

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 116**

51 Int. Cl.:

C23G 1/14 (2006.01)

C11D 1/835 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2007 E 10173888 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2253741**

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

30 Prioridad:

18.04.2006 DE 102006018216

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

01.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 684 116 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 desemulsificante de superficies metálicas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la limpieza desemulsificante de superficies metálicas, que están sucias dado el caso con contaminaciones orgánicas apolares como por ejemplo aceite(s) y/u otras contaminaciones predominantemente o totalmente orgánicas como por ejemplo grasa(s), jabón(es) y/u otro(s) agente(s) auxiliar(es) de procesamiento de los metales como por ejemplo agentes de tracción, incluyendo compuestos orgánicos aniónicos y contaminación en partículas, con una solución de baño acuosa, alcalina, que tiene tensioactivos (= baño de limpieza, baño), en la que en la limpieza de las superficies metálicas con aceite(s) o/y contaminaciones orgánicas apolares, el baño se torna sucio.

10 Para ello el procedimiento de limpieza puede servir en particular como etapa previa antes del tratamiento previo de las superficies metálicas de sustratos antes del lacado, antes del tratamiento o pasivación de superficies metálicas como por ejemplo bandas o partes, o antes de la limpieza con una instalación industrial de lavado o como etapa intermedia de limpieza por ejemplo antes de un ensamble de transmisión o de motores.

15 Frecuentemente, los baños de limpieza para la limpieza de objetos metálicos, que deberían eliminar las contaminaciones en particular del procesamiento de metales y de la protección contra la corrosión de las superficies metálicas de objetos metálicos, son operados al inicio en un estado desemulsificante. Sin embargo, frecuentemente también después de algún tiempo, se pasa del estado desemulsificante del baño a un estado emulsificante, y con ello frecuentemente desciende de manera continua el poder de limpieza. Un estado así puede ser alcanzado, dependiendo del rendimiento y grado de contaminación, así como por elevada entrada de aceite y otras
20 contaminaciones, después de un período de tiempo de aproximadamente un día a aproximadamente 8 semanas. Entonces, se impone la pregunta, sobre de qué forma puede retornarse el baño de limpieza a un estado de elevado poder de limpieza y qué esfuerzo debe aplicarse al cuidado del baño para ello. Aquí, cuidado del baño significa: 1. Dado el caso análisis de la composición del baño, valor de pH o/y alcalinidad, 2. Dado el caso complemento del baño en particular con tensioactivo(s) o/y auxiliar(es) de lavado, 3. Eliminación del baño de aceite y otras
25 contaminaciones como por ejemplo contaminación en partículas y 4. Dado el caso adición de agua. Entonces, a pesar de la adición de grandes cantidades de tensioactivos desemulsificantes, frecuentemente no se deja ajustar ya el estado desemulsificante del baño.

30 En tales casos, en particular un elevado contenido de emulsificantes, inhibidores de corrosión como por ejemplo sulfonatos de petróleo o/y agentes de tracción parecen repercutir de manera perturbadora como contaminación en el baño. El elevado contenido de compuestos orgánicos aniónicos en el baño de limpieza fuertemente sucio, en particular de tensioactivos con efecto aniónico, impide mediante sus cargas negativas del mismo nombre, las cuales se encuentran en la superficie de las gotas de aceite, la atracción mutua de las gotas de aceite distribuidas en el baño. Con ello, impiden la coalescencia de las gotas de aceite hasta dar gotas de aceite más grandes y con ello también la acción desemulsificante para la formación de gotas más grandes y para la separación de aceite, que
35 podrían acumularse entonces dado el caso concretamente en la superficie del baño, donde podría ser eliminada fácilmente.

40 Son alternativas simples para la solución, reducción o impedimento de este problema, los procedimientos de limpieza con un derrame constante, en el cual se descargan de manera continua las cantidades correspondientes de solución de baño, o procedimientos de limpieza en los cuales se operan de modo relativamente prolongado hasta un elevado o alto grado de contaminación y en los cuales entonces la totalidad de la solución de baño es reemplazada en el marco de la limpieza y cuidado del baño, mediante nueva solución de baño. Ambas alternativas son costosas.

