

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 573**

51 Int. Cl.:

C23G 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2007 E 07727340 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2010696**

54 Título: **Procedimiento para la limpieza desemulsionante de superficies metálicas**

30 Prioridad:

18.04.2006 DE 102006018216

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.10.2016

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**BAUEROCHSE, STELLA;
KOMP, CAROLA;
BERG VAN DEN, RALPH;
CLAUDE, PETER;
DRESSLER, FRANZ;
GELDNER, JOACHIM;
YÜKSEL, ZAFER y
SCHÖNFELDER, ECKART**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 586 573 T3

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

Procedimiento para la limpieza desemulsionante de superficies metálicas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la limpieza desemulsionante de superficies metálicas que eventualmente están ensuciadas con suciedades orgánicas no polares tales como, por ejemplo, aceite(s) o/y otras suciedades predominante o totalmente orgánicas como, por ejemplo, grasa(s), jabone(s) o/y otros coadyuvantes para la elaboración de metales, por ejemplos agentes de estiramiento, incluidos compuestos orgánicos aniónicos y suciedades en forma de partículas, con una solución de baño acuosa, alcalina que contiene tensioactivos (=solución de limpieza), de baño, por lo cual el baño se ensucia al limpiar las superficies metálicas con aceite(s) o/y suciedades orgánicas no polares.

10 El procedimiento de limpieza puede servir en este caso especialmente como etapa previa, bien sea antes del tratamiento previo de superficies metálicas de sustratos antes del lacado, antes del tratamiento o pasivación de superficies metálicas, por ejemplo bandas o piezas, o antes de la limpieza de una instalación industrial de lavado o como etapa de limpieza previa, por ejemplo antes de un acabado de cajas de cambio o de motores.

15 Frecuentemente, los baños de limpieza para la limpieza de objetos metálicos, que deben eliminar las suciedades procedentes especialmente de la elaboración de metales y de la protección frente a la corrosión de superficies metálicas de objetos metálicos, se llevan a cabo en un estado desemulsionante. Sin embargo, frecuentemente, al cabo de cierto tiempo el estado desemulsionante del baño se transforma en un baño emulsionante y en este caso el rendimiento de la limpieza va decayendo constantemente. Un estado así se puede presentar según sea el volumen de tratamiento y el grado de suciedad, así como en el caso de una elevada entrada de aceite y demás suciedades
20 después de un espacio de tiempo de aproximadamente un día a aproximadamente 8 semanas. Entonces se presenta la cuestión, de qué manera se puede llevar de nuevo el baño a un estado de alto rendimiento y qué costes hay que invertir para el cuidado del baño. Cuidado del baño significa aquí: 1. eventualmente análisis de la composición del baño, valor del pH o/y de la alcalinidad, 2. eventualmente completar el baño con especialmente tensioactivo(s) o/y un o varios "builder" (mejorador(es) de la detergencia), 3. separación del baño del aceite y de las demás suciedades tales como, por ejemplo suciedad en forma de partículas y 4. eventualmente completar con agua.
25 Puesto que a pesar de la adición de mayores cantidades de tensioactivos desemulsionantes, ya no se podía ajustar entonces frecuentemente el estado desemulsionantes del baño.

30 En tales casos, parece ser que, especialmente un elevado contenido de emulsionantes, inhibidores de corrosión tales como por ejemplo petrosulfonatos y/o coadyuvantes de estiramiento como suciedad en el de baño actúan de forma perjudicial. Los altos contenidos de compuestos orgánicos aniónicos en el baño de limpieza muy ensuciado, especialmente de tensioactivos con efecto aniónico, impiden por sus cargas negativas de igual valor, que se encuentran en las superficies de las gotitas de aceite, la atracción entre sí de las gotitas de aceite que se encuentran en el baño. Impiden por lo tanto la coalescencia de las gotitas de aceite para formar gotitas mayores y así también el efecto desemulsionante para formar gotitas mayores y para la separación del aceite, que se podría acumular
35 eventualmente incluso en la superficie del baño, de la cual se podría separar fácilmente.

Una alternativa sencilla para la solución, reducción o evitación de este problema son los procedimientos de limpieza con un rebosamiento constante, en los que se evacúan continuamente las correspondientes cantidades de solución de baño, o los procedimientos de limpieza en los que se trabaja durante relativamente largo tiempo hasta un grado de ensuciamiento incrementado o elevado y en los cuales después toda la solución de baño, en el marco de la
40 limpieza y cuidado del baño, se reemplaza por solución de baño nueva. Las dos alternativas son caras.

Los baños de limpieza muy sucios presentan frecuentemente un contenido de aceite en el intervalo de 1 a 6 o incluso hasta 30 g/L (por litro de solución de baño) incluidas las demás suciedades, 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 tensioactivos frecuentemente del orden de aproximadamente 1 g/L.

45 Tales baños de limpieza fuertemente ensuciados presentan frecuentemente altos contenidos de aceite y otras suciedades, incluidos diversos tensioactivos: con un contenido total de sustancias orgánicas en el baño de por ejemplo aproximadamente 10 g/L se encuentran circunstancialmente aproximadamente 6 g/L de aceite, aproximadamente 3 g/L de grasas y jabones, así como aproximadamente 0,5 a 2 g/L de tensioactivos, de los cuales sin embargo frecuentemente solo hay contenidos en el intervalo de aproximadamente 30 a 70% en peso de
50 tensioactivos no iónicos que requieren ser limpiados, y con frecuencia incluso aproximadamente 0,3 g/L son emulsionantes de la suciedad, estando contenidos en las grasas, jabones y emulsionantes aproximadamente 1,5 a 3 g/L de los denominados compuestos orgánicos aniónicos que en parte se añaden, por ejemplo, a los inhibidores de la corrosión y a los lubricantes y también proceden de las grasas que por reacción en medio alcalino hidrolizan y forman compuestos orgánicos aniónicos. En particular, los compuestos orgánicos aniónicos como, entre otros, los tesioactivos con efecto aniónico aparecen con frecuencia contenidos en las suciedades. Aparte de esto, con frecuencia está contenido un reforzador limpiador con aproximadamente 3 a 50 g/L de "builder".

En este caso, en la industria del automóvil con frecuencia para eliminar aceite y otras suciedades de una zona de limpieza que se encuentra antes de una zona de fosfatación en una instalación de tratamiento previo, también se

emplean a menudo instalaciones de filtración por membranas, caras y de complicada limpieza para facilitar una limpieza lo más continua posible del baño de limpieza y para garantizar un elevado rendimiento de limpieza lo más constante posible.

5 En particular en la limpieza de superficies metálicas como, por ejemplo, carrocerías o elementos de carrocería antes de la fosfatación y antes del lacado que sigue a continuación se intenta desde hace muchos años ajustar un baño estable a largo plazo a pesar de la aportación de aceite y otras suciedades orgánicas no polares. Todas o muchas de estas suciedades proceden de agentes para la protección pasajera (temporal) frente a la corrosión, de la elaboración y/o del tratamiento de las superficies metálicas. A causa del con frecuencia constante aporte de aceite y de otras suciedades orgánicas no polares al baño de limpieza es necesario un mantenimiento del baño de tiempo en tiempo o de forma continuada para eliminar los aceites y otras suciedades orgánicas no polares y para el mantenimiento o para el reajuste de un elevado rendimiento del baño.

Como procedimientos de mantenimiento del baño como parte del procedimiento de limpieza se utilizan hoy día industrialmente:

15 1. Procedimientos discontinuos de mantenimiento del baño sin mayores inversiones para el mantenimiento del baño, en particular para instalaciones menores;

20 2. Procedimientos continuos de mantenimiento del baño con un separador de aceite como, por ejemplo, con un recipiente decantador, un desaceitador, un separador por coalescencia, un separador, una centrifugadora o dispositivos similares para la separación del aceite (en particular procedimientos sin membrana, con la fuerza de la gravedad o la diferencia de densidades como principio de separación) para la decantación y evacuación de aceites y otras suciedades orgánicas no polares del baño de limpieza y de su circuito, en donde las suciedades del baño de limpieza se reúnen continuamente en el decantador de aceite y de allí se pueden separar si fuera necesario;

25 3. Procedimientos continuos de mantenimiento del baño con un procedimiento de filtración por membranas caro y de mantenimiento complejo con una instalación de filtración por membrana (por ejemplo una instalación de ultrafiltración o microfiltración). Las membranas de estas instalaciones dejan pasar los componentes inorgánicos, una parte de los tensioactivos y agua y retienen en gran medida los componentes orgánicos no polares.

30 En el caso de un procedimiento discontinuo sin medidas de mantenimiento del baño para la mejora o/y mantenimiento del baño, inicialmente se utiliza frecuentemente una instalación correspondientemente en estado limpio y se usa hasta que se ha producido un ensuciamiento incrementado o elevado con aceites y demás suciedades orgánicas no polares. En este caso, va disminuyendo continuamente el rendimiento de limpieza del baño de limpieza. Entonces, finalmente el baño sucio se desecha.

Se requiere preparar un nuevo baño, para poder aprovechar de nuevo el baño con elevado rendimiento de limpieza.

35 En el caso de un procedimiento continuo de mantenimiento del baño se prepara generalmente un baño en estado limpio y a ser posible se sigue usando de forma duradera de modo que la suciedad con aceites y otras suciedades orgánicas no polares se separa continuamente o, una y otra vez, en pequeños intervalos hasta una determinada proporción y de modo que las sustancias necesarias para la limpieza se reponen continuamente o, una y otra vez, en pequeños intervalos, para que el baño de limpieza funcione con el mayor rendimiento de limpieza posible y bajo condiciones lo mas equilibradas posibles. Sin embargo, en este caso, se pueden recubrir fácilmente las superficies de las membranas del proceso de filtración por membrana con grasa, suciedad en partículas y otros ensuciamientos y taponar los canales de los poros de las membranas, de manera que estos se tienen que limpiar después, por ejemplo, por lavado. Cada proceso de filtración por membranas es extraordinariamente intensivo en cuanto a personal y costes.

45 El baño de limpieza se utiliza especialmente como etapa previa antes del tratamiento previo de superficies de sustratos antes del lacado o antes del tratamiento o pasivación de las superficies metálicas o antes de la utilización de una instalación de lavado industrial o para una limpieza intermedia. Típicamente, un baño de limpieza contiene junto a agua al menos un tensioactivo, pero eventualmente también al menos un "builder" del reforzador del limpiador como, por ejemplo, un borato, carbonato, hidróxido, fosfato, silicato, eventualmente al menos un disolvente orgánico o/y eventualmente al menos un aditivo tal como, por ejemplo, un desespumante, así como eventualmente al menos un aceite incorporado y eventualmente otras suciedades.

50 Como tensioactivo(s) se añaden al baño de limpieza acuoso al menos un tensioactivo no iónico. Pero en virtud del ensuciamiento de las superficies metálicas se introducen por arrastre frecuentemente compuestos orgánicos aniónicos, aceites o/y frecuentemente otras suciedades orgánicas no polares, especialmente grasas o/y jabones. Preferentemente, al baño de limpieza no se añaden tensioactivos aniónicos o/y anfóteros algunos, puesto que con estos tensioactivos no se puede limpiar de forma desemulsionante.

55 Junto al agua pueden aparecer en el baño de limpieza especialmente "builder" del reforzador del limpiador, inhibidores de decapantes, inhibidores de corrosión y eventualmente otros aditivos. Habitualmente, en los países más industrializados, ni en la suciedad ni en el baño reciente, hay contenidas cantidades de disolventes orgánicos dignas de mención.

El documento DE 40 01 595 A1 expone agentes de limpieza supuestamente desemulsionantes en base de una combinación especial de tensioactivos no iónicos (etoxilatos de alquilo), ácidos monocarboxílicos, tensioactivos aniónicos (alquilsulfatos, sulfatos de alquilpoliglicoléter o/y alquilarilsulfonatos) y eventualmente sustancias "builder". No se describe la adición de un compuesto orgánico catiónico.

- 5 El documento EP 0 29 164 A1 describe nuevos tensioactivos catiónicos mejorados, que cuidan de un suficiente efecto desemulsionante referente a la contaminación aniónica, y apunta a una mejorada protección a la corrosión de las piezas tratadas.

El documento DE 32 47 431 A1 se refiere a la separación espontánea de la emulsión en virtud de la adición de un tensioactivo catiónico, respectivamente de un tensioactivo catiónico y un polímero catiónico.

- 10 El documento WO 2006/058570 A1 da a conocer un concentrado de agentes de limpieza en base de determinados glicoléteres, polietilenimina como separador de la emulsión y tensioactivo catiónico.

El documento DE 40 14 859 A1 describe la utilización de combinaciones de tensioactivos catiónicos y no iónicos en composiciones acuosas para la limpieza de superficies duras.

- 15 Un objeto de la invención es proponer un procedimiento con el cual en un baño de limpieza para superficies metálicas sucias se puedan limpiar de modo más sencillo y barato de aceite(s), de otras suciedades orgánicas no polares como, por ejemplo, grasa(s), de suciedad en forma de partículas, de jabón(es) o/y de otros agente(s) para la elaboración de metales tales como, por ejemplo coadyuvantes de estiramiento. Otro objeto consiste en proponer un procedimiento con el cual también con una fuerte suciedad del baño de limpieza se pueda trabajar de forma desemulsionante con compuestos orgánicos aniónicos.

- 20 El problema se soluciona con un procedimiento para la limpieza desemulsionante de superficies metálicas que se han ensuciado eventualmente con aceite(s), con al menos otro compuesto orgánico no polar, con grasa(s), con jabones, con suciedad en forma de partículas o/y con al menos un compuesto orgánico aniónico, con una solución de baño acuosa, alcalina, que contiene tensioactivos (=baño de limpieza), por lo que el baño durante la limpieza de las superficies metálicas se ensucia con aceite(s), con al menos otro compuesto orgánico no polar, con grasa(s), con jabones, con suciedad en forma de partículas o/y con al menos un compuesto orgánico aniónico, el cual se caracteriza

porque se trabaja en un procedimiento de inmersión,

porque en el procedimiento de inmersión se emplean contenidos de tensioactivos desemulsionantes en el intervalo de 0,2 a 10 g/L,

- 30 porque el baño contiene al menos un tensioactivo desemulsionante o/y éste se añade al baño,
 porque se selecciona entre tensioactivos no iónicos en base de alquilalcoholes etoxilados con grupo final de cierre y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con grupo final de cierre,
 porque el baño contiene, además, al menos un compuesto orgánico catiónico o/y éste se añade al baño,

- 35 porque al baño se añade un contenido de compuestos orgánicos catiónicos en una cantidad en la que la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos se mantiene en el intervalo de 0,7 : 1 hasta 1,2 : 1, y

porque el baño, también al ir aumentando el ensuciamiento, se mantiene en estado desemulsionante con especialmente al menos un compuesto orgánico aniónico,

- 40 manteniéndose el estado desemulsionante por eventualmente la nueva adición de al menos un compuesto orgánico catiónico, y

ajustándose el radio de curvatura de las gotitas de aceite de tal manera que el aceite en un baño en movimiento no llega justo a desemulsionarse y porque precisamente por eso una fase que contiene aceite no llega a enriquecerse o no lo hace más intensamente en la superficie del baño, segregándose sin embargo espontáneamente en un baño en reposo.

- 45 El procedimiento conforme a la invención se aplica especialmente a) antes del tratamiento, antes de la pasivación o/y para la protección frente a la corrosión de las superficies metálicas con un baño acuoso que contiene tensioactivo, b) antes del denominado tratamiento previo de las superficies metálicas de sustratos, por ejemplo antes del lacado, por ejemplo con una composición para el tratamiento previo (tratamiento de conversión) como, por ejemplo, por fosfatación, antes del ensamblaje, antes de la conformación o/y antes del lacado, c) antes de la utilización de una instalación de lavado industrial o/y d) como lavado intermedio por ejemplo antes del acabado de las cajas de cambio o motores.

A continuación, no se hace distinción entre baño, solución de baño y baño de limpieza y por lo tanto se habla generalmente de "baño". En este caso, el término comprende también una solución que se aplica por ejemplo por rociado.

- 5 El baño acuoso, alcalino, que contiene tensioactivos, empleado para la limpieza alcalina tiene preferentemente un valor de pH en el intervalo de pH 7 a 14, especialmente en el intervalo de pH 8 a 12 y, de modo muy particular, en el intervalo de pH 9 a 11.

10 Los aceites utilizados en la práctica son hoy día mezclas de composiciones muy complicadas, que junto a los componentes del aceite base presentan un gran número de diferentes sustancias. Por ello, un aceite puede contener en muchos casos unas 50 sustancias diferentes. El término "aceite" en este caso debe significar en el sentido de esta solicitud de patente, por una parte una "composición que contiene aceite", que es una composición en base de muchos compuestos con esencialmente carácter de contenedora de aceite, que contiene al menos un aceite base y típicamente también al menos un compuesto orgánico aniónico como, por ejemplo, al menos un compuesto en base de petrolsulfonato. Por otra parte, el término "aceite" en el sentido de esta solicitud de patente significa también al menos un aceite base de esta composición que contiene aceite. En el ensuciamiento del baño estorba particularmente el al menos un aceite de base, pero también las grasa(s), jabones, el al menos uno (o más) compuesto orgánico aniónico y algunas otras sustancias adicionados al aceite de base, así como sus productos de reacción particularmente con agua, porque por ello se disminuye el rendimiento de limpieza del baño o incluso se lleva a aniquilar. En este caso sobre el estado del baño influye particularmente el al menos un compuesto orgánico aniónico.

20 Como aceites que contribuyen eventualmente al ensuciamiento del baño se pueden contar con frecuencia los aceites nafténicos o/y alifáticos. Estos aceites se denominan en primer lugar aceites de mecanización. También se denominan o/y emplean según los casos por ejemplo como aceites para enfriamiento rápido, aceites de temple, aceites de pulido, aceites protectores frente a la corrosión, emulsiones lubricantes refrigerantes, aceites lubricantes refrigerantes, aceites para corte o/y conformación.

25 Si bien el contenido de aceites en la conducción del baño conforme a la invención también puede alcanzar fundamentalmente valores altos como, por ejemplo, 1 g/L, 5g/L o 10 g/L, en el procedimiento conforme a la invención el contenido, bien en aceite(s) (en sentido estricto) o en composiciones que contienen aceite en el baño (= aceite(s) incluidas otras suciedades, que eventualmente pueden proceder de los componentes de los aceites, pero en parte también de reacciones químicas de los componentes de la composición que contiene aceite), se mantiene en particular en el caso de funcionamiento continuo preferentemente en no más de 3 g/L, en particular en no más de 30 2,5, 2, 1,5, 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2, ó 0,1 g/L, respectivamente preferentemente en el intervalo de 0,01 a 3 g/L, con especial preferencia en el intervalo de 0,02 a 2,2 g/L o de 0,03 a 1,5 g/L, con muy especial preferencia en el intervalo de 0,05 a 1 g/L. Para ello se extraen muestras del centro del baño en donde únicamente se encuentren pequeñas o ningunas porciones de fase que contiene aceite en la superficie del baño, en particular en un estado 35 desulsionante. En el caso del procedimiento conforme a la invención es especialmente ventajoso, que el contenido de aceite(s) inclusive de otras suciedades del baño de limpieza se mantenga en el intervalo de 0,03 a 2 o de 0,05 a 1 g/L, y el contenido de tensoactivos en el intervalo de 0,05 a 0,7 g/L. Sin embargo, no siempre se presenta como suciedad un aceite de base, en particular cuando las suciedades son restos de una grasa para embutición profunda o/y de un jabón para la conformación en frío.

40 Como suciedades orgánicas no polares pueden aparecer especialmente aceite(s), grasa(s), jabones, coadyuvantes para la elaboración de metales tales como, por ejemplo, agentes de embutición o/y eventualmente también suciedad en partículas, que como los aceite(s) proceden especialmente de la elaboración de metales o/y de medios para la protección frente a la corrosión. La suciedad en partículas puede aparecer en este caso como una mezcla esencialmente en base de polvo, raspaduras, por ejemplo de material(es) metálico(s), goma, materiales sintéticos 45 o/y agentes de abrasión, virutas metálicas, hollín de soldadura o/y perlas de soldadura.

Los compuestos orgánicos aniónicos pertenecen sobre todo a las suciedades orgánicas polares y portan por lo regular en cada caso al menos un grupo carboxilo, un grupo hidroxicarboxilo, un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo sulfonato, o/y un grupo sulfato. Estos compuestos en medio alcalino son regularmente bien solubles en agua. Son anfífilos, compuestos orgánicos aniónicos tales como, por ejemplo, tensioactivos aniónicos, petrolsulfonato(s), ácidos aminocarboxílicos, jabones o/y sus derivados. Actúan frecuentemente como inhibidores frente a la corrosión o/y como lubricantes. Se añaden frecuentemente como aditivos a los aceites. Las sustancias añadidas a los aceites como aditivos tales como por ejemplo, inhibidores frente a la corrosión, coadyuvantes de conformación, aditivos de formulación, biocidas etc. pueden estar cargadas en cada caso independientemente entre sí de forma polar o apolar, no cargadas o cargadas aniómicamente. Sin embargo, la parte principal de estos aditivos pertenece frecuentemente también a los compuestos orgánicos aniónicos. Las demás sustancias de estos aditivos se presentan sin embargo generalmente en cantidades comparativamente pequeñas. Frecuentemente, no molestan o no esencialmente.

Las grasas y los aceites grasos se pueden hidrolizar frecuentemente en medios acuosos alcalinos y forman así jabones, que también se pueden sumar a los compuestos orgánicos aniónicos como, por ejemplo, en base de ácido caprílico, ácido láurico, ácido oleico, ácido palmítico o/y ácido esteárico, especialmente en base de caprilatos 60

alcalinos, lauratos alcalinos, oleatos alcalinos, palmitatos alcalinos o/y estearatos alcalinos tales como, por ejemplo estearato de sodio o/y estearato de potasio, en especial respectivamente otros carboxilatos respectivos. A partir de grasas y aceites grasos se pueden formar en agua compuestos hidrolizados (jabones) que presentan frecuentemente propiedades tensioactivas, que pueden ser (unos junto a otros) polares o/y no polares.

- 5 La suciedad contiene habitualmente al menos un aceite, muchas veces también al menos un compuesto orgánico aniónico. Al emplear aceite(s) con muchos aditivos se presenta en la práctica frecuentemente una limitación de la forma desemulsionante de funcionamiento del baño, puesto que el contenido de compuestos orgánicos aniónicos que durante la limpieza entran en el baño es demasiado elevado. El rendimiento desemulsionante del baño existente inicialmente o con anterioridad disminuye al ir aumentando la suciedad, por ejemplo por los compuestos orgánicos aniónicos y se puede agotar fácilmente si los contenidos de los compuestos orgánicos aniónicos se elevan demasiado, puesto que los compuestos orgánicos aniónicos se pueden enriquecer en el baño y limitar cada vez más el rendimiento de limpieza del baño. Un tensioactivo que inicialmente actúa como desemulsionante puede perder entonces en el baño su efecto desemulsionante. Un tensioactivo desemulsionante tiene, entre las habituales condiciones de un baño de limpieza, un efecto desemulsionante, pero puede perder su efecto desemulsionante especialmente por la entrada de o/y la reacción a compuestos orgánicos aniónicos.

10 En particular el procedimiento conforme a la invención está previsto para procedimientos de limpieza y baños con suciedades que presenten contenidos de compuestos orgánicos aniónicos, en particular contenidos de compuestos orgánicos aniónicos en el intervalo de 0,2 g/L hasta contenidos muy elevados como, por ejemplo, del orden de magnitud de unos 100 g/L. Muchas veces los contenidos se encuentran en el intervalo de 0,25 a 60 g/L, o en el intervalo de 0,30 a 40 g/L, con especial frecuencia en el intervalo de 0,35 a 30 g/L o en el intervalo de 0,4 a 20 g/L, con muy especial frecuencia en el intervalo de 0,45 a 15 g/L, en el intervalo entre 0,5 a 10 g/L o en el intervalo de 0,55 a 5 g/L. A pesar de esto, según la invención, se pueden conducir de forma emulsionante, bien y fácilmente, si se mantienen en el baño los correspondientes contenidos o/y se le añaden los correspondientes aditivos.

25 En muchos casos es ventajoso o incluso necesario limitar a un valor máximo determinado el contenido de compuestos orgánicos aniónicos en el baño, puesto que si no se disminuye o se impide la emulsión del aceite, de forma que el contenido de aceite y de otras suciedades en el baño aumenta y disminuye el rendimiento de limpieza del baño. En muchas variantes de ejecución se limita el contenido de compuestos orgánicos aniónicos hasta valores a ser posible de no más de, por ejemplo, 50 g/L, como por ejemplo al utilizar una instalación centrífuga para centrifugar la suciedad de la superficie del baño. Por ejemplo en una instalación industrial para piezas fuertemente conformadas, antes del tratamiento subsiguiente en particular para la protección de las superficies metálicas frente a la corrosión, antes de la pasivación, antes del tratamiento previo, por ejemplo con una composición para el tratamiento de conversión tal como, por ejemplo el fosfatar antes del ensamblaje o/y antes de la conformación, puede ser eventualmente recomendable admitir a ser posible no más de, por ejemplo, 5 g/L en compuestos orgánicos aniónicos en un baño acuoso alcalino que contenga sustancias tensioactivas. En una instalación de limpieza de carrocerías en la industria del automóvil puede ser eventualmente necesario no permitir más de, por ejemplo, 1 g/L de compuestos orgánicos aniónicos en el baño de limpieza, para poder conducir la instalación de forma continua sin medidas especiales de cuidado del baño.

35 Puesto que el contenido de compuestos orgánicos aniónicos en un baño de limpieza en algunas instalaciones puede repercutir sobre el efecto desmolidor ya en cantidades muy pequeñas debido igualmente a determinadas clases de aceite(s) contenidos en las suciedades: por ejemplo, bastan ya frecuentemente aproximadamente 0,05 o aproximadamente 0,2 g/L de compuestos orgánicos aniónicos para disminuir el efecto desmolidor o incluso impedirlo totalmente, lo que entre otras cosas depende también de la clase de sustancias presentes.

45 En la limpieza de las superficies metálicas de composiciones que contienen aceite(s), el tamaño de las gotitas de aceite extraídas en primer lugar por la limpieza es habitualmente muy pequeño, es decir muchas veces de un diámetro del orden aproximadamente de 0,5 a 5 o incluso hasta 50 μm . Sin embargo, una gran superficie límite entre aceite y agua generalmente no es favorable energéticamente, puesto que el sistema químico tiende a que varias gotitas de aceite pequeñas confluyan para formar al menos una mayor. Este proceso se define también como coalescencia. Si embargo, éste se acaba cuando las gotitas de aceite alcanzan un radio de curvatura que viene dado previamente por la geometría del tensioactivo empleado, respectivamente de las mezclas de tensioactivos. En muchas variantes de ejecución, se recomienda en este caso, por medio de la selección de los tensioactivos, de sus contenidos y sus mezclas, ajustar un determinado radio de curvatura de la gotitas de aceite en el baño como posible radio de curvatura predominante, por medio de la colocación de las gotitas de aceite. En este caso, el procedimiento conforme a la invención se puede optimizar en un fino intervalo. Este radio de curvatura, en algunas variantes de ejecución, se ajusta preferentemente de tal modo que el aceite en un baño en movimiento, justo aún no se desmolidor y por lo tanto no se enriquece o aún no lo hace de forma más potente una fase que contiene aceite en la superficie del baño, pero que si embargo en un baño en reposo tal como, por ejemplo, en un depósito de decantación (decantador de aceite) se separa espontáneamente y se reúne en la superficie del baño como fase que contiene aceite y frecuentemente también otras suciedades distintas de aceite.

60 Ahora se comprobó que por la adición renovada de al menos un compuesto orgánico catiónico, que también puede ser especialmente un tensioactivo o/y al menos un polímero catiónico tal como, por ejemplo, al menos un polielectrolito catiónico, se puede mantener el estado desemulsionante. Como estado desemulsionante se define

aquí también un estado del baño en el que los componentes de la composición que contiene aceite, es decir especialmente aceite(s) y compuestos orgánicos aniónicos, se separan y también se reúnen especialmente en la superficie del baño como fase que contiene aceite y se pueden separar. De esta manera se puede limpiar (cuidar) el baño de manera sencilla por separación de las suciedades de la superficie del baño.

- 5 El desemulsionado se provoca porque las gotitas de aceite pequeñas confluyen juntándose y forman gotitas mayores de aceite. Cuando las gotitas de aceite son lo suficientemente grandes, éstas pueden subir a la superficie del baño y seguir reuniéndose allí. Este proceso se puede perjudicar o incluso reprimir por los contenidos de emulsionantes o/y de compuestos orgánicos aniónicos.

- 10 El estado desemulsionante de un baño es entonces reconocible porque en el caso de un movimiento reducido o ausente del baño se separa espontáneamente una fase que contiene aceite y que se enriquece eventualmente en la superficie del baño o/y en casos raros, en el fondo del recipiente del baño como fase que contiene aceite, mientras que en el caso de cierto o fuerte movimiento del baño no se separa fase alguna que contiene aceite. Preferentemente, no se añade al baño ningún desemulsionante o en algunas variantes de ejecución intencionadamente solo cantidades escasas de al menos un emulsionante de hasta 0,5 g/L, preferentemente hasta 15 0,2 g/L, de modo particularmente preferido hasta 0,05 g/L, especialmente cuando el baño se mueve poco o no presenta movimiento alguno del baño. Circunstancialmente, al menos un emulsionante puede ser aportado también por la suciedad. Los tensioactivos desemulsionantes y los compuestos orgánicos catiónicos actúan como desemulsionantes. Los tensioactivos no iónicos empleados para la limpieza actúan en este caso igualmente como 20 desemulsionantes. Actúan especialmente como desemulsionantes cuando la disposición de las moléculas de tensioactivo sobre las gotitas de aceite no provocan una curvatura demasiado fuerte. En este caso, el tamaño de las gotitas de aceite define el estado del baño. Cuanto más pequeñas sean las gotitas de aceite, tanto más emulsionante es el baño, y cuanto mayores son las gotitas de aceite, tanto más desemulsionante es el baño.

- 25 El hecho de la coalescencia se reduce o incluso se reprime por la presencia de compuestos orgánicos aniónicos en el baño, puesto que los compuestos orgánicos aniónicos absorbidos sobre las gotitas de aceite cargan homogéneamente las gotitas de aceite, lo que de nuevo produce un rechazo de la gotitas de aceite entre sí. Debido a la adición al baño de, por ejemplo, compuestos orgánicos catiónicos se puede neutralizar en parte o incluso totalmente esta carga aniónica, de modo que nuevamente se presenta un estado desemulsionante y puede proseguir la coalescencia de las gotitas de aceite.

- 30 Para muchas variantes de ejecución, esto significa en la práctica que el contenido de compuestos orgánicos aniónicos en la solución de baño se determina, por ejemplo, por titulación según Epton y que se añaden al baño cantidades correspondientes de al menos un compuesto orgánico catiónico. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos orgánicos catiónicos contenidos en el baño se tienen que elegir preferentemente de modo que el estado 35 desemulsionante se alcance nuevamente o/y continúe en la medida deseada. Para ello, puede ser ventajoso en algunas variantes de ejecución si se ajusta un estado justamente desemulsionante pero todavía no fuertemente desemulsionante.

- 40 Preferentemente, el al menos un tensioactivo desemulsionante que está contenido en el baño o/y que se añade al baño está seleccionado o se selecciona especialmente a partir de tensioactivos no iónicos o/y de tensioactivos catiónicos, especialmente de tensioactivos no iónicos que actúan como desemulsionantes o/y de tensioactivos catiónicos que actúan como desemulsionantes. Habitualmente, todos los tensioactivos catiónicos, por acción 45 recíproca con al menos un compuesto orgánico aniónico, pueden actuar de forma desemulsionante. Además de esto, muchos tensioactivos no iónicos actúan de forma desemulsionante especialmente en virtud de su geometría molecular, la polaridad total de la molécula o/y de la mezcla de tensioactivos. El al menos un tensioactivo desemulsionante sirve en este caso para disminuir la tensión superficial, para la limpieza, para desemulsionar, para ajustar las propiedades emulsionantes o desemulsionantes o/y para reducir la formación de espuma. El al menos un 50 tensioactivo desemulsionante, especialmente catiónico o/y no iónico actúa también como tensioactivo desemulsionante, siempre que las condiciones de empleo estén ajustadas de modo que se encuentre en un estado desemulsionante, el cual depende esencialmente de la composición química, del tipo y cantidad de la suciedad, del contenido de sales y de la temperatura del baño, así como del tipo y rendimiento de la agitación del baño, respectivamente de las bombas.

- 50 Los contenidos de tensioactivos desemulsionantes en el baño de limpieza se sitúan en los procedimientos de inmersión en el intervalo de 0,2 a 10 g/L, habitualmente independientemente de que se trate de procedimientos continuos o discontinuos.

- 55 En los procedimientos conformes a la invención se selecciona al menos un tensioactivo desemulsionante del grupo de los tensioactivos no iónicos, y especialmente uno de ellos es en base de alquilalcoholes etoxilados con grupos finales de cierre y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con grupos finales de cierre, en donde el grupo alquilo de los alquilalcoholes - saturados o insaturados, ramificados o no ramificados – presenta por término medio un número de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 22 átomos de carbono en el caso de respectivamente, o bien una estructura de cadena lineal o ramificada, en donde el grupo alquilo presenta eventualmente uno o varios grupos 60 aromáticos o/y fenólicos, en donde la cadena de óxido de etileno eventualmente presenta por término medio 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en donde la cadena de óxido de propileno eventualmente presenta por término medio

1 a 25 unidades de óxido de propileno y donde un grupo final de cierre se presenta especialmente con un grupo alquilo - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado – con por termino medio 1 a 8 átomos de carbono.

5 Los contenidos de tensioactivos desemulsionantes o/y de tensioactivos no iónicos se separan de los baños de limpieza proporcionalmente con las suciedades y por lo tanto tienen que ser completados de forma correspondiente para mantener el rendimiento de limpieza o ajustarlo de nuevo. Estos tensioactivos habitualmente no están sometidos a reacciones químicas, permanecen habitualmente en solución y, por lo tanto, habitualmente se mantienen proporcionalmente o en gran medida en el baño, pero se separan del baño proporcionalmente con las suciedades.

10 En el caso de un funcionamiento discontinuo puede valer la pena que al separar la suciedad en la limpieza de la instalación, cambiar el contenido total del baño (cambio de baño).

15 En el procedimiento conforme a la invención al menos un compuesto orgánico catiónico que se encuentra contenido en el baño de limpieza o/y se añade a él, se selecciona preferentemente del grupo constituido por tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos. En este caso, la expresión “polímeros catiónicos” como también en otras sitios en los que no se han expuesto las demás variantes poliméricas, representa una selección del grupo constituido por polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto catiónicos. Los compuestos orgánicos catiónicos sirven especialmente para recomponer o/y reforzar el funcionamiento y/o efectividad del baño, eventualmente débilmente desemulsionante, demasiado débilmente desemulsionante e incluso carente de poder desemulsionante, el cual contiene al menos un tensioactivos no iónico desemulsionante, en virtud del efecto desemulsionante del al menos un compuesto orgánico catiónico, o/y mantener el funcionamiento y eficacia desemulsionante del baño el mayor tiempo posible o incluso mantenerlo de forma duradera. Por el funcionamiento desemulsionante se separa aceite del baño y se prolonga el periodo de vida útil del baño.

Al menos un compuesto orgánico catiónico se selecciona preferentemente

25 a) a partir de compuestos anfífilos, que presentan al menos un grupo de amonio cuaternario o/y al menos un grupo anular con al menos un átomo de nitrógeno como grupo de cabeza, en donde, o bien el al menos un átomo de nitrógeno del grupo anular o el grupo anular tiene al menos una carga positiva y presenta el al menos un grupo alquilo o en su lugar al menos un grupo aromático, en donde el al menos un grupo alquilo, independientemente entre sí - saturado o insaturado - presenta respectivamente por término medio un número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono con respectivamente estructura de cadena o bien lineal o ramificada, en donde el grupo alquilo eventualmente independientemente entre sí – saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - puede contener respectivamente uno o varios grupos aromáticos, y en donde eventualmente el al menos un grupo alquilo puede presentar otro número de átomos de carbono que al menos otro grupo alquilo, o/y

b) a partir de compuestos poliméricos, que en el caso de polímeros catiónico solubles en agua, son también frecuentemente polielectrolitos catiónicos,

35 en donde los polímeros catiónicos b1) contienen al menos un grupo amonio cuaternario y al menos cuatro unidades de una pieza constructiva monómera, o

en donde los polímeros catiónicos b2) contienen al menos un grupo amonio cuaternario o/y al menos un grupo heterocíclico cargado positivamente que contiene un nitrógeno o/y al menos un grupo amonio cuaternario, con 5 o 6 átomos anulares y al menos cinco unidades de una pieza constructiva monómera o varias –especialmente una, dos, tres cuatro o cinco piezas constructivas monómeras diferentes en al menos una cadena polimérica.

40 Como piezas constructivas monómeras entran en consideración en este caso polímeros cargados catiónicamente, especialmente polielectrolitos catiónicos, especialmente los que contienen el al menos un átomo de nitrógeno cuaternario, al menos un grupo guanidina, al menos un grupo imidazolina cuaternizada (grupo imidazol), al menos un grupo oxazolina cuaternizada o/y al menos un grupo piridilo cuaternizado (grupo piridina) tales como, por ejemplo en base de etilenimina(s), compuestos de hexametilendiaminoguanidina, oxazol, vinilimidazol, compuestos de vinilpiridina tales como, por ejemplo, los respectivos cloruros. En una molécula se pueden presentar especialmente 1 a 1.000.000 de grupos amonio cuaternario o/y 1 a 1.000.000 de grupos heterocíclicos cargados positivamente que contienen nitrógeno, con 5 o 6 átomos anulares, respectivamente independientemente entre sí preferentemente 5 a 800.000, de modo particularmente preferido 15 a 600.000, de modo muy particularmente preferido 25 a 400.000. En una molécula se pueden presentar especialmente 5 a 1.500.000 unidades de una pieza constructiva monómera o varias piezas constructivas monómeras diferentes, respectivamente independientemente entre sí 25 a 1.100.000, de modo particularmente preferido 75 a 600.000, de modo muy particularmente preferido 100 a 200.000. En el caso de piezas constructivas monómeras de diferente clase en una molécula, éstas pueden estar dispuestas - eventualmente en determinados sectores – de forma estadística, isostática, sindiotáctica, atáctica o/y en forma de bloques, por ejemplo como polímeros de bloque o copolímeros injertados.

55 En el caso de los polímeros catiónicos – este término representa, como también en otros sitios en los que no se han expuesto las demás variantes poliméricas, una selección del grupo constituido por polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros de bloque catiónicos y copolímeros injertados catiónicos – el al menos un grupo alquilo – saturado o insaturado, ramificado o no ramificado – puede presentar en cada caso independientemente

entre sí 3 a 160 átomos de carbono, de modo particularmente preferido 5 a 120 átomos de carbono, de modo muy particularmente preferido 8 a 90 átomos de carbono.

En el procedimiento conforme la invención los iones antagonistas de los compuestos anfífilos y de los aniones polímeros catiónicos se seleccionan especialmente del grupo constituido en base de alquilsulfato, carbonato, carboxilato, halogenuro, nitrato, fosfato, fosfonato, sulfato o/y sulfonato. Como iones antagonistas se pueden presentar también iones en base de halogenuro tal como, por ejemplo, bromuro o/y cloruro o/y iones en base de carboxilato especialmente tales como, por ejemplo, acetato, benzoato, formiato, gluconato, heptonato, lactato, propionato, fumarato, maleinato, malonato, oxalato, ftalato, succinato, tartrato, tereftalato o/y citrato. En los polímeros catiónicos aparecen preferentemente, solo o esencialmente solo, iones monovalentes como iones antagonistas.

Tanto los compuestos orgánicos catiónicos como también los compuestos orgánicos aniónicos son por lo regular polares y solubles en agua. Cuando los compuestos orgánicos catiónicos entran en contacto con los compuestos orgánicos aniónicos procedentes especialmente de la suciedad, los iones se neutralizan. En este caso, los cationes tales como especialmente los alcalinos y/o alcalinotérreos, sobre todo los iones amonio, sodio o/y potasio, así como los aniones tales como iones cloruro, se disuelven en la solución acuosa y pueden permanecer allí. En virtud de las evacuaciones y pérdidas tales como, por ejemplo por extracción o/y circulación de la solución de baño hay que reponer continuamente la cantidad de agua, de modo que las sales en muchos casos no se enriquezcan demasiado fuertemente.

Por el contrario, los compuestos orgánicos catiónicos y los compuestos orgánicos aniónicos forman frecuentemente, bajo formación de sales con acción iónica recíproca, productos de reacción que generalmente son aductos muy hidrófugos, insolubles en agua. Por lo tanto, estos productos de reacción se reúnen mayormente en las suciedades que contienen aceite o/y en la fase que contiene aceite y se pueden separar con ellos. Estos productos de reacción molestan porque son muy hidrófugos y se comportan perturbando como los aceites.

En el procedimiento conforme a la invención, en muchas variantes de ejecución es ventajoso añadir al baño un contenido de compuestos orgánicos catiónicos, especialmente en el caso de funcionamiento discontinuo, en una cantidad en la que la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos se mantenga en el intervalo de 0,9 : 1 hasta 1 : 1.

En este caso, especialmente en funcionamiento discontinuo, en muchas variantes de ejecución se prefiere no añadir preferentemente más de 1 g/L de compuestos orgánicos catiónicos, de modo particularmente preferido no más de 0,1 g/L, de modo muy particularmente preferido no más de 0,01 g/L de compuestos orgánicos catiónicos.

Si el al menos un compuesto orgánico catiónico en el baño está contenido en defecto en comparación con los compuestos orgánicos aniónicos presentes que no han reaccionado, entonces el baño generalmente solo es débil o muy débilmente desemulsionante. Si el al menos un compuesto orgánico catiónico en el baño está contenido en exceso en comparación con los compuestos orgánicos aniónicos presentes que no han reaccionado, entonces el baño es emulsionante y no contiene apenas aceite(s) o/y suciedades asociadas a ellos, pero el rendimiento de limpieza ya se ha reducido. En un intervalo medio de esta relación de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos sin reaccionar en el baño, tanto el efecto desemulsionante del baño, como también su poder de limpieza son habitualmente elevados y al mismo tiempo el contenido de aceite(s) o/y las suciedades a ellos asociados es baja o muy baja. Por ello se recomienda en muchas variantes de ejecución, trabajar aproximadamente en la zona límite de la relación catiónica a la relación aniónica. Un mayor poder de limpieza está unido también a un mejor resultado de la limpieza.

En muchas variantes de ejecución es ventajoso si el baño de limpieza contiene adicionalmente al menos un refuerzo limpiador, es decir al menos un "builder" o/y añadir este al baño. El refuerzo limpiador puede ayudar a reprimir un comienzo de oxidación tal como por ejemplo un "Flash Rusting" sobre el acero o la formación de óxido blanco sobre superficies de cinc. El refuerzo limpiador puede contener preferentemente al menos un "builder" en base de borato(s) tales como por ejemplo ortoborato(s) o/y tetraborato(s), de silicato(s) tales como, por ejemplo metasilicato(s), ortosilicatos o/y polisilicato(s), fosfato(s) tales como, por ejemplo ortofosfato(s) tripolifosfato(s) o/y pirofosfato(s), al menos un medio alcalino, por ejemplo en base de hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidrógenocarbonato de sodio, carbonato de potasio o/y hidrógenocarbonato de potasio, al menos una amina tal como, por ejemplo, en base de monoalquilamina(s), trialquilamina(s), monoalcanolamina(s) o/y trialcanolamina(s) tales como por ejemplo monoetanolamina, trietanolamina, metildietanolamina o/y al menos un formador de complejos tal como, por ejemplo, en base de carboxilato(s) tales como, por ejemplo, gluconato o/y heptonato, sal de sodio o ácido nitriltriácético (NTA) o/y de fosfonato(s) tales como, por ejemplo HEDP. El contenido de "builder" se sitúa especialmente, o bien en 0 o bien en el intervalo de 0,1 a 290 g/L o en 0,2 a 120 g/L, preferentemente en 0 o en el intervalo de 0,5 o de 1 a 100 g/L o de 1,5 hasta 48 g/L, de modo particularmente preferido de 0 o en el intervalo de 3 a 25 g/L. Generalmente se añaden aquí contenidos de "builder" en el caso de procedimientos de proyección, en el intervalo de 1 a 50 g/L; en los procedimientos de inmersión, en el intervalo de 2 a 100 g/L, independientemente de que se trate de procedimientos continuos o discontinuos.

En muchas variantes de ejecución es ventajoso si el baño contiene al menos un aditivo tal como, por ejemplo un inhibidor de la corrosión o/y al menos si se añade al baño un aditivo eventualmente, también renovado. Como inhibidor de la corrosión pueden estar contenidos o ser añadidos al baño, por ejemplo aquellos en base de ácidos alquilamidocarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos alquilhexanoicos o/y ésteres de ácido bórico, especialmente sus sales amínicas. El contenido de inhibidor(es) de la corrosión se sitúa especialmente en 0 o en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, preferentemente en 0 o en el intervalo de 0,1 a 3 g/L, de modo particularmente preferido en 0 o en el intervalo de 0,3 a 1 g/L. Además de esto, puede estar contenido en el baño o se puede añadir al menos un aditivo tal como al menos un biocida o/y al menos un desespumante, especialmente en cada caso en el intervalo de 0,01 a 0,5 g/L. Además, el baño puede contener también al menos un inhibidor de decapado o/y se puede añadir a éste. Los inhibidores de decapado sirven para disminuir o impedir el ataque alcalino del baño de limpieza especialmente en el caso de superficies de aluminio, magnesio, cinc o/y de sus aleaciones. Actúan frecuentemente de manera muy selectiva según la clase de superficies metálicas a proteger, de modo que parcialmente se emplean en determinadas mezclas. El contenido de inhibidores de decapado del baño se sitúa en este caso preferentemente en 0 o en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, de modo particularmente preferido en 0 o en el intervalo de 0, a 8 g/L. Como inhibidores de decapado se pueden utilizar, entre otros, borato(s), silicato(s) o/y fosfonato(s).

En el caso del procedimiento conforme a la invención los compuestos orgánicos aniónicos contenidos eventualmente en el baño y que habitualmente solo provienen de suciedades, en particular los tensoactivos aniónicos, se hacen menos solubles en agua preferentemente por medio de una reacción química con al menos un compuesto orgánico catiónico o/y con cationes polivalentes. Los compuestos insolubles generados de esta manera se acumulan preferentemente en la superficie del baño, al menos en parte, en particular en la fase que contiene aceite y en caso necesario se pueden separar entonces del baño. Habitualmente estos tensoactivos provienen sobre todo de la suciedad. Sin embargo los tensoactivos anfóteros y los ésteres de fosfato, que habitualmente provienen así mismo solo de las suciedades, por regla general no reaccionan químicamente de esta manera y por lo regular permanecen invariables disueltos en la solución. Todos estos tensoactivos no se añaden preferentemente al baño intencionadamente, ya que pueden estorbar particularmente al emulsionar, y por la fuerte formación de espuma.

Generalmente, el contenido de todas las sustancias activas del baño se encuentra en el intervalo de 1 a 300 g/L o de 1,5 a 150 g/L, preferentemente en el intervalo de 2 a 50 g/L o de 3 a 30 g/l con especial preferencia 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 o/y piezas antes de la fosfatación, por el procedimiento de proyección éste se encuentra particularmente en el intervalo de 4 a 7 g/L, en el caso del procedimiento por inmersión en particular en el intervalo de 7 a 30 g/L.

En el caso del procedimiento conforme a la invención, particularmente en el caso de funcionamiento discontinuo de un procedimiento de limpieza, es preferible en muchas variantes de ejecución que no se reúnan más de 10 g/L de compuestos orgánicos aniónicos en el baño hasta el cuidado del baño y es particularmente preferible no tener en el baño más de 5 g/L o no más de 3,5 g/L, de modo muy particularmente preferido no más de 2 g/L de compuestos orgánicos aniónicos.

Especialmente en el caso de procedimientos de limpieza discontinuos puede ser ventajoso determinar en el baño el contenido de aceite(s) o/y de las demás suciedades, es decir especialmente de aceite(s) o/y de otros compuestos orgánicos no polares, antes de añadir una cantidad adecuada de compuestos orgánicos catiónicos y de otros componentes de baño tales como especialmente de "builder" para el cuidado del baño. En este tipo de instalaciones, que han trabajado por ejemplo durante 3 días a 8 semanas y en las que el rendimiento de limpieza ya solo es bajo o muy bajo y en las que el baño ya no es o casi no es desmulsionante, sino que posiblemente sea emulsionante, todas estas suciedades están contenidas aún en gran medida de forma dispersa. Solo por la adición de compuestos orgánicos catiónicos se forma durante pocas horas hasta aproximadamente 2 días una gruesa capa de aproximadamente 1 a 15 cm de espesor de aceite(s) y compuestos orgánicos no polares en la superficie del baño como fase que contiene aceite, la cual se puede separar después de manera sencilla, por ejemplo mecánicamente o/y elevando el nivel del baño y dejándolo rebosar. La cantidad de compuestos orgánicos catiónicos que se han de añadir en este caso se puede obtener, o bien por una titulación-Epton, cromatográficamente o de modo simple, exacto y efectivo por múltiple adición proporcional de compuestos orgánicos catiónicos, para determinar con el último método la cantidad en la que ya no se separan cantidades sensibles de aceite(s) y compuestos orgánicos no polares y emerjan hasta la superficie, es decir que el baño ya no es desmulsionante.

Por el contrario, en baños de limpieza que funcionan de manera continua es suficiente habitualmente, que una vez que empieza a funcionar la instalación, determinar regularmente la cantidad necesaria de compuestos orgánicos catiónicos para su dosificación.

En algunas variantes de ejecución, en el caso de funcionamiento continuo es particularmente preferible ajustar el baño de tal modo que el baño no contenga ningún o casi ningún compuesto orgánico catiónico sin reaccionar. Puesto que, del mismo modo que los compuestos orgánicos aniónicos son aceptados por el baño, los compuestos orgánicos catiónicos sin reaccionar que se encuentran en el baño van a reaccionar con los compuestos orgánicos aniónicos. Las expresiones "compuestos orgánicos aniónicos" y "compuestos orgánicos catiónicos" en el sentido de esta solicitud de patente significan los correspondientes compuestos sin reaccionar y no los aductos formados a partir de ellos.

Conforme a la invención, en algunas instalaciones puede ser suficiente conforme a la invención trabajar en una zona de limpieza (baño) o solo en una parte de las diferentes zonas de limpieza (baños de limpieza), especialmente cuando de esta manera las demás zonas de limpieza no se cargan demasiado con suciedad.

5 La solución del baño en este caso, al menos en una zona de limpieza, se puede aportar por ejemplo por rociado o/y por rociado y cepillado. Eventualmente, el al menos un sustrato se puede tratar también electrolíticamente por inmersión, es decir por limpieza electrolítica. Especialmente esta variante, pero también otras variantes del procedimiento, son adecuadas también para baños.

10 La presión aplicada en el procedimiento de limpieza a menudo se sitúa esencialmente en la presión atmosférica, si se prescinde de presiones en el caso de procedimientos de circulación, por ejemplo procedimientos de inundación por proyección (circunstancialmente hasta aproximadamente 50 bar), mientras que en procedimientos de inyección se trabaja frecuentemente con presiones de inyección en el intervalo de 0,1 a 5 bar. Las temperaturas en los procedimientos de limpieza – dependiendo en parte de la composición química - se sitúan preferentemente en el intervalo de 5 a 99°C, de modo particularmente preferido en el intervalo de 10 a 95°C, aplicándose en los procedimientos de proyección frecuentemente en el intervalo de 40 a 70°C y en los procedimientos de inmersión
15 frecuentemente en el intervalo de 40 a 95°C.

Los tensioactivos no iónicos presentan típicamente un valor HLB en el intervalo de 5 a 12, frecuentemente en el intervalo de 6 a 12. Los tensioactivos actúan preferentemente como desemulsionantes a valores de HLB < 10, especialmente a valores < 9.

20 En los procedimientos conformes a la invención se limpian preferentemente sustratos en forma de chapas, bobinas (bandas), cables, piezas o/y piezas de ensamblaje. Generalmente, los sustratos que se han de limpiar conforme a la invención, presentan preferentemente superficies metálicas de hierro, acero, acero fino, acero cincado, acero recubierto metálicamente, aluminio, magnesio, titanio o/y sus aleaciones.

Sorprendentemente, a pesar de una experiencia durante decenas de años de muchas empresas en el sector de la limpieza, se consiguió encontrar un nuevo principio básico para procedimientos de limpieza.

25 Sorprendentemente se descubrieron procedimientos de limpieza, en los que incluso en el caso de un aporte muy elevado de suciedad, se podía establecer nuevamente sin problemas y de manera sencilla un funcionamiento desemulsionante.

30 Sorprendentemente se descubrieron procedimientos de limpieza que, con contenidos claramente menores de aceite(s), incluidas otras suciedades, que hasta ahora en el estado de la técnica, pueden funcionar con este tipo de suciedades habitual o posiblemente de forma prolongada y en los cuales el alto poder de limpieza inicial se puede mantener durante largo tiempo, mientras que en los procedimientos del estado de la técnica frecuentemente disminuye continuamente, cuando no se emplean procedimientos de filtración por membranas: puesto que hasta ahora en el estado de la técnica los baños de limpieza empleados para la limpieza de superficies metálicas ensuciadas entre otras cosa con aceite(s) presentan un contenido de aceite(s) incluidas otras suciedades en el caso
35 de una suciedad de al menos 0,7 g/L y frecuentemente en el intervalo de 0,8 a 1,2 g/L, por ejemplo en instalaciones de automóviles con cuidado de baño, y al menos 1,5 g/L y frecuentemente hasta aproximadamente 6 g/L de aceite(s) incluidas otras suciedades, por ejemplo en el caso de instalaciones de automóviles sin cuidado de baño, pero que presentan incluso contenidos de hasta aproximadamente 20 g/L, por ejemplo en instalaciones industriales generales sin cuidado de baño. Por el contrario, en el caso del procedimiento conforme a la invención es posible, sin
40 más, emplear los baños de limpieza con un contenido de aceite(s) incluidas otras suciedades en el caso de fuerte ensuciamiento en el intervalo de al menos 0,05 hasta al menos 1 g/L según el tipo de instalación y utilización, y frecuentemente en el orden de medida de aproximadamente 0,5 g/L, por ejemplo en las industrias del automóvil con cuidado de baño o en el orden de medida de aproximadamente 8 g/L de aceite(s) incluidas otras suciedades, por ejemplo en las industrias del automóvil generales sin cuidado de baño. En el caso del procedimiento conforme a la
45 invención se puede mantener el contenido del baño de limpieza de aceite(s) incluidas otras suciedades frecuentemente en el intervalo de 0,05 a 1 g/L, mientras que en los procedimientos típicos del estado de la técnica el contenido del baño de limpieza de aceite(s) incluidas otras suciedades se encuentra frecuentemente en el intervalo de 0,7 a 6 g/L o/y el contenido de tensioactivos en el intervalo de 0,3 a 1,5 g/L.

50 Por lo tanto, es frecuentemente posible conducir el baño en el procedimiento conforme a la invención con un consumo claramente menor de tensioactivos y de otros componentes del baño que lo que era posible hasta ahora, pudiéndose conseguir también una prolongación de la vida útil del baño frecuentemente multiplicada o incluso de varios años. En este caso, disminuye también frecuentemente la demanda química de oxígeno de las aguas residuales (valor CSB) procedentes de las zonas de lavado, por lo que el depurado de las aguas residuales se pueden estructurar de forma claramente más simplificada y barata. En este caso, se disminuye también
55 frecuentemente la entrada de aceite(s), grasas, jabones y otras sustancias ensuciantes en las zonas de tratamiento previo tal como por ejemplo en la zona de fosfatación, por ejemplo de una industria del automóvil, y por ello se mejora y se equilibra la calidad del procedimiento de pretratamiento y de la capa de pretratamiento.

Sorprendentemente se encontraron procedimientos de limpieza, en los cuales en funcionamiento continuo se puede prescindir de la utilización de costosos procedimientos de filtración por membrana para el cuidado del baño con instalaciones de ultrafiltración o instalaciones de microfiltración, que en algunos casos precisan costes de inversión de 1 a 2 millones de €. En este caso, se puede cambiar eventualmente al uso de separadores de aceite, para lo cual habitualmente solo se generan costes de inversión del orden de aproximadamente 10 a 80 mil €. Por la sustitución, respectivamente el encargo de una instalación de filtración por membranas se puede ahorrar personal en cantidad apreciable.

Sorprendentemente se encontraron procedimientos de limpieza que comparativamente son sencillos de aplicar y cuyos costes de utilización según las condiciones de partida son ligeramente más altos por la hasta ahora no necesaria adición de compuestos orgánicos catiónicos o debido a la disminución del empleo de productos químicos a causa del incremento del rendimiento de limpieza, exigen costes de utilización de aproximadamente la misma o incluso menor cuantía que hasta ahora.

En instalaciones a trabajo continuo con separadores de aceite utilizando el procedimiento conforme a la invención, con frecuencia sin otras medidas especiales, se consigue a la larga un menor contenido en aceite(s), incluso de otras suciedades, que con procedimientos según el estado actual de la técnica, en particular porque dicho contenido se puede reducir con frecuencia en torno a un factor 2 utilizando la adición de compuestos orgánicos catiónicos.

En las instalaciones discontinuas en el caso de utilizar el procedimiento conforme a la invención en el caso de fuerte suciedad, frecuentemente no se sustituye el baño (ningún caro desechado del baño), sino que se añade la correspondiente cantidad de compuestos orgánicos catiónicos, de manera que el aceite se desemulsiona y se evacúa en forma de fase que contiene aceite. La calidad del aceite así recuperado es frecuentemente tal alta, que muchas veces se puede aprovechar térmicamente (quemar), especialmente si el contenido de agua se sitúa aproximadamente por debajo de 20% en lugar de aproximadamente 30% como otras veces. Por ello son posibles considerables ahorros en costes y simplificaciones en comparación con procedimientos de limpieza según el estado de la técnica.

Los sustratos limpiados según los procedimientos conformes a la invención se pueden utilizar para la fosfatación, especialmente para la fosfatación alcalina tal como la fosfatación de hierro, para la fosfatación del manganeso o para la fosfatación del cinc, o/y para el recubrimiento con al menos una composición para el tratamiento o tratamiento previo en base de silano/siloxano/polisiloxano, de una composición de titanio/zirconio, óxido de hierro/óxido de cobalto, cromato, oxalato, fosfonato/fosfato o/y polímero/copolímero orgánico, o/y para el recubrimiento con al menos una composición en base de una composición esencialmente de polímeros orgánicos, con una imprimación por soldadura, con un recubrimiento galvánico, con un recubrimiento de esmalte, con un anodizado, con un recubrimiento de CVD, con un recubrimiento de PVD, o/y con un recubrimiento temporal protector frente a la corrosión.

Ejemplos y ejemplos comparativos conformes a la invención

A continuación se va a describir la invención más detalladamente con ejemplos ilustrativos seleccionados, sin estar limitados a ellos.

En una instalación de fosfatación con subsiguiente lacado para componentes de grandes formas, las zonas de limpieza antes de la fosfatación se componen de dos zonas: 1. desengrasado alcalino y 2. desengrasado alcalino por proyección. En los dos baños de desengrasado se utiliza esencialmente la misma composición acuosa.

Antes del cambio a un procedimiento conforme a la invención se establecían en estos baños, en el caso de funcionamiento continuo durante tres a siete semanas, contenidos de aceite(s) incluidas otras suciedades de más de 3 g/L por baño, pudiendo alcanzar estos contenidos hasta 10 g/L especialmente en el baño de desengrasado por inmersión. Ciertamente que durante este tiempo se dosificaban posteriormente al baño reforzadores de limpieza y tensioactivos, pero no se renovaban por completo. El dosificado posterior era necesario debido a la evacuación de componentes de limpieza de los baños. En el caso de contenidos de aceite(s) del orden de aproximadamente 5 g/L de aceite(s) incluidas otras suciedades el poder de limpieza disminuía cada vez más y llevaba a un desengrasado insuficiente y a una formación irregular de la capa de fosfato aplicada posteriormente. Por consiguiente, no se podía conseguir ya con la seguridad requerida la alta calidad de lacado exigida. Los baños de limpieza no contenían aditivos algunos de tensioactivos con efecto desemulsionante, que se hubieran añadido intencionadamente y que no procedían eventualmente de la suciedad de los baños.

Por el cambio del modo de funcionamiento de las zonas de baño a composiciones de baño, que después de alcanzar un contenido de aceite(s) incluidas otras suciedades tales como, por ejemplo, grasas, otras suciedades orgánicas no polares o/y compuestos orgánicos aniónicos en el intervalo de 2,5 a 4 g/L de aceite(s) incluidas las demás suciedades, con una adición de al menos un tensioactivo catiónico que actúa de forma desemulsionante se pudo duplicar, en parte incluso al menos multiplicar por cuatro, la correspondiente vida útil del baño, según el tipo de funcionamiento, hasta que el baño completo se cambiaba y se renovaba con ello. Por la adición de al menos un tensioactivo desemulsionante, el aceite, incluidas otras suciedades, se había enriquecido en su mayor parte en la superficie del baño como fase rica en aceite, incluidas grasas y otras suciedades orgánicas no polares. La fase rica

5 en aceite contenía todavía solo 2 a 30% en peso de fase acuosa incluidos los "builder" y tensioactivos, así como incluso 70 a 98% en peso de esencialmente aceite(s) y otros componentes de la fase que contiene aceite. La fase rica en aceite se podía evacuar después, por ejemplo un día después. El baño después de la evacuación de la fase rica en aceite contenía aun aproximadamente 0,5 a 1 g/L de aceite(s) incluidas las demás suciedades. En este caso, después de la separación de la fase rica en aceite tenía que dosificarse nuevamente el al menos un tensioactivo aniónico o/y no iónico contenido fundamentalmente en la composición del baño, puesto que estos tensioactivos se habían evacuado parcialmente con la fase rica en aceite. En este caso, el al menos un tensioactivo catiónico que actúa de forma desemulsionante no se añadía inmediatamente después, sino cuando los contenidos de aceite(s), incluidas otras suciedades, se habían instalado en el baño nuevamente después de varias semanas hasta 2,5 a 4 g/L. Este tensioactivo se había seleccionado especialmente de forma correspondiente a las condiciones para el funcionamiento desemulsionante.

10 En esta instalación no se tuvieron que modificar más fuertemente ni los parámetros de proceso de las zonas de limpieza ni las concentraciones de las composiciones de limpieza que ya se utilizaban esencialmente hasta ahora.

15 En este caso, también fue posible renovar el segundo baño desengrasante solo después de una utilización por un espacio de tiempo más largo (por ejemplo, después de 6 meses) que el primer baño desengrasante (por ejemplo después de 4 meses), el cual atrapa las suciedades de forma claramente más potente que el segundo baño desengrasante.

20 Por la forma de funcionar conforme a la invención la concentración de tensioactivo de los baños de limpieza ya no tuvo que ser incrementada en el caso de contenidos muy elevados de aceite(s) o/y otras suciedades y por ello descendió un poco el consumo de productos químicos, pero sobre todo por la renovación de los baños en periodos de tiempo claramente más largos. Desde el cambio del modo de funcionamiento de los baños de limpieza no se presentaron ya problemas algunos en la fosfatación y lacado que podían ser atribuidos a la limpieza. Los costes de evacuación de los baños de limpieza bajaron drásticamente, porque los ciclos de evacuación se alargaron claramente y porque ya no tenían que ser evacuados baños de limpieza fuertemente cargados. También la parte del trabajo posterior requerido después de al menos un lacado, por ejemplo por el pulido a mano, y a menudo también después de una nueva fosfatación y lacado, disminuyó por ello esencialmente, lo cual ayuda a rebajar igualmente elevados costes de proceso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la limpieza desemulsionante de superficies metálicas que se han ensuciado eventualmente con aceite(s), con al menos otro compuesto orgánico no polar, con grasa(s), con jabones, con suciedad en forma de partículas o/y con al menos un compuesto orgánico aniónico, con una solución de baño acuosa, alcalina que contiene tensioactivos (=baño de limpieza), por lo que el baño durante la limpieza de las superficies metálicas se ensucia con aceite(s), con al menos otro compuesto orgánico no polar, con grasa(s), con jabones, con suciedad en forma de partículas o/y con al menos un compuesto orgánico aniónico, el cual se caracteriza
- 5 porque se trabaja en un procedimiento de inmersión,
- 10 porque en el procedimiento de inmersión se emplean contenidos de tensioactivos desemulsionantes en el intervalo de 0,2 a 10 g/L,
- porque el baño contiene al menos un tensioactivo desemulsionante o/y éste se añade al baño,
- el cual se selecciona entre tensioactivos no iónicos en base de alquilalcoholes etoxilados con grupo final de cierre y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con grupo final de cierre,
- 15 porque el baño contiene, además, al menos un compuesto orgánico catiónico o/y éste se añade al baño,
- porque al baño se añade un contenido de compuestos orgánicos catiónicos en una cantidad en la que la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos se mantiene en el intervalo de 0,7 : 1 hasta 1,2 : 1, y,
- 20 porque el baño, también al ir aumentando el ensuciamiento, se mantiene en estado desemulsionante con especialmente al menos un compuesto orgánico aniónico,
- manteniéndose el estado desemulsionante por eventualmente la nueva adición de al menos un compuesto orgánico catiónico, y
- ajustándose el radio de curvatura de las gotitas de aceite de tal manera que el aceite en un baño en movimiento no llega justo a desemulsionarse y porque, precisamente por eso, una fase que contiene aceite no llega justo a enriquecerse o no lo hace más intensamente en la superficie del baño, segregándose sin embargo espontáneamente en un baño en reposo.
- 25
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de aceite(s) o de compuesto que contiene aceite (= aceite(s) incluidas otras suciedades) en el baño se mantiene en el caso de funcionamiento continuo en no más de 3 g/L.
- 30
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el al menos un tensioactivo desemulsionante se selecciona(n) de tensioactivos no iónicos que actúan de forma desemulsionante o/y de tensioactivos catiónicos que actúan de forma desemulsionante.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el al menos un tensioactivo desemulsionante se selecciona del grupo de los tensioactivos no iónicos en base de alquilalcoholes etoxilados con grupos finales de cierre y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con grupos finales de cierre, en donde el grupo alquilo de los alquilalcoholes - saturados o insaturados, ramificados o no ramificados – presenta por término medio un número de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 22 átomos de carbono en el caso de respectivamente, o bien una estructura de cadena lineal o ramificada, en donde el grupo alquilo presenta eventualmente uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos, en donde la cadena de óxido de etileno eventualmente presenta por término medio 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en donde la cadena de óxido de propileno eventualmente presenta por término medio 1 a 25 unidades de óxido de propileno y en donde un grupo final de cierre se presenta especialmente con un grupo alquilo - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado – con por término medio 1 a 8 átomos de carbono.
- 35
- 40
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el al menos un compuesto orgánico catiónico se selecciona del grupo de compuestos constituidos por tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos.
- 45
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque al menos un compuesto orgánico catiónico se selecciona preferentemente
- a) a partir de compuestos anfífilos, que presentan al menos un grupo de amonio cuaternario o/y al menos un grupo anular con al menos un átomo de nitrógeno como grupo de cabeza, en donde, o bien el al menos un átomo de nitrógeno del grupo anular o el grupo anular tiene al menos una carga positiva y presenta el al menos un grupo alquilo o en su lugar al menos un grupo aromático, en donde el al menos un grupo alquilo, independientemente entre sí - saturado o insaturado - presenta respectivamente por término medio un número de átomos de carbono en el
- 50

intervalo de 4 a 22 átomos de carbono con respectivamente o bien un estructura de cadena lineal o ramificada, en donde el grupo alquilo eventualmente independientemente entre sí – saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - puede contener respectivamente uno o varios grupos aromáticos, y en donde eventualmente el al menos un grupo alquilo puede presentar otro número de átomos de carbono que al menos otro grupo alquilo,

- 5 b) a partir de poliméricos catiónicos, que en el caso de polímeros catiónico solubles en agua, son también frecuentemente polielectrolitos catiónicos,

en donde los polímeros catiónicos b1) contienen al menos un grupo amonio cuaternario y al menos cuatro unidades de una pieza constructiva monómera, o

- 10 en donde los polímeros catiónicos b2) contienen al menos un grupo amonio cuaternario o/y al menos un grupo heterocíclico cargado positivamente que contiene un nitrógeno o/y al menos un grupo amonio cuaternario, con 5 o 6 átomos anulares y al menos cinco unidades de una pieza constructiva monómera o varias piezas constructivas monómeras diferentes en al menos una cadena polimérica.

- 15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en el caso de los compuestos anfífilos o/y de los compuestos orgánicos catiónicos se presentan como iones antagonistas iones en base de alquilsulfato, carbonato, carboxilato, halogenuro, nitrato, fosfato, fosfonato, sulfato o/y sulfonato.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, se añade al baño un contenido de compuestos orgánicos catiónicos – especialmente en el caso de funcionamiento discontinuo – en una cantidad con la cual la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos se mantiene en el baño en el intervalo de 0,9 : 1 hasta 1 : 1.

- 20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, los compuestos orgánicos aniónicos, especialmente los tensioactivos aniónicos, por una reacción química con al menos un compuesto orgánico catiónico se vuelven menos solubles en agua.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, el baño contiene, además, al menos un reforzador de limpieza ("builder") o se añade éste al baño.

- 25 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, el baño contiene, además, al menos un inhibidor de la corrosión o/y al menos otro aditivo o/y se añaden estos al baño.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, porque el contenido total de todas las sustancias activas en el baño se sitúa en el intervalo de 1 a 300 g/L.

- 30 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, se limpian sustratos en forma de chapas, bobinas, cables, piezas o/y componentes de ensamblajes.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, se limpian sustratos que presentan preferentemente superficies metálicas de hierro, acero, acero fino, acero cincado, acero recubierto con metales, aluminio, magnesio, titanio o/y sus aleaciones.

- 35 15. Utilización de los sustratos limpiados según el procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 a 14 para la fosfatación o/y para el recubrimiento con al menos una composición para el tratamiento o tratamiento previo en base de silano/siloxano/polisiloxano, una composición de titanio/zirconio, óxido de hierro/óxido de cobalto, cromato, oxalato, fosfonato/fosfato o/y polímero/copolímero orgánico o/y para el recubrimiento con al menos una composición en base de una composición esencialmente de polímeros orgánicos, con una imprimación por soldadura, con un recubrimiento galvánico, con un recubrimiento de esmalte, con un anodizado, con un recubrimiento de CVD, con un
40 recubrimiento de PVD o/y con un recubrimiento temporal protector frente a la corrosión.