua es por lo general energéticamente desfavorable, de modo que el sistema químico tiende a que varias pequeñas gotitas de aceite concurran para formar al menos una más grande. Este proceso se denomina también coalescencia. Sin embargo, se detiene cuando las gotitas de aceite alcanzan un radio de curvatura que viene dado por la geometría del tensioactivo o la mezcla de tensioactivos que se utilice. En este caso, en muchas variantes de realización se recomienda ajustar por medio de la selección de los tensioactivos, su contenido y su mezcla, un determinado radio de curvatura de las gotitas de aceite tal como el radio de curvatura predominantemente posible en los baños originado por la estructura de las gotitas de aceite. En este caso, el procedimiento puede ser optimizado con un ajuste fino. Preferiblemente, en muchas variantes de ejecución este radio de curvatura se ajusta de manera que el aceite en un baño agitado no sólo ya no se demulsiona y no se acumula ninguna fase oleosa en la superficie del baño, o ya no lo hace intensamente, pero en un baño estático tal como por ejemplo en un depósito decantador (separador de aceite) se separa espontáneamente y se acumula en la superficie del baño en forma de una fase oleosa, que a menudo contiene también, sin embargo, otros contaminantes distintos del aceite.

Se ha comprobado ahora que gracias a la adición eventualmente repetida de al menos un compuesto orgánico catiónico, que en particular puede ser también al menos un tensioactivo y/o al menos un polímero catiónico tal como, por ejemplo, al menos un polielectrolito catiónico, se puede mantener el estado demulsionante. Se denomina aquí estado demulsionante a un estado del baño, en el cual los componentes de la composición que contiene aceite, es decir, en particular aceite o aceites y compuesto o compuestos orgánicos aniónicos, se separan y se acumulan en particular sobre la superficie del baño y se puede reunir y eliminar, en particular, en forma de una fase oleosa. De esta manera, se puede limpiar fácilmente el baño por recogida de los contaminantes desde la superficie del baño.

La demulgencia es causada por el hecho de que pequeñas gotitas de aceite concurren y producen gotas de aceite de mayor tamaño. Si las gotas de aceite son lo suficientemente grandes, pueden flotar en la superficie del baño y allí se continúan acumulando. Este proceso se puede ver afectado e incluso interrumpido por niveles de emulsionantes y/o de compuestos orgánicos aniónicos.

El estado demulsionante de un baño se puede reconocer en que, con reducida o ninguna agitación, se separa espontáneamente una fase oleosa y eventualmente se acumula en la superficie del baño y/o, en raros casos, en el fondo del recipiente del baño como fase oleosa, mientras que con alguna o intensa agitación de la composición de limpiador no se separa fase oleosa. Preferiblemente, no se añade ningún emulsionante al baño o bien, en algunas variantes de ejecución, se añade intencionadamente sólo una pequeña cantidad de hasta 0,5 g/L de al menos un emulsionante, con preferencia hasta 0,2 g/L, de manera especialmente preferible hasta 0,05 g/L, en particular si el baño tiene poca o ninguna agitación del baño. En ciertas circunstancias, al menos un emulsionante puede ser arrastrado por la contaminación. Los tensioactivos demulsionantes y los compuestos orgánicos catiónicos actúan como demulsionantes. A menudo, los tensioactivos no iónicos utilizados para la limpieza actúan en este caso también como demulsionantes. En particular, actúan como demulsionantes cuando la disposición de las moléculas de tensioactivo en las gotitas de aceite no conduce a una curvatura excesiva. En este caso, el tamaño de gota de las gotitas de aceite indica el estado del baño: cuanto más pequeñas sean las gotitas de aceite, más emulsionante es el baño, y cuanto más grandes sean las gotitas de aceite, más intensamente demulsionante es el baño.

El proceso de coalescencia se reduce o incluso se interrumpe en el baño por la presencia de compuestos orgánicos aniónicos, ya que los compuestos orgánicos aniónicos adsorbidos sobre las gotitas de aceite generan carga del mismo signo en las gotitas de aceite, lo que a su vez conduce a que las gotitas de aceite se repelan entre sí. Mediante la adición de, por ejemplo, compuestos orgánicos catiónicos, se puede neutralizar parcial o completamente tal carga aniónica, de modo que a partir de entonces se produce un estado demulsionante y puede continuar la coalescencia de las gotitas de aceite.

En la práctica, esto significa para muchas variantes de ejecución que se determine el contenido de compuestos orgánicos aniónicos en la disolución del baño mediante valoración según Epton y después se añadan al baño cantidades correspondientes de al menos un compuesto orgánico catiónico. Por tanto, las cantidades totales de compuestos orgánicos catiónicos contenidas en el baño, se pueden elegir preferiblemente de manera tal que se consiga de nuevo el estado demulsionante y/o éste continúe en la medida deseada. Para ello puede ser ventajoso en muchas variantes de ejecución ajustar un estado justamente demulsionante pero no un estado fuertemente demulsionante.

Al menos un tensioactivo demulsionante, que está contenido en el baño y/o ha sido añadido al baño, está seleccionado de los tensioactivos con acción demulsionante no iónicos, de acuerdo con la invención. Habitualmente, todos los tensioactivos catiónicos pueden actuar de manera demulsionante a través de la interacción con al menos un compuesto orgánico aniónico. Además, muchos tensioactivos no iónicos actúan de manera demulsionante en particular debido a su geometría molecular, la polaridad de la molécula entera y/o la mezcla de tensioactivos. El al menos un tensioactivo demulsionante sirve en este caso para reducir la tensión superficial, para limpiar, para

demulsionar, para ajustar las propiedades emulsionantes o demulsionantes y/o para reducir la tendencia a la formación de espuma. El al menos un tensioactivo no iónico demulsionante actúa también como agente tensioactivo demulsionante mientras que las condiciones de funcionamiento estén ajustadas de manera que el mismo se halle en un estado demulsionante, lo que depende esencialmente de la composición química, del tipo y la cantidad de los contaminantes, del contenido de sal y de la temperatura del baño, así como de la naturaleza y potencia de la circulación del baño o de las bombas.

Tanto los contenidos totales de tensioactivos demulsionantes como también los contenidos de tensioactivos no iónicos con acción demulsionante de acuerdo con la invención en la composición de limpiador alcalina acuosa se sitúan preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 60 g/L o de 0,03 a 30 g/L, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 20 g/L, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,08 a 15 g/L, o de 0,1 a 10 g/L. Por tanto, se sitúan a menudo en el intervalo de 0,5 a 8 g/L o de 1 a 6,5 g/L o de 2 a 5 g/L. En la mayoría de los casos, en procedimientos por rociado se utilizan contenidos de tensioactivos demulsionantes y contenidos de los tensioactivos no iónicos con acción demulsionante de acuerdo con la invención en el intervalo de 0,1 a 5 g/L, y en procedimientos por inmersión en el intervalo de 0,2 a 10 g/L, por lo general con independencia de que se trate de procedimientos continuos o discontinuos. En algunas formas de realización, es posible mantener bajo los contenidos de tensioactivo, de modo que los tensioactivos no iónicos con acción demulsionante, de acuerdo con la invención, estén presentes preferiblemente en la composición de limpiador alcalina acuosa en el intervalo de 0,01 a 6 g/L o de 0,03 a 3 g/L, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 2 g/L, y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,08 a 1,5 g/L, de 0,1 a 1 g/L o bien de 0,12 a 0,7 g/L.

Preferiblemente, los contenidos de tensioactivos catiónicos y/o de polímeros orgánicos catiónicos se sitúan en el momento de la adición de los mismos a la composición de limpiador alcalina acuosa ensuciada y antes de que reaccionen químicamente, en el intervalo de 0,1 a 100 g/L o de 0,3 a 60 g/L, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,5 a 40 g/L, y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,8 a 20 g/L o de 1 a 10 g/L. Por tanto, a menudo se sitúan en el intervalo de 2 a 8 g/L o de 3 a 6 g/L. En algunas formas de realización es posible mantener bajos estos niveles, por lo que los tensioactivos no iónicos con acción demulsionante, de acuerdo con la invención, están presentes en la composición de limpiador alcalina acuosa preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 6 g/L o de 0,03 a 3 g/L, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 2 g/L, y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,08 a 1,5 g/L, de 0,1 a 1 g/L o bien de 0,12 a 0,7 g/L.

Preferiblemente, los contenidos de tensioactivos catiónicos y/o de polímeros orgánicos catiónicos después de la reacción química de los tensioactivos catiónicos y/o de los polímeros orgánicos catiónicos con los contaminantes presentes en la composición de limpiador acuosa alcalina son cero, están a nivel de trazas o bien se sitúan en el intervalo de 0,001 a 5 g/L o de 0,003 a 3 g/L de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,005 a 2 g/L o de 0,01 a 1,5 g/L, y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 1 g/L o de 0,1 a 0,5 g/L. En muchas formas de realización, los contenidos de tensioactivos catiónicos y/o polímeros orgánicos catiónicos se mantienen en este orden de magnitud por largo tiempo, preferiblemente en este orden de magnitud en la composición de limpiador acuosa alcalina hasta la siguiente adición de tensioactivos catiónicos y/o polímeros orgánicos catiónicos tras una contaminación más intensa.

Los contenidos de tensioactivos demulsionantes y/o de otros tensioactivos no iónicos particulares se pierden parcialmente junto con las suciedades de los baños de limpiador, y por tanto deben ser repuestos de nuevo, de manera correspondiente, para conservar o restablecer el poder de limpieza. Los agentes tensioactivos que no son tensioactivos no catiónicos normalmente no experimentan reacciones químicas, habitualmente permanecen en solución y por tanto habitualmente continúan parcialmente o en gran proporción en el baño, pero son eliminados parcialmente con las suciedades del baño.

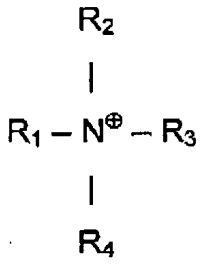
En el funcionamiento discontinuo, al eliminar la suciedad puede ser útil cambiar todo el contenido del baño de limpieza (cambio de baño) cuando se limpia la instalación.

En el procedimiento de la invención, al menos un compuesto orgánico catiónico que está contenido en el baño de limpiador y/o es añadido al mismo, consiste en tensioactivos catiónicos y eventualmente polímeros orgánicos catiónicos. Aquí, la expresión "polímero catiónico", como también en los demás lugares en donde no están especificadas las otras variantes poliméricas adicionales, representa una selección de entre el grupo consistente en polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros de bloque catiónicos y copolímeros de injerto catiónicos. Los compuestos orgánicos catiónicos sirven en particular para procurar el modo de funcionamiento y la acción demulsionantes del baño, eventualmente demasiado débilmente demulsionantes o incluso nulamente demulsionantes, que contiene al menos un tensioactivo no iónico demulsionante, gracias a la acción demulsionante del al menos un tensioactivo no iónico de acuerdo con la invención y también el al menos un tensioactivo, y/o reforzarla y/o para prolongar el modo de funcionamiento y la acción demulsionantes del baño el mayor tiempo posible o incluso mantenerlos permanentemente. Gracias al modo de funcionamiento demulsionante, se separa aceite del baño, y se prolonga la vida del baño.

Al menos un compuesto orgánico catiónico adicional se selecciona preferiblemente a) de compuestos anfifílicos que contienen al menos un grupo amonio cuaternario y/o al menos un grupo anular que tiene al menos un átomo de nitrógeno como un grupo de cabeza, en donde o bien el al menos un átomo de nitrógeno del grupo anular o bien el

grupo anular tienen al menos una carga positiva, y el al menos un grupo alquilo, de manera independiente entre sí, - saturado o insaturado - que tiene en cada caso un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, con en cada caso estructura de cadena lineal o bien ramificada, en donde los grupos alquilo eventualmente sustituidos de manera independiente entre sí - saturados o insaturados, ramificados o sin ramificar - pueden contener en cada caso uno o varios grupos aromáticos o pueden haber sido reemplazados por éstos, y en donde eventualmente al menos un grupo alquilo puede tener otro número medio de átomos de carbono diferente del al menos otro grupo alquilo, y/o b) de polímeros catiónicos que en el caso de polímeros catiónicos solubles en agua a menudo también son polielectrolitos catiónicos, en donde los polímeros catiónicos contienen al menos un grupo amonio cuaternario y/o al menos un grupo heterocíclico cargado positivamente que contiene al menos un nitrógeno, con 5 ó 6 átomos en el anillo y al menos cinco unidades de un elemento estructural básico de monómero o de varios - en particular uno, dos, tres, cuatro o cinco - elementos estructurales básicos de monómero diferentes en al menos una cadena de polímero. Como unidades estructurales básicas de monómero entran aquí en consideración polímeros catiónicamente cargados, en especial polielectrolitos catiónicos, y en particular los que contienen el al menos un átomo de nitrógeno cuaternario, al menos un grupo guanidinio, al menos un grupo imidazolina cuaternizada (= grupo imidazolio), al menos un grupo oxazolio cuaternizado y/o al menos un grupo piridilo cuaternizado (= grupo piridinio), tales como por ejemplo los basados en etilenimina o etileniminas, compuestos de hexametilendiaminoguanidio, oxazolio, vinilimidazolio, compuestos de vinilpiridinio tales como por ejemplo los cloruros correspondientes. Pueden presentar, en particular, de 1 a 1.000.000 grupos de amonio cuaternario y/o de 1 a 1.000.000 grupos heterocíclicos positivamente cargados que contienen nitrógeno, con 5 o 6 átomos de anillo en una molécula, en cada caso de manera independiente entre sí, preferiblemente de 5 a 800.000 de manera especialmente preferible de 15 a 600 000, y de manera muy especialmente preferible de 25 a 400.000. En una molécula pueden aparecer, en particular, de 5 a 1.500.000 unidades de un elemento estructural básico de monómero o de varios elementos estructurales básicos de monómero diferentes, en cada caso, de manera independiente entre sí, preferiblemente de 25 a 1.100.000, de manera especialmente preferible de 75 a 600.000, y de manera muy especialmente preferible de 100 a 200.000. En el caso de elementos estructurales básicos de monómero de diferentes clases en una molécula, éstos pueden - eventualmente en ciertas regiones - estar dispuestos de manera estadística, isotáctica, sindiotáctica, atáctica y/o en bloques, por ejemplo en forma de copolímeros de bloque o copolímeros de injerto.

En este caso al menos un compuesto orgánico catiónico tiene la fórmula general (I)



en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno como compuesto de amonio cuaternario,

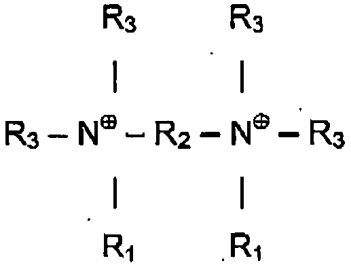
en donde $R_1$ representa un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 8 a 18 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada,
en donde el grupo alquilo $R_1$ eventualmente puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o bien puede estar reemplazado por los mismos,
en donde $R_2$ es hidrógeno, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 18 átomos de carbono, con una estructura de cadena lineal o bien ramificada,
en donde eventualmente el grupo alquilo $R_2$ puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o estar reemplazado por los mismos,
siendo $R_3$ y $R_4$, de manera independiente entre sí, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo terciario o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 10, en cada caso con estructura de cadena lineal o ramificada,
en donde $R_3$ y/o $R_4$, de manera independiente entre sí, contienen al menos uno o varios grupos aromáticos y/o

fenólicos, o bien pueden estar reemplazados por éstos
en donde eventualmente $R_2$, $R_3$ y/o $R_4$, de manera independiente entre sí, pueden contener y/o representar uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo.

De manera particularmente preferible, al menos un tensioactivo catiónico tiene uno o dos grupos bencilo.

En los compuestos de la fórmula general (I) se prefiere especialmente elegir en el caso de $R_2$ grupos alquilo con 1 o bien de 8 a 16 átomos de carbono, y se prefiere muy especialmente seleccionarlos con 1 o bien de 10 a 14 átomos de carbono. En compuestos de la fórmula general (I) se prefiere especialmente elegir en el caso de $R_3$ grupos alquilo con 1 ó 6 átomos de carbono, estos últimos en particular como grupo bencilo.

En este caso al menos un compuesto orgánico está seleccionado preferiblemente de compuestos anfifílicos de la fórmula general (II)

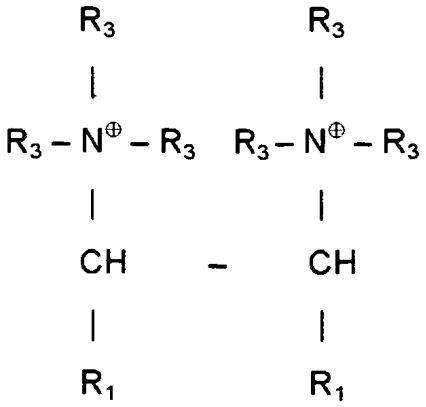


en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno como compuesto de amonio cuaternario,

en donde $R_1$ de manera independiente entre sí representa un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada,
en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_1$, de manera independiente entre sí, puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos y/o puede estar reemplazado por los mismos,
en donde $R_2$ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 22 átomos de carbono, con configuración de cadena lineal o bien ramificada, pudiendo contener el grupo alquilo $R_2$ eventualmente uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o bien estar reemplazado por los mismos,
en donde $R_3$, de manera independiente entre sí, es hidrógeno, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 10, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada,
en donde al menos uno de los grupos alquilo $R_3$, de manera independiente entre sí, contiene uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos y/o está reemplazado por los mismos, en donde eventualmente $R_2$, de manera independiente entre sí, puede contener uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo,
en donde eventualmente al menos un grupo $R_3$, de manera independiente entre sí, puede contener y/o representar uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo.

En compuestos de la fórmula general (II) se prefiere especialmente elegir en el caso de $R_2$ grupos alquilo con 1 o bien de 8 a 16 átomos de carbono, y se prefiere muy especialmente seleccionarlos con 1 o bien de 10 a 14 átomos de carbono. En compuestos de la fórmula general (II) se prefiere especialmente elegir en el caso de $R_3$ grupos alquilo con 1 ó 6 átomos de carbono, estos últimos en particular como grupo bencilo.

En este caso al menos un compuesto orgánico catiónico está seleccionado preferiblemente de compuestos anfifílicos de la fórmula general (III)



en donde N⊕ representa nitrógeno como compuesto de amonio cuaternario, pudiendo estar CH - CH eventualmente

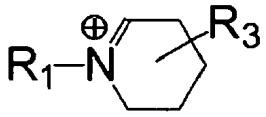
reemplazado por CH - $R_4$ - CH,
en donde $R_4$ de manera independiente entre sí representa un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 14 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada
en donde al menos uno de los grupos alquilo $R_4$, de manera independiente entre sí, contiene uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos y/o está reemplazado por los mismos
en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_4$, de manera independiente entre sí, también puede contener al menos un grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo OH y grupo nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo,

en donde eventualmente N⊕ - CH puede estar reemplazado por N⊕ - $R_5$ - CH,

en donde $R_5$ representa, de manera independiente entre sí, un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 8 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada,
en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R^5$, de manera independiente entre sí, puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos y/o puede estar reemplazado por los mismos,
en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_5$, de manera independiente entre sí, puede contener también al menos un grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo OH y grupo nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo,
en donde $R_1$, de manera independiente entre sí, es hidrógeno o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal bien ramificada,
en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_1$, de manera independiente entre sí, puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos y/o puede estar reemplazado por los mismos,
en donde $R_3$, de manera independiente entre sí, es hidrógeno, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o grupo bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular, con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 10, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada,
en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_3$, de manera independiente entre sí, puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos y/o puede estar reemplazado por los mismos,
en donde eventualmente al menos uno de los grupos $R_3$, de manera independiente entre sí, puede contener y/o representar uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo.

En compuestos de la fórmula general (III) se prefiere especialmente elegir en el caso de $R_4$ grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y se prefiere muy especialmente seleccionarlos con 2 ó 3 átomos de carbono. En compuestos de la fórmula general (III) se prefiere especialmente elegir en el caso de $R_5$ grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y se prefiere muy especialmente seleccionarlos con 2 a 5 átomos de carbono.

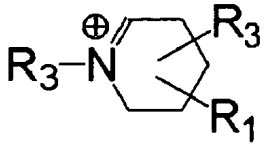
En este caso al menos un compuesto orgánico catiónico está seleccionado preferiblemente de compuestos anfifílicos de la fórmula general (IV) y sus tautómeros



en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno,

en donde al anillo de la fórmula general (IV) puede o pueden estar unidos uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho o nueve $R_3$,
en donde el $R_1$ unido al nitrógeno es obligatorio y el $R_3$ unido al anillo es opcional,
en donde el anillo tiene uno, dos o tres enlaces dobles,
en donde eventualmente en el anillo, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un átomo de oxígeno,
en donde eventualmente a este al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un $R_3$,
en donde eventualmente puede o pueden estar fusionados al primer anillo además uno, dos, tres o cuatro grupos cíclicos, que están saturados, insaturados o son aromáticos, de manera independiente entre sí, con 5 ó 6 átomos en el anillo, en donde eventualmente a este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, puede o pueden estar unidos uno, dos, tres o cuatro $R_3$, en donde eventualmente en este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un oxígeno, en donde eventualmente a este al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un $R_3$,
en donde $R_1$ representa un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono en cada caso con una estructura de cadena lineal o ramificada,
en donde eventualmente el grupo alquilo $R_1$ puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos,
en donde $R_3$, de manera independientemente entre sí, es hidrógeno, grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo nitro, grupo OH, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o grupo bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada, en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_3$ puede contener, de manera independientemente entre sí, uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos,
en donde eventualmente al menos un grupo $R_3$, de manera independientemente entre sí, puede contener uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro, en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo.

En este caso al menos un compuesto orgánico catiónico está seleccionado preferiblemente de compuestos anfifílicos de fórmula general (V) y sus tautómeros

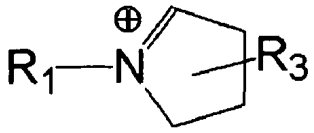


en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno,

en donde al anillo de la fórmula general (V) puede o pueden estar unidos eventualmente uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete u ocho $R_3$,
en donde el $R_3$ unido al nitrógeno y el $R_1$ unido al anillo son obligatorios y en donde el $R_3$ unido al anillo es opcional,
en donde el anillo tiene uno, dos o tres enlaces dobles, en donde eventualmente en el anillo, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un átomo de oxígeno,

en donde eventualmente a este al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un $R_3$,
en donde eventualmente puede o pueden estar fusionados al primer anillo además uno, dos, tres o cuatro grupos cíclicos que están saturados, insaturados o son aromáticos, de manera independiente entre sí, con 5 ó 6 átomos en el anillo, en donde eventualmente a este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, puede o pueden estar unidos uno, dos, tres o cuatro $R_3$, en donde eventualmente en este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un oxígeno, en donde eventualmente a este al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un $R_3$,
en donde $R_1$ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, en cada caso con una estructura de cadena lineal o ramificada,
en donde eventualmente el grupo alquilo $R_1$ puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos,
en donde $R_1$ está unido a un átomo de carbono sin ningún enlace doble o bien a un átomo de carbono que tiene un enlace doble,
en donde $R_3$, de manera independientemente entre sí, es hidrógeno, grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo nitro, grupo OH, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada, en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_3$ puede contener, de manera independientemente entre sí, uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos,
en donde eventualmente al menos un grupo $R_3$, de manera independientemente entre sí, puede contener uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro, en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo.

En este caso al menos un compuesto orgánico catiónico está seleccionado preferiblemente de compuestos anfifílicos de fórmula general (VI) y sus tautómeros

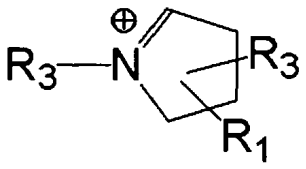


en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno,

en donde al anillo puede o pueden estar unidos eventualmente uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete $R_3$,
en donde el anillo tiene uno o dos enlaces dobles,
en donde el $R_1$ unido al nitrógeno es obligatorio y el $R_3$ unido al anillo es opcional,
en donde eventualmente en el anillo, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un átomo de oxígeno, en donde eventualmente a este al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un $R_3$,
en donde eventualmente puede o pueden estar fusionados al primer anillo además uno, dos o tres grupos cíclicos que están saturados, insaturados o son aromáticos, de manera independiente entre sí, con 5 ó 6 átomos en el anillo, en donde eventualmente a este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, puede o pueden estar unidos uno, dos, tres o cuatro $R_3$, en donde eventualmente en este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un oxígeno, en donde eventualmente a este al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un $R_3$,
en donde $R_1$ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, en cada caso con una estructura de cadena lineal o ramificada,
en donde eventualmente el grupo alquilo $R_1$ puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos,
en donde $R_3$, de manera independientemente entre sí, es hidrógeno, grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo nitro, grupo OH, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de

1 a 6 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada, en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_3$ puede contener, de manera independientemente entre sí, uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos,
en donde eventualmente al menos un grupo $R_3$, de manera independientemente entre sí, puede contener uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro, en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo.

En este caso al menos un compuesto orgánico catiónico está seleccionado preferiblemente de compuestos anfifílicos de fórmula general (VII) y sus tautómeros



en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno,

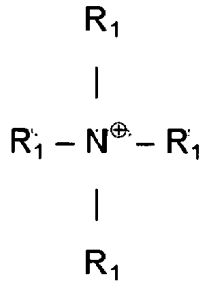
en donde al anillo puede o pueden estar unidos uno, dos, tres, cuatro, cinco o seis $R_3$,
en donde el anillo tiene uno o dos enlaces dobles,
en donde el $R_3$ unido al nitrógeno y el $R_1$ unido al anillo son obligatorios y en donde el $R_3$ unido al anillo es opcional,
en donde eventualmente en el anillo, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un átomo de oxígeno,
en donde eventualmente a este al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un $R_3$,
en donde eventualmente puede o pueden estar fusionados al primer anillo además uno, dos o tres grupos cíclicos que están saturados, insaturados o son aromáticos, de manera independiente entre sí, con 5 ó 6 átomos en el anillo,
en donde eventualmente a este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, puede o pueden estar unidos uno, dos, tres o cuatro $R_3$, en donde eventualmente en este al menos un anillo adicional de manera independiente entre sí uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un oxígeno,
en donde eventualmente a este al menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un $R_3$,
en donde $R_1$ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, en cada caso con una estructura de cadena lineal o ramificada,
en donde eventualmente el grupo alquilo $R_1$ puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos,
en donde $R_3$, de manera independientemente entre sí, es hidrógeno, grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo nitro, grupo OH, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono, en cada caso con estructura de cadena lineal o bien ramificada,
en donde eventualmente al menos uno de los grupos alquilo $R_3$ puede contener, de manera independientemente entre sí, uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos,
en donde eventualmente al menos un grupo $R_3$, de manera independientemente entre sí, puede contener uno o varios grupos seleccionados de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro, en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono de al menos un grupo alquilo.

Preferiblemente, al menos un compuesto orgánico catiónico anfífilo de las fórmulas generales (I), (II) y (III) tiene en el grupo o los grupos de cabeza con átomo de nitrógeno central en cada caso al menos un grupo hidroxilo, etilo, metilo, isopropilo, propilo y/o bencilo, de manera independiente entre sí, como $R_2$ y/o $R_3$, en donde eventualmente también pueden aparecer al menos una cadena alquílica larga y/o varias cadenas de alquilo. En los compuestos orgánicos catiónicos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), así como sus tautómeros, $R_1$ - de manera independiente entre sí, saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - tiene eventualmente uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos. En los compuestos orgánicos catiónicos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), así como sus tautómeros, $R_3$ - de manera independiente entre sí, saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - tiene eventualmente uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, en donde al menos uno de los grupos alquilo puede estar eventualmente sustituido, de manera independiente entre sí, en cada caso con al menos un grupo metilo, grupo etilo, grupo hidroxilo, grupo isopropilo, grupo propilo y/o un grupo bencilo. Preferiblemente, en los casos de los compuestos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), así como sus tautómeros, en los cuales está contenido $(PO)_y$, también aparece $(EO)_x$, pero eventualmente también es preferido que esté

contenido $(EO)_x$ solo, sin $(PO)_y$.

En los compuestos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), así como sus tautómeros, se prefiere especialmente elegir en el caso de $R_1$ grupos alquilo con 8 a 16 átomos de carbono; y se prefiere muy especialmente seleccionarlos con 10 a 14 átomos de carbono. En los compuestos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), así como sus tautómeros, se prefiere especialmente elegir x de 1 a 7 unidades; y se prefiere muy especialmente elegir x de 4 ó 5 unidades. En los compuestos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), así como sus tautómeros, se prefiere especialmente elegir y de 1 a 4 unidades; y se prefiere muy especialmente elegir y de 2 ó 3 unidades. En los compuestos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), así como sus tautómeros, se prefiere especialmente elegir en el caso de $R_3$ grupos alquilo que tengan 1 ó 6 átomos de carbono, estos últimos en particular como grupo bencilo.

En este caso al menos un compuesto orgánico catiónico está seleccionado preferiblemente de polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros catiónicos de bloque y copolímeros catiónicos de injerto, que contienen al menos un grupo catiónico de la fórmula general (VIII):



en donde el compuesto tiene de 1 a 500.000 grupos catiónicos, que de manera independiente entre sí tienen las estructuras químicas que se mencionan a continuación,

en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno como grupo amonio cuaternario,

en donde al menos un grupo amonio cuaternario tiene al menos un grupo alquilo $R_1$ que, de manera independiente entre sí, representa hidrógeno, un grupo alquilo A - saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - con un número de 1 a 200 átomos de carbono y/o
un grupo que contiene oxígeno tal como por ejemplo un grupo OH u oxígeno como un átomo de puente hacia un grupo siguiente, tal como un grupo alquilo B con un número de 1 a 200 átomos de carbono,
en donde el número mayoritario de los grupos amonio cuaternario tiene al menos dos grupos alquilo $R_1$, que de manera independiente entre sí, representan hidrógeno, un grupo alquilo A - saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - con un número de 1 a 200 átomos de carbono y/o un grupo que contiene oxígeno tal como por ejemplo un grupo OH u oxígeno como un átomo de puente a un grupo siguiente, tal como por ejemplo un grupo alquilo B con un número de 1 a 200 átomos de carbono,
en donde eventualmente al menos un grupo alquilo A y/o al menos un grupo alquilo B, de manera independiente entre sí, pueden contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos o bien puede o pueden estar reemplazados por los mismos,
en donde eventualmente al menos un grupo alquilo A y/o al menos un grupo alquilo B, de manera independiente entre sí, puede o pueden ser uno o varios grupos seleccionados de hidrógeno, grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo nitro, grupo-OH, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular, con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono del grupo alquilo A y/o del grupo alquilo B y/o puede o pueden estar reemplazados por éstos,
en donde eventualmente a al menos un grupo alquilo $R_1$, de manera independiente entre sí, puede estar unida al menos una cadena de polímero, de manera independiente entre sí ramificada o sin ramificar, con un número n de unidades de polímero de 5 a 1.000.000 elementos estructurales de monómero,
en donde las unidades de polímero de al menos un grupo catiónico están seleccionadas, al menos parcialmente, de poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones,
en donde eventualmente como elemento o elementos básicos de monómero puede o pueden aparecer, de manera independiente entre sí, al menos un monómero no cargado y/o al menos un grupo no cargado correspondiente, en donde eventualmente al menos un grupo amonio cuaternario puede estar presente, de manera independiente entre sí, con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero y/o con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero.

En los compuestos seleccionados de compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, también en al menos un compuesto puede aparecer una combinación de grupos catiónicos de al menos dos grupos catiónicos distintos de diferentes fórmulas generales VIII, IX y X y/o sus tautómeros.

En los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, el grupo catiónico que se muestra en estas fórmulas generales, y/o su grupo catiónico tautómero, en cada caso de manera independiente entre sí, puede estar presente al menos una vez, pero en muchas formas de ejecución con al menos 2 grupos catiónicos, preferiblemente con 3, 4, 5, 6, 7, 8 a 20, 21 a 30, 31 a 40, 41 a 50, 51 a 60, 61 a 100, 101 a 200, 201 a 500, 501 a 1.000, 1.001 a 2.000, 2.001 a 5.000, 5.001 a 10.000, 10.001 a 50.000, 50.001 a 100.000, 100.001 a 200.000, 200.001 a 500.000. En muchas variantes de realización se presenta una mezcla de compuestos seleccionada de compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, cuyo número de grupos catiónicos se sitúa en el intervalo de 30 a 300.000, preferiblemente en el intervalo de 100 a 100.000, muchas veces en el intervalo de 100 a 50.000, en el intervalo de 800 a 120.000 o en el intervalo de 2.000 a 250.000. Con frecuencia aparece una mezcla de estos compuestos con una anchura de banda menor o mayor del número de los grupos catiónicos y/o con una menor o mayor anchura de banda del número n de unidades de polímero. Se prefiere especialmente en este caso que tal compuesto tenga un número n de unidades de polímero que sea mayor en un factor de 1 a 1.000 que el número de grupos catiónicos, incluyendo sus grupos catiónicos tautómeros eventualmente contenidos, en especial en un factor en el intervalo de 1,5 a 100, de manera muy especialmente preferiblemente en un factor en el intervalo de 2 a 30, sobre todo en un factor en el intervalo de 3 a 12 o de 3,5 a 8

En los compuestos seleccionados de compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros existe preferiblemente al menos un grupo amonio cuaternario, de manera independiente entre sí, con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero y/o con el átomo de nitrógeno sobre la cadena del polímero, muchas veces en al menos 25% de todos los grupos de este tipo presentes, o en lo menos 75% de todos los grupos de este tipo presentes. Se presenta de manera muy especialmente preferible predominantemente, casi por completo o enteramente de manera independiente entre sí con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero y/o con el átomo de nitrógeno sobre la cadena de polímero.

En los compuestos seleccionados de compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, las unidades de polímero están seleccionadas de al menos un grupo catiónico, de manera especialmente preferida predominantemente, casi por completo, o bien enteramente, de poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones. En muchas variantes de ejecución, los compuestos de este tipo están elegidos en especial de manera que las unidades de polímero de al menos 25% de todos los grupos catiónicos, de más de 50% de todos los grupos catiónicos, de al menos 75% de todos los grupos catiónicos, de casi todos los grupos catiónicos o de todos los grupos catiónicos, en cada caso de manera independiente entre sí, están en al menos 25%, predominantemente (≥ 50%), en al menos el 75%, casi por completo o bien enteramente seleccionadas de poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas, y sus combinaciones.

En los compuestos seleccionados de compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros aparecen como elemento o elementos estructurales básicos de monómeros, de manera especialmente preferible predominantemente, casi por completo o enteramente, de manera independiente entre sí, monómeros no cargados y/o grupos no cargados correspondientes.

En los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros puede o pueden aparecer como derivados de las unidades de polímero de las poliolefinas, por ejemplo al menos un compuesto de los polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poli(alcoholes vinílicos), polivinilaminas, poli(vinilésteres) tales como por ejemplo poli(acetatos de vinilo), poli(viniléteres), poli(vinilcetonas) y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

En los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros puede o pueden aparecer como derivados de las unidades de polímero de las poliamidas, por ejemplo al menos un compuesto de los poli(aminoácidos), de las poliaramidas y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones, en especial seleccionados de ácidos diaminocarboxílicos, ácidos diaminodicarboxílicos y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

En los compuestos de las fórmulas generales VIII IX y X y sus tautómeros puede o pueden aparecer como derivados de las unidades de polímero de los poliésteres, por ejemplo al menos un compuesto de los ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxicarboxílicos, policarbonatos y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones, especialmente seleccionados de policarbonatos de poliéster y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

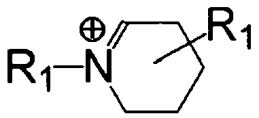
En los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X, y sus tautómeros puede o pueden aparecer como derivados de las unidades de polímero de los poliéteres, por ejemplo, al menos un compuesto de las poliéter-amidas de bloques, polialquilenglicoles, poliamidas, poliéter-éter-cetonas, poliéter-imidas, poliéter-sulfonas, y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

En los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros puede o pueden aparecer como derivados de las unidades de polímero de las poliaminas, por ejemplo al menos un compuesto de las

alquilendiaminas, polietileniminas, polímeros vinilamina y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones, en especial seleccionado de dietilendiaminas, dipropilendiaminas, etilendiaminas, propilendiaminas, trietilendiaminas, tripropilendiaminas, polietilendiaminas, polipropilendiaminas, polímeros de vinilamina y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

En los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros puede o pueden aparecer como derivados de las unidades de polímero de los polisacáridos, por ejemplo al menos un compuesto de biopolímero correspondiente, tal como los basados en celulosa, glicógeno, almidón y sus derivados, sus modificaciones, sus mezclas y sus combinaciones, especialmente seleccionado de poliglucósidos, productos de condensación de fructosa o glucosa y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

En este caso al menos un compuesto orgánico catiónico está seleccionado preferiblemente de polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros catiónicos de bloque y copolímeros catiónicos de injerto que contienen al menos un grupo catiónico de la fórmula general (IX) y/o su tautómero o tautómeros:



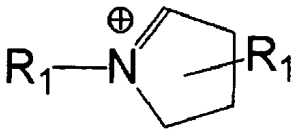
en donde el compuesto tiene de 1 a 500.000 grupos catiónicos, que de manera independiente entre sí tienen las estructuras químicas que se mencionan a continuación,

en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno,

en donde al anillo del grupo catiónico están unidos, de manera independiente entre sí, cero, uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho o nueve $R_1$,
en donde el $R_1$ unido al nitrógeno es obligatorio y el $R_1$ unido al anillo es opcional,
en donde el anillo del grupo catiónico tiene, de manera independiente entre sí, uno, dos o tres enlaces dobles,
en donde eventualmente en el anillo del grupo catiónico, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un átomo de oxígeno,
en donde eventualmente puede o pueden estar fusionados al primer anillo del grupo catiónico además uno, dos, tres o cuatro grupos cíclicos, saturados, insaturados y/o aromáticos, con 5 ó 6 átomos en el anillo de manera independiente entre sí,
en donde eventualmente a este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, puede o pueden estar unidos uno, dos, tres o cuatro $R_1$,
en donde eventualmente en este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o al menos un átomo de oxígeno,
en donde eventualmente $R_1$, de manera independiente entre sí, puede representar un grupo alquilo A - saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - con un número de 1 a 200 átomos de carbono, que eventualmente puede contener, de manera independientemente entre sí, uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos, y/o
un grupo seleccionado de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH, grupos nitro, grupos $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o grupos $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo que contiene oxígeno, que puede contener oxígeno como un átomo de puente hacia un grupo alquilo B siguiente - saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - con un número de 1 a 200 átomos de carbono, que eventualmente puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, de manera independiente entre sí, o bien puede estar reemplazado por los mismos y/o
eventualmente un grupo seleccionado de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono en cada caso de al menos uno de los grupos alquilo A y/o B y/o
en donde eventualmente a al menos uno de los grupos $R_1$, de manera independiente entre sí, puede estar unida al menos una cadena de polímero, de manera independiente entre sí ramificada o sin ramificar, con un número n de unidades de polímero de 5 a 1.000.000 elementos estructurales básicos de monómero,
en donde las unidades de polímero de al menos un grupo catiónico están seleccionadas, al menos parcialmente, de poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones,
en donde eventualmente como elemento o elementos estructurales básicos de monómero puede o pueden aparecer, de manera independiente entre sí, al menos un monómero no cargado y/o al menos un grupo no cargado

correspondiente,
en donde eventualmente al menos un grupo amonio cuaternario puede estar presente, de manera independiente entre sí, con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero y/o con el átomo de nitrógeno sobre la cadena de polímero.

En este caso, al menos un compuesto orgánico catiónico está seleccionado preferiblemente de polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros catiónicos de bloque y copolímeros catiónicos de injerto que contienen al menos un grupo catiónico de la fórmula general (X) y/o su tautómero o tautómeros:



en donde el compuesto tiene de 1 a 500.000 grupos catiónicos, que de manera independiente entre sí tienen las estructuras químicas que se mencionan a continuación,

en donde $N^{\oplus}$ representa nitrógeno,

en donde al anillo del grupo catiónico están unidos, de manera independiente entre sí, cero, uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete $R_1$,
en donde el $R_1$ unido al nitrógeno es obligatorio y el $R_1$ unido al anillo es opcional,
en donde el anillo del grupo catiónico tiene, de manera independiente entre sí, uno o dos enlaces dobles,
en donde eventualmente en el anillo del grupo catiónico, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o por al menos un átomo de oxígeno,
en donde eventualmente puede o pueden estar fusionados al primer anillo del grupo catiónico además uno, dos o tres grupos cíclicos, saturados, insaturados y/o aromáticos, con 5 ó 6 átomos en el anillo de manera independiente entre sí,
en donde eventualmente a este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, puede o pueden estar unidos uno, dos, tres o cuatro $R_1$, en donde eventualmente en este al menos un anillo adicional, de manera independiente entre sí, uno o varios átomos de carbono puede o pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, al menos un átomo de azufre y/o al menos un átomo de oxígeno,
en donde eventualmente $R_1$, de manera independiente entre sí, puede representar un grupo alquilo A - saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - con un número de 1 a 200 átomos de carbono, que eventualmente puede contener, de manera independientemente entre sí, uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, o bien puede estar reemplazado por uno de los mismos, y/o
un grupo seleccionado de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH, grupos nitro, grupos $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CH_2$-$CH_2$-O-" con x = 1 a 50 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o grupos $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "-$CHCH_3$-$CH_2$-O-" con y = 1 a 10 unidades con o sin remate de grupos terminales para cada cadena de poliéter, de manera independiente entre sí, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.-butilo o bencilo) y/o un grupo que contiene oxígeno, que puede contener oxígeno como un átomo de puente hacia un grupo alquilo B siguiente - saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - con un número de 1 a 200 átomos de carbono, que eventualmente puede contener uno o varios grupos aromáticos y/o fenólicos, de manera independiente entre sí, o bien puede estar reemplazado por los mismos y/o eventualmente un grupo seleccionado de grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en al menos uno de los átomos de carbono y/o entre los átomos de carbono en cada caso de al menos uno de los grupos alquilo A y/o B y/o
en donde eventualmente a al menos uno de los grupos $R_1$, de manera independiente entre sí, puede estar unida al menos una cadena de polímero, de manera independiente entre sí ramificada o sin ramificar, con un número n de unidades de polímero de 5 a 1.000.000 elementos estructurales básicos de monómero,
en donde las unidades de polímero de al menos un grupo catiónico están seleccionadas, al menos parcialmente, de poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones,
en donde eventualmente como elemento o elementos estructurales básicos de monómero puede o pueden aparecer, de manera independiente entre sí, al menos un monómero no cargado y/o al menos un grupo no cargado correspondiente,
en donde eventualmente al menos un grupo amonio cuaternario puede estar presente, de manera independiente entre sí, con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero y/o con el átomo de nitrógeno sobre la cadena de polímero.

Preferiblemente, en los polímeros catiónicos - esta expresión, como también en otros lugares en donde no están especificadas las otras variantes poliméricas, representa una selección de entre el grupo consistente en polímeros

catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros de bloque catiónicos y copolímeros de injerto catiónicos que al menos tienen un grupo alquilo - saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar - en cada caso de manera independiente entre sí de 3 a 160 átomos de carbono, de manera especialmente preferible de 5 a 120 átomos de carbono, de manera muy especialmente preferible de 8 a 90 átomos de carbono. Se prefiere especialmente elegir x de 1 a 7 unidades; y se prefiere muy especialmente elegir x de 4 ó 5 unidades. Se prefiere especialmente elegir y de 1 a 4 unidades; y se prefiere muy especialmente elegir y de 2 ó 3 unidades.

En el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención, los contraiones para los compuestos anfífilos y para los polímeros catiónicos están seleccionados preferiblemente del grupo consistente en iones a base de alquilsulfato, carbonato, carboxilato, haluro, nitrato, fosfato, fosfonato, sulfato y/o sulfonato. Como contraiones pueden aparecer también, en especial, iones a base de haluro tales como por ejemplo bromuro y/o cloruro y/o iones a base de carboxilato, en especial tales como por ejemplo acetato, benzoato, formiato, gluconato, heptonato, lactato, propionato, fumarato, maleato, malonato, oxalato, ftalato, succinato, tartrato, tereftalato y/o citrato. Preferiblemente, en los polímeros catiónicos aparecen sólo, o esencialmente sólo, iones monovalentes como contraiones.

Tanto los compuestos orgánicos catiónicos como los compuestos orgánicos aniónicos son por regla general polares y solubles en agua. Si los compuestos orgánicos catiónicos entran en contacto con los compuestos orgánicos aniónicos, que se originan en particular de la contaminación, los iones se neutralizan. De este modo los cationes, tales como, en especial los alcalinos y/o alcalinotérreos, sobre todo iones de amonio, de sodio y/o de potasio, así como los aniones tales como en especial iones de cloruro, pasan a la disolución acuosa y permanecen allí. Debido al rebose, a las pérdidas por ejemplo a través del desagüe y/o a la circulación de la disolución de baño, siempre hay que completar la cantidad de agua, por lo que en muchos casos las sales no se acumulan en demasía.

Por el contrario, los compuestos orgánicos catiónicos y los compuestos orgánicos aniónicos son a menudo, tras la formación de sales con interacción iónica, productos de reacción que en la mayoría de los casos son aductos muy hidrófobos e insolubles en agua. Por lo tanto, estos productos de reacción se acumulan en mayor medida en la suciedad que contiene aceite y/o en la fase oleosa y se pueden retirar junto con ellas. Estos productos de reacción interfieren, ya que son muy hidrófobos y se comportan de manera perturbadora como aceites.

En el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención, resulta ventajoso en muchas formas de ejecución, que se añada al baño un contenido de compuestos orgánicos catiónicos, en particular en caso de un funcionamiento discontinuo, en una cantidad con la cual se mantenga la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos respecto a compuestos orgánicos aniónicos en el intervalo de 0,1:1 a 1:10. En particular, esta relación se sitúa en el intervalo de 0,5:1 a 5:1, de manera especialmente preferiblemente en el intervalo de 0,7:1 a 1,2:1, de manera muy especialmente preferiblemente en el intervalo de 0,9:1 a 1:1

En este caso se prefiere en muchas variantes de ejecución, en especial en el caso del funcionamiento discontinuo, no añadir más de 1 g/L de compuestos orgánicos catiónicos, de manera especialmente preferible no más de 0,1 g/L, de manera muy especialmente preferible no más de 0,01 g/L de compuestos orgánicos catiónicos.

Si el al menos un compuesto orgánico catiónico está contenido en el baño en defecto comparado con los compuestos orgánicos aniónicos sin reaccionar que están presentes, entonces el baño es en la mayoría de los casos débil o muy débilmente demulsionante. Si el al menos un compuesto orgánico catiónico está contenido en el baño en exceso comparado con los compuestos orgánicos aniónicos sin reaccionar que están presentes, entonces el baño es emulsionante y no contiene casi aceite o aceites y/o suciedades ligadas a los mismos, pero el poder de limpieza normalmente ya se ha reducido. En una región intermedia de esta relación entre compuestos orgánicos catiónicos y compuestos orgánicos aniónicos sin reaccionar presentes en el baño habitualmente tanto la acción demulsionante del baño como su poder de limpieza son elevados, y al mismo tiempo el contenido de aceite o aceites y/o suciedades ligadas a los mismos asociado es bajo o muy bajo. Por lo tanto, en muchas variantes de ejecución se se recomienda trabajar aproximadamente en la región límite entre el comportamiento catiónico y el comportamiento aniónico. Un poder de limpieza superior está ligado también a un mejor resultado de limpieza.

En muchas variantes de ejecución resulta ventajoso que el baño de limpieza contenga además al menos un reforzador de limpiador, es decir, al menos un "builder", y/o se añada éste al baño. El reforzador de limpiador puede ayudar a impedir la oxidación superficial, por ejemplo la oxidación súbita del acero o la formación de óxido blanco sobre superficies de zinc. El reforzador de limpiador puede contener preferiblemente al menos un "builder" a base de borato o boratos, tales como por ejemplo ortoborato u ortoboratos y/o tetraborato o tetraboratos, de silicato o silicatos tales como por ejemplo metasilicato o metasilicatos, ortosilicato u ortosilicatos y/o polisilicato o polisilicatos, fosfato o fosfatos tales como por ejemplo ortofosfato u ortofosfatos, tripolifosfato o tripolifosfatos y/o pirofosfato o pirofosfatos, al menos un medio alcalino, por ejemplo a base de hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio y/o hidrogenocarbonato de potasio, al menos una amina tal como por ejemplo a base de monoalquilamina o monoalquilaminas, trialquilamina o trialquilaminas, monoalcanolamina o monoalcanolaminas y/o trialcanolamina o trialcanolaminas, tales como por ejemplo monoetanolamina, trietanolamina, metildietanolamina y/o al menos un formador de complejos tal como por ejemplo a base de carboxilato o carboxilatos tales como por ejemplo gluconato y/o heptonato, sal sódica de ácido nitrilotriacético (NTA) y/o de fosfonato o fosfonatos, tales como por ejemplo HEDP. El contenido de reforzadores de limpiador se sitúa en especial en 0 o bien en el intervalo de 0,1 a 290 g/L o de 0,2 a 120 g/L, preferiblemente en 0 o

en el intervalo de 0,5 o de 1 a 100 g/L o de 1,5 a 48 g/L, de manera especialmente preferible en 0 o en el intervalo de 3 a 25 g/L. En la mayoría de los casos, en procedimientos de rociado se emplean aquí contenidos de reforzadores de limpiador en el intervalo de 1 a 50 g/L, y en procedimientos de inmersión en el intervalo de 2 a 100 g/L, por lo general con independencia de si se trata de procedimientos en continuo o discontinuos.

En muchas variantes de ejecución, resulta ventajoso que el baño contenga además al menos un aditivo tal como por ejemplo un inhibidor de la corrosión y/o al menos se añada al baño un aditivo, repetidamente si fuera necesario. Como inhibidor de la corrosión pueden estar contenidos en el baño y/o añadirse al baño, por ejemplo los basados en ácido o ácidos alquilamidocarboxílicos, ácido o ácidos aminocarboxílicos, ácido o ácidos alquilhexanoicos y/o éster o ésteres de ácido bórico, especialmente su sal o sales de amina. El contenido de inhibidor o inhibidores de la corrosión se sitúa en especial en 0 o bien en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, preferiblemente en 0 o en el intervalo de 0,1 a 3 g/L, de manera especialmente preferible en 0 o en el intervalo de 0,3 a 1 g/L. Por otra parte, también puede estar contenido en el baño y/o añadirse al baño al menos un aditivo tal como por ejemplo al menos un biocida y/o al menos un antiespumante, en especial en cada caso en el intervalo de 0,01 a 0,5 g/L. Además, el baño también puede contener y/o se puede añadir al baño un inhibidor de decapado. Los inhibidores de decapado ayudan a reducir o impedir el ataque alcalino del baño de limpieza, en especial a superficies de aluminio, de magnesio, de zinc y/o sus aleaciones. A menudo actúan de manera bastante selectiva, dependiendo de la naturaleza de las superficies metálicas a proteger, de modo que éstos se utilizan a veces en determinadas mezclas. El contenido de inhibidores de decapado en el baño se sitúa por ello preferiblemente en 0 o bien en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 8 g/L. Como inhibidor o inhibidores de decapado se pueden utilizar, entre otros, borato o boratos, silicato o silicatos y/o fosfonato o fosfonatos.

En el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención, compuestos orgánicos aniónicos, que eventualmente están contenidos en el baño y habitualmente se derivan sólo de contaminantes, especialmente los tensioactivos aniónicos, preferentemente se hacen menos solubles en agua mediante una reacción química con al menos un compuesto orgánico catiónico y/o con cationes polivalentes. Preferiblemente, los compuestos insolubles que se forman en este caso se acumulan en la superficie del baño, al menos parcialmente, en particular en la fase oleosa, y se pueden eliminar después del baño, según se requiera. Habitualmente, estos tensioactivos proceden principalmente de la suciedad. Sin embargo, los tensioactivos anfóteros y ésteres de fosfato, que habitualmente también proceden asimismo sólo de las suciedades, por lo general no reaccionan químicamente de esta manera, y por lo general permanecen inalterados contenidos en forma disuelta en la disolución del baño. Preferiblemente, todos estos tensioactivos no han sido añadidos intencionadamente al baño, ya que pueden interferir especialmente con la demulsificación y a causa de su fuerte tendencia a formar espuma.

En la mayoría de los casos, el contenido total de todos las sustancias en el baño, sin ensuciamiento, se sitúa en el intervalo de 0,5 a 300 g/L o de 1,2 a 150 g/L, preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 g/L o de 3 a 30 g/L, de manera especialmente preferible en el intervalo de 4 a 20 g/L, de 5 a 15 g/L o de 5,5 a 12 g/L. En particular, para la limpieza de carrocerías, chapas y/o partes, antes del fosfatado, en el caso de procedimientos por rociado se puede situar en particular en el intervalo de 4 a 7 g/L, y en el caso de procedimientos por inmersión se puede situar en particular en el intervalo de 7 a 30 g/L.

En el procedimiento que utiliza la composición de la invención, es especialmente preferido en muchas variantes de ejecución, en particular en el funcionamiento discontinuo de un procedimiento de limpieza, que no se acumule más de 10 g/L de compuestos orgánicos aniónicos en el baño hasta la operación de mantenimiento del baño, y es especialmente preferido que no se acumule más de 5 g/L o no más de 3,5 g/L, de manera muy especialmente preferible no más de 2 g/L de compuestos orgánicos aniónicos en el baño.

En especial en procedimientos de limpieza discontinuos puede resultar ventajoso determinar en el baño el contenido de aceite o aceites y/u otros contaminantes, es decir, en particular de aceite o aceites y/u otros compuestos orgánicos apolares para, antes de añadir una cantidad apropiada de compuestos orgánicos catiónicos y de otros componentes del baño, tales como, en particular, reforzadores de limpiador, para el mantenimiento del baño.

En tales instalaciones, que por ejemplo han sido hechas funcionar a lo largo de un período de 3 días hasta 8 semanas y en las cuales el poder de limpieza es ya sólo escaso o bien es muy baja, y en las cuales el baño apenas puede actuar de manera demulsionante, o ya no lo hace en absoluto, sino que posiblemente actúa ya de manera emulsionante, todos estos contaminantes están todavía en gran parte contenidos de manera distribuida por la disolución del baño. Sólo mediante la adición de compuestos orgánicos catiónicos se forma, en el transcurso desde unas pocas horas hasta aproximadamente 2 días, una capa, que con frecuencia tiene un espesor de aproximadamente 1 a 15 cm, a base de aceite o aceites y compuestos orgánicos apolares en la superficie del baño como fase oleosa, que entonces puede ser eliminada de forma sencilla, por ejemplo mecánicamente y/o mediante la elevación del nivel del baño y su rebosamiento. La cantidad de los compuestos orgánicos catiónicos a añadir en este caso se puede determinar o bien mediante una valoración según Epton, por cromatografía, o sencillamente, con precisión y de manera eficaz mediante la adición múltiple en porciones de compuestos orgánicos catiónicos, para determinar en este último método tras de qué cantidad ya no se separan cantidades significativas de aceite o aceites y compuestos orgánicos apolares y flotan en la superficie del baño, con lo que el baño ya no actúa de manera demulsionante.

Por el contrario, en el caso de baños de limpieza que trabajan en continuo habitualmente es suficiente determinar una vez, en la puesta en marcha de la instalación, la cantidad de compuesto orgánico catiónico requerida de manera regular en la dosificación.

En muchas variantes de ejecución, en el caso del funcionamiento en continuo se prefiere particularmente ajustar el baño de tal manera que no estén contenidos en el baño ningún o casi ningún compuesto orgánico catiónico sin reaccionar. Como se retiran del baño tantos compuestos orgánicos aniónicos, los compuestos orgánicos catiónicos sin reaccionar que se encuentran en el baño reaccionan con los compuestos orgánicos aniónicos. Las expresiones "compuestos orgánicos aniónicos" y "compuestos orgánicos catiónicos" en el sentido de la presente solicitud significan los compuestos correspondientes que no han reaccionado y no los aductos resultantes de ello.

En muchas instalaciones puede ser suficiente hacer funcionar de acuerdo con la invención una zona de limpieza (baño) o bien sólo una parte de las diversas zonas de limpieza (baños de limpieza), en especialmente cuando de esta manera las otras zonas de limpieza no se ven cargadas más intensamente con suciedades.

La disolución del baño se puede aplicar también en este caso en al menos una zona de limpieza, por ejemplo por rociado y/o por rociado y cepillado. En el caso de la inmersión, el al menos un sustrato también puede ser eventualmente tratado electrolíticamente, es decir, mediante limpieza electrolítica. En particular estas variantes del método, pero también otras, son también adecuadas para flejes.

En los procedimientos de limpieza, la presión aplicada se sitúa en muchos casos sustancialmente en la presión atmosférica, salvo presiones en procedimientos de circulación, por ejemplo en procedimientos de inundación por inyección (en algunas circunstancias hasta aproximadamente 50 bares), mientras que en el caso de procedimientos de rociado a menudo se trabaja con presiones de rociado en el intervalo de 0,1 a 5 bares. En los procedimientos de limpieza, las temperaturas se sitúan - dependiendo en parte de la composición química - preferiblemente en el intervalo de 5 a 99°C, de manera especialmente preferible en el intervalo de 10 a 95°C, aplicándose los procedimientos de rociado a menudo en el intervalo de 40 a 70°C y los procedimientos de inmersión a menudo en el intervalo de 40 a 95°C.

Los tensioactivos no iónicos tienen típicamente un valor de HLB en el intervalo de 5 a 12, a menudo en el intervalo de 6 a 12. Los tensioactivos actúan de manera demulsionante preferiblemente a valores de HLB <10, en particular a valores <9.

En el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención se limpian preferiblemente sustratos en forma de chapas, bobinas (flejes), alambres, piezas y/o elementos constructivos compuestos. En general, los sustratos que son limpiados de acuerdo con la invención tienen preferiblemente superficies metálicas de hierro, acero, acero noble, acero cincado, acero con recubrimiento metálico, aluminio, magnesio, titanio y/o sus aleaciones.

De manera sorprendente, a pesar de décadas de experiencia de muchas empresas en el campo de la limpieza, se ha llegado a encontrar un nuevo principio básico de procedimiento de limpieza.

De manera sorprendente, se han hallado procedimientos de limpieza y composiciones de limpiador con los cuales incluso en el caso de una incorporación muy elevada de suciedad, se ha podido ajustar de nuevo sin problemas y de una manera sencilla un modo de funcionamiento demulsionante.

Sorprendentemente, se han hallado procedimientos de limpieza y composiciones de limpiador que, a niveles de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, significativamente más bajos que hasta la fecha en el estado de la técnica con tales contaminaciones, se pueden llevar a cabo habitualmente o en lo posible de manera prolongada, y en los cuales el alto poder de limpieza inicial se puede mantener prolongadamente, mientras que en los procedimientos del estado de la técnica a menudo disminuye de forma continua, si no se emplea un procedimiento de filtración por membrana. Por tanto, hasta la fecha es estado de la técnica que los baños actualmente utilizados para la limpieza de, entre otras, superficies de metal ensuciadas con aceite o aceites tengan un contenido de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes de la suciedad, de al menos 0,7 g/L y con frecuencia en el intervalo de 0,8 a 1,2 g/L, por ejemplo en instalaciones de automoción con mantenimiento del baño, y al menos 1,5 g/L y con frecuencia hasta aproximadamente 6 g/L de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, por ejemplo en instalaciones de automoción sin mantenimiento del baño, pero incluso tienen contenidos de hasta aproximadamente 20 g/L, por ejemplo en instalaciones industriales en general y sin mantenimiento del baño. Por el contrario, en el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención es posible sin más, en muchas formas de realización, emplear los baños de limpieza con un contenido de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, en caso de un ensuciamiento intenso, en el intervalo de 0,05 a 1 g/L o de 0,1 a 2 g/L, dependiendo del tipo de instalación y el uso, y con frecuencia en el orden de magnitud de aproximadamente 0,5 g/L, por ejemplo en instalaciones de automoción con mantenimiento de baño, o en el orden de magnitud de aproximadamente 8 g/L de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, por ejemplo en instalaciones industriales en general sin mantenimiento del baño. En el caso de estos procedimientos a menudo es posible que se utilicen con contenidos de tensioactivo tan bajos como por ejemplo en el intervalo de 0,1 a 0,3 g/L o de 0,1 a 0,7 g/L. En estos procedimientos a menudo se puede mantener el contenido de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, en el baño de limpieza en el intervalo de 0,05 a 1 g/L y/o el contenido de

tensioactivos a menudo en el intervalo de 0,05 a 0,5 g/L, mientras que en los procedimientos de limpieza típicos del estado de la técnica, el contenido de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, en el baño de limpieza se sitúa a menudo en el intervalo de 0,7 a 6 g/L y/o el contenido de tensioactivos en el intervalo de 0,3 a 1,5 g/L.

Por lo tanto, a menudo es posible en el procedimiento que utiliza la composición de acuerdo con la invención hacer funcionar el baño con un gasto de tensioactivos y otros componentes del baño significativamente menor que lo que era posible hasta la fecha, produciéndose también una prolongación de la vida útil del baño a menudo de varias veces, o incluso de varios años. En este caso también disminuye claramente la demanda química de oxígeno (valor DQO) de las aguas residuales de las zonas de aclarado, por lo cual la depuración de las aguas residuales puede efectuarse de manera claramente simplificada y más barata. En este caso también se reduce a menudo de manera significativa la entrada de aceites, grasas, jabones y otras sustancias contaminantes a la zona de pretratamiento, por ejemplo a la zona de fosfatado de, por ejemplo, una instalación de automoción, y de este modo se mejora y se uniformiza claramente la calidad del procedimiento de pretratamiento y de la capa de pretratamiento.

De manera sorprendente, se han hallado procedimientos de limpieza y composiciones de limpiador con las cuales, en caso de un funcionamiento en continuo, se puede omitir el empleo de costosos procedimientos de filtración por membrana para el mantenimiento del baño con costosas instalaciones de ultrafiltración o instalaciones de microfiltración, que en algunas circunstancias pueden requerir costes de inversión de 1 a 2 M€. En este caso eventualmente se puede cambiar al empleo de separadores de aceite, para los que por lo general sólo se requieren costes de inversión en el orden de aproximadamente 10 a 80 T€.

Mediante la sustitución o la omisión de una instalación de filtración por membrana se puede ahorrar personal en una medida considerable.

Sorprendentemente, se han hallado procedimientos de limpieza y composiciones de limpiador que son relativamente fáciles de usar y cuyos costes de consumo son escasamente superiores. Dependiendo de las condiciones de partida, y a causa de la hasta ahora innecesaria adición de compuestos orgánicos catiónicos, como consecuencia de la disminución del consumo de agentes químicos debida al poder de limpieza incrementado, los costes de consumo son aproximadamente los mismos o incluso menos altos que hasta la fecha. Por consiguiente, en muchos sistemas de mayor tamaño se pueden ahorrar, en ciertas circunstancias, costos anuales del orden de unos 100.000 €.

En sistemas continuos con separadores de aceite, cuando se emplea el procedimiento de limpieza que utiliza una composición de limpiador de acuerdo con la invención, a menudo se logra a largo plazo, sin ningún gasto extraordinario, un contenido de aceite o aceites, con inclusión de otras impurezas, menor que en el caso de procedimientos de acuerdo con la técnica anterior, en particular porque este contenido se puede reducir a menudo aproximadamente en un factor de 2 mediante el empleo de la adición de compuestos orgánicos catiónicos.

En instalaciones discontinuas, cuando se emplea el procedimiento de limpieza que utiliza una composición de limpiador de acuerdo con la invención, a menudo ya no se reemplaza el baño cuando está muy sucio (se omite la costosa eliminación del baño), sino que se añade la cantidad correspondiente de compuestos orgánicos catiónicos a la composición de limpiador alcalina acuosa que contiene al menos un tensioactivo no iónico, de acuerdo con la invención, de manera que el aceite y otros contaminantes se desemulsionan y son retirados por desnatado como fase oleosa. La calidad del aceite así obtenido es a menudo tan elevada que muchas veces puede incluso ser valorizado térmicamente (utilizado como combustible), especialmente si el contenido de agua se sitúa aproximadamente por debajo de 20% en peso, en lugar de, como hasta ahora, en torno a 30 a 50% en peso. Con esto se posibilitan ahorros significativos de costes y simplificaciones en comparación con el procedimiento de limpieza de la técnica anterior.

Los sustratos limpiados según el procedimiento con las composiciones de limpiador de acuerdo con la invención pueden utilizarse para el fosfatado, en particular para el fosfatado alcalino tal como por ejemplo el fosfatado de hierro, para el fosfatado de manganeso o para el fosfatado de zinc, y/o para el revestimiento con al menos una composición de tratamiento de pretratamiento a base de silano/siloxano/polisiloxano, compuesto de titanio/circonio, óxido de hierro/óxido de cobalto, cromato, oxalato, fosfonato/fosfato y/o polímeros/copolímeros orgánicos y/o para el revestimiento con al menos una composición a base de una composición de polímero esencialmente orgánico, con una imprimación para soldadura, con un revestimiento galvánico, con un revestimiento de esmalte, con una anodización, con un revestimiento de CVD, con un revestimiento de PVD y/o con un revestimiento temporal resistente a la corrosión.

**Ejemplos de la invención y ejemplos comparativos**

A continuación se explica con más detalle la invención por medio de ejemplos de realización seleccionados, sin que esté limitada a ellos.

En experimentos preliminares en el laboratorio se ensayaron varios tensioactivos con acción demulsionante de diverso tipo, principalmente tensioactivos no iónicos a base de alquil-alcoholes etoxilados con un remate de grupos terminales mediante grupo alquilo, en cuanto a su poder de limpieza, su acción demulsionante y su tendencia a formar espuma. Al mismo tiempo se ensayaron en estos experimentos preliminares en el laboratorio diversos tensioactivos catiónicos con acción demulsionante para determinar su efecto demulsionante y la tendencia a formar

espuma. Todos los tensioactivos no iónicos con acción demulsionante, basados en alquil-alcoholes etoxilados con un remate de grupos terminales por grupo alquilo ensayados en este caso resultaron tener una acción demulsionante mayor o menor en cierta medida, pero también mostraron en el poder de limpieza y en la tendencia a formar espuma diferencias pequeñas, pero significativas, de una molécula a otra. Sin embargo, todos estos tensioactivos no iónicos con acción demulsionante, basados en alquil-alcoholes etoxilados con un remate de grupos terminales por grupo alquilo, preseleccionados y ensayados, eran muy apropiados en comparación con el gran número de otros tensioactivos potencialmente utilizables.

A continuación, el tensioactivo no iónico con acción demulsionante a base de alquil-alcoholes etoxilados con un remate de grupos terminales más apropiado se utilizó junto con el tensioactivo catiónico con acción demulsionante más apropiado, en una instalación industrial de fosfatado en funcionamiento continuo. El primero pertenece a los tensioactivos no iónicos con acción demulsionante de acuerdo con la invención.

En esta instalación industrial de fosfatado con posterior pintado para piezas de gran tamaño, las zonas de limpieza antes del fosfatado consisten en dos zonas: 1ª) desengrasado alcalino por inmersión, y 2ª) desengrasado alcalino por rociado. En ambos baños de desengrasado se utiliza esencialmente la misma composición de limpiador acuosa.

Antes de cambiar a un procedimiento optimizado con un tensioactivo no iónico con acción demulsionante, de acuerdo con la invención, y con un tensioactivo catiónico de acuerdo con la invención se pudo alcanzar en estos baños, con el funcionamiento continuo durante tres a siete semanas, contenidos de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, superiores a 3 g/L en cada baño, y especialmente en el baño de desengrasado por inmersión estos niveles podían alcanzar hasta 10 g/L. A lo largo de este tiempo efectivamente se añadió y se volvió a añadir de manera dosificada reforzador de limpiador a los baños y un tensioactivo no iónico con acción demulsionante, sin la adición de otros tensioactivos, pero no se renovó por completo. Sin embargo, también se incorporaron otros tensioactivos a causa de la limpieza de los elementos constructivos que debían ser limpiados. La reposición dosificada era necesaria a causa de la eliminación de componentes de limpiador fuera del baño. Con contenidos de aceite o aceites en el orden de magnitud de aproximadamente 5 g/L de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, el poder de limpieza fue disminuyendo paulatinamente, lo que condujo a un desengrasado insuficiente y la formación irregular de la capa de fosfato posteriormente aplicada. Por lo tanto, no se podría lograr con la seguridad necesaria la alta calidad de pintura requerida. Los baños de limpieza no contenían ninguna adición de tensioactivos catiónicos con acción demulsionante que se hubiera añadido intencionadamente, y no podía proceder eventualmente de la contaminación de los baños.

Entonces se añadió al baño de limpeza, que se basaba en una formulación limpiadora neutra, entre otras cosas un tensioactivo no iónico con acción demulsionante, de acuerdo con la invención, a base de alquil-alcoholes etoxilados no propoxilados, con un grupo alquilo con un promedio de 9,5 a 12,5 átomos de carbono, con un promedio de 7,5 a 14,5 grupos EO y con un remate de grupos terminales. El tensioactivo no iónico con acción demulsionante, de acuerdo con la invención, utilizado, demostró ser extraordinariamente adecuado en términos de su fuerte poder de limpieza, su elevada acción demulsionante y su baja tendencia a formar espuma. Además, al cambiar el modo de funcionamiento de las zonas de limpieza a composiciones de baño que, después de la aparición de un contenido de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes tales como por ejemplo grasas, otros contaminantes orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos en el baño en el intervalo de 2,5 a 4 g/L de aceite o aceites, con inclusión de los otros contaminantes, con una adición de un tensioactivo catiónico con acción demulsionante, de acuerdo con la invención, en forma de compuesto de amonio cuaternario según la fórmula general (I) con un grupo bencilo, se pudo doblar la vida del baño respectivo, dependiendo del modo de funcionamiento, e incluso cuadruplicarla, hasta que todo el baño fue sustituido y así renovado. También mediante la adición de este tensioactivo catiónico con acción demulsionante, el aceite, con inclusión de los otros contaminantes, se había acumulado en gran parte en la superficie del baño como fase rica en aceite que incluía grasas y otros contaminantes orgánicos apolares. La fase rica en aceite contenía sólo de 2 a 30% en peso de fase acuosa, con inclusión de reforzadores de limpiador y tensioactivos, así como hasta 70 a 98% en peso, principalmente de aceite o aceites y otros componentes de la fase oleosa. La fase rica en aceite pudo ser retirada, por ejemplo mediante desnatado, ya al cabo de un día. Después del desnatado de la fase rica en aceite, el baño tenía aún aproximadamente de 0,5 a 1 g/L de aceite o aceites, con inclusión de los otros contaminantes. En este caso, después de la separación de la fase rica en aceite fue necesario añadir dosificadamente de nuevo el al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante, de acuerdo con la invención, contenido fundamentalmente en la composición de baño, ya que estos tensioactivos fueron eliminados parcialmente junto con la fase rica en aceite. Por el contrario, el tensioactivo catiónico con acción demulsionante no fur repuesto dosificadamente del mismo modo, sino sólo cuando el contenido de aceite o aceites, con inclusión de otros contaminantes, en el baño de nuevo se hubo situado después de varias semanas en 2.5 a 4 g/L. Este tensioactivo catiónico había sido especialmente seleccionado en concordancia con las condiciones del modo de funcionamiento demulsionante y era un compuesto de amonio cuaternario de la fórmula general (I) con un grupo bencilo.

La combinación de los dos tensioactivos con acción demulsionante de acuerdo con la invención ha demostrado ser excelente: en esta instalación no se tuvieron que modificar en gran medida ni los parámetros de proceso de las zonas de limpieza ni las concentraciones de las composiciones de limpieza esencialmente también ya utilizadas hasta la fecha.

También fue posible en este caso renovar el segundo baño de desengrasado después de un período de uso (por ejemplo, al cabo de 6 meses) más largo que en el caso del primer baño de desengrasado (por ejemplo, al cabo de 4 meses), que captura la suciedad mucho más intensamente que el segundo baño de desengrasado.

Mediante el modo de proceder de la invención, la concentración de tensioactivo de los baños de limpieza ya no tuvo que incrementarse en el caso de contenidos muy elevados de aceite o aceites y/u otros contaminantes, y así el consumo de productos químicos disminuyó un poco, pero sobre todo debido a la renovación de los baños a intervalos mucho mayores. Desde el cambio del modo de proceder de los baños de limpieza ya no aparecieron alteraciones en el fosfatado y en el pintado que se pudieran atribuir a la limpieza. Los costes de eliminación como residuo de los baños de limpieza se redujeron drásticamente, porque los ciclos de eliminación se ampliaron de manera significativa y porque ya no había que desechar baños de limpieza muy cargados. También la fracción de reprocesado requerido después de al menos un pintado, por ejemplo, mediante lijado a mano y luego a menudo también por nuevo fosfatado y pintado, se redujo así de manera considerable, lo que también ayudó a economizar altos costes de proceso.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de limpiador alcalina acuosa para la limpieza de superficies metálicas, que contiene al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante y al menos un tensioactivo catiónico, **caracterizada porque** el al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante está basado en alquil-alcoholes etoxilados que tienen uno o dos grupos alquilo con, en cada caso, un promedio de 7,5 a 16,5 átomos de carbono y con un promedio de 5,5 a 18,5 grupos EO por cada grupo alquilo y con uno o dos remates de grupos terminales, de los cuales al menos un remate de grupos terminales es un grupo isopropilo, isobutilo, terc.-butilo y/o bencilo, en donde el tensioactivo no está propoxilado, y porque el al menos un tensioactivo catiónico es un compuesto de amonio cuaternario que tiene uno o dos grupos aromáticos y/o aromáticos sustituidos.

2. Composición de limpiador según la reivindicación 1, **caracterizada porque** contiene adicionalmente al menos otro tensioactivo no iónico, al menos un tensioactivo anfifílico, al menos un polímero catiónico, al menos un reforzador de limpiador ("builder"), al menos un inhibidor de la corrosión y/o al menos un aditivo adicional, así como eventualmente contraiones correspondientes a los tensioactivos anfifílicos, tensioactivos catiónicos y/o compuestos polímeros catiónicos.

3. Composición de limpiador según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** contiene adicionalmente al menos un tensioactivo no iónico etoxilado-propoxilado con un punto de enturbiamiento inferior a 20°C.

4. Composición de limpiador según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el al menos un compuesto orgánico catiónico está presente en la composición de limpiador aproximadamente o al menos en el contenido necesario para su reacción química sustancial o completa con los compuestos orgánicos apolares y/o compuestos orgánicos aniónicos presentes en la composición de limpiador.

5. Composición de limpiador según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** los contenidos del al menos un tensioactivo con acción demulsionante a base de alquil-alcoholes etoxilados con remate de grupos terminales y los contenidos del al menos un compuesto orgánico catiónico están seleccionados aproximadamente o como mínimo de manera tal que la composición de limpiador trabaja en la zona débilmente aniónica, débilmente catiónica o neutra con respecto a la carga.

6. Composición de limpiador según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** tiene un contenido de compuestos orgánicos catiónicos en el baño - especialmente en el caso de un funcionamiento discontinuo - en una cantidad inmediatamente antes de su reacción química, con la cual la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos con respecto a compuestos orgánicos aniónicos se mantiene en el baño en el intervalo de 0,1:1 a 10:1.

7. Composición de limpiador según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el contenido total de todas las sustancias activas en el baño sin suciedades se sitúa en el intervalo de 0,5 a 300 g/L.

8. Baño ensuciado, que contiene una composición de limpiador alcalina acuosa, **caracterizado porque** contiene el al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante y el al menos un tensioactivo catiónico según la reivindicación 1 y una suciedad.

9. Concentrado acuoso para una composición de limpiador alcalina acuosa, **caracterizado porque** contiene el al menos un tensioactivo no iónico con acción demulsionante y el al menos un tensioactivo catiónico según la reivindicación 1 en una concentración mayor en un factor de 5 a 5.000 que en la composición de limpiador alcalina acuosa que se puede preparar con el mismo.