45 Los baños de limpieza fuertemente sucios exhiben frecuentemente un contenido de aceite en el intervalo de 1 a 6 o incluso a 30 g/L (por cada litro de solución de baño) incluyendo las otras contaminaciones, 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 en el orden de magnitud de aproximadamente 1 g/L.

50 Tales baños de limpieza fuertemente sucios exhiben frecuentemente elevados contenidos de aceites y otras contaminaciones, incluyendo tensioactivos de diferentes tipos: Para un contenido total de sustancias orgánicas en el baño de por ejemplo aproximadamente 10 g/L, bajo ciertas circunstancias aproximadamente 6 g/L son aceites, aproximadamente 3 g/L son grasas y jabones así como aproximadamente 0,5 a 2 g/L son tensioactivos de los cuales sin embargo frecuentemente sólo contenidos en el intervalo de aproximadamente 30 a 70 % en peso son tensioactivos no iónicos que son necesarios para la limpieza, y frecuentemente incluso aproximadamente 0,3 g/L son emulsificantes de la contaminación, en los que en las grasas, jabones y emulsificantes están presentes aproximadamente 1,5 a 3 g/L de los mencionados compuestos orgánicos aniónicos que son añadidos parcialmente
55 por ejemplo a los inhibidores de corrosión y lubricantes, y también se hidrolizan desde las grasas por reacción en el medio alcalino y forman compuestos orgánicos aniónicos. En particular, frecuentemente en las contaminaciones

aparecen compuestos orgánicos aniónicos como, entre otros, tensioactivos con efecto aniónico. Aparte de ello, frecuentemente está presente una estructura de limpiador con aproximadamente 3 a 50 g/L de agente(s) auxiliar(es) de lavado.

5 Al respecto, para la eliminación de aceite y otras contaminaciones de la zona de limpieza que se encuentra en una instalación de tratamiento previo, antes de una zona de fosfatado, en la industria de los automóviles se usan frecuentemente también instalaciones de filtración por membrana que son de limpieza costosa y laboriosa, para hacer posible un aseo tan continuo como sea posible del baño de limpieza y garantizar un elevado poder de limpieza tan constante como sea posible.

10 Para la limpieza en particular de superficies metálicas como por ejemplo de carrocerías o elementos de carrocería antes del fosfatado y antes del lacado que le sigue, se intenta desde hace muchos años formular, a pesar del ingreso de aceite y otras contaminaciones orgánicas apolares, un baño de modo estable a largo plazo. Todas o muchas de estas contaminaciones provienen de agentes para la protección transitoria (temporal) contra la corrosión, de procesamiento o/y del tratamiento de las superficies metálicas. Debido al ingreso frecuentemente constante de aceite y otras contaminaciones orgánicas apolares al baño de limpieza, es necesario un cuidado del
15 baño para eliminar los aceites y las otras contaminaciones orgánicas apolares y para obtener o ajustar, ocasionalmente o continuamente, de nuevo un elevado poder de limpieza.

Como procedimientos para el cuidado del baño se usan a nivel industrial actualmente, como parte de los procedimientos de limpieza:

20 1. procedimientos discontinuos de cuidado del baño, sin elevadas inversiones para el cuidado del baño, en particular para instalaciones pequeñas;

2. procedimientos continuos para el cuidado del baño con un separador de aceite como por ejemplo un recipiente de decantación, sistema de retiro de aceite, separador de coalescencia, separador, una centrífuga o dispositivos similares para la separación de aceite (en particular procedimientos libres de membrana, con la fuerza de la gravedad y diferencias de densidad, como principio de separación) para la separación y eliminación de aceites y
25 otras contaminaciones orgánicas apolares en el baño de limpieza, y su circuito en el que pueden acumularse las contaminaciones del baño de limpieza, de modo continuo en el separador de aceite, y allí pueden ser eliminados según la necesidad;

3. procedimientos continuos para el cuidado del baño con un procedimiento de filtración por membrana costoso y complejo en el cuidado, con una instalación de filtración por membrana (por ejemplo instalación de ultra- o
30 microfiltración). Las membranas de estas instalaciones dejan pasar los componentes inorgánicos, una parte de los tensioactivos y agua y retienen ampliamente los componentes orgánicos apolares.

En un procedimiento discontinuo, sin medidas de cuidado para el baño, para el mejoramiento y/u obtención del baño, frecuentemente se inicia una instalación en cada caso en estado limpio y se usa hasta que surge una elevada o alta contaminación con aceites y otras contaminaciones orgánicas apolares. Con ello se reduce constantemente
35 el poder de limpieza del baño de limpieza. Finalmente, por regla general el baño sucio es descartado. Se requiere una nueva carga del baño, para poder usarlo nuevamente con elevado poder de limpieza.

Para un procedimiento continuo de cuidado del baño, frecuentemente se inicia un baño una vez en estado limpio y se usa tanto como sea posible, con una duración en la que la contaminación con aceites y otras contaminaciones orgánicas apolares es eliminada continuamente o una y otra vez en breves intervalos hasta una cierta proporción y en el que las sustancias necesarias para la limpieza son repuestas continuamente o una y otra vez en breves intervalos, para operar el baño de limpieza con poder de limpieza tan alto como sea posible y bajo condiciones tan homogéneas como sea posible. Sin embargo con ello, pueden cubrirse fácilmente las superficies de las membranas del procedimiento de filtración con membrana, con grasa, contaminación en partículas y otras contaminaciones y penetrar los canales de poros de las membranas, de modo que estos entonces tienen que ser limpiados por
40 ejemplo mediante enjuague. Cada procedimiento de filtración de membrana es extraordinariamente intensivo en personal y costes.

El baño de limpieza es usado en particular como etapa previa antes del tratamiento previo de las superficies de sustratos, antes del lacado o antes del tratamiento o de la pasivación de las superficies metálicas o antes del uso de una instalación industrial de lavado o para la limpieza intermedia. Típicamente, un baño de limpieza contiene,
50 aparte de agua, por lo menos un tensioactivo y dado el caso también por lo menos una sustancia (agente auxiliar de lavado) de la estructura de limpieza como por ejemplo en cada caso por lo menos un borato, carbonato, hidróxido, fosfato, silicato, dado el caso incorporado por lo menos un aceite-solvente orgánico o/y frecuentemente otras contaminaciones orgánicas apolares, en particular grasas o/y jabones. Preferiblemente a los baños de limpieza no se añaden tensioactivos aniónicos o/y anfóteros, porque con estos tensioactivos no puede limpiarse con efecto
55 desemeulsificante.

Aparte de ello, en el baño de limpieza pueden ocurrir, aparte de agua, en particular agentes auxiliares de lavado de la estructura de limpieza, inhibidores de decapado, inhibidores de corrosión y dado el caso otros aditivos. Comúnmente, en los países fuertemente industrializados, ni en la contaminación ni en el baño fresco están presentes cantidades finas de mencionarse de solventes orgánicos.

5 El documento DE 40 01 595 A1 enseña detergentes supuestamente desemulsificantes a base de una combinación especial de tensioactivos no iónicos (alquiletoxilatos), ácidos monocarboxílicos, tensioactivos aniónicos (alquilsulfatos, alquiloglicoletersulfatos o/ y alquilarilsulfonatos) y dado el caso sustancias auxiliares de lavado. No se describe la adición de un compuesto orgánico catiónico.

10 El documento EP 0 249 164 A1 describe novedosos tensioactivos catiónicos mejorados, que procuran un suficiente efecto desemulsificante respecto a contaminación aniónica y se enfoca en una protección mejorada contra la corrosión de la parte tratada.

El documento DE 32 47 431 A1 se refiere a la ruptura espontánea de la emulsión, debida a la adición de un tensioactivo catiónico o un tensioactivo aniónico y un polímero catiónico.

15 El documento WO 2006/058570 A1 divulga un concentrado de detergente a base de determinados glicoléteres, polietilenimina como agentes para romper la emulsión y tensioactivo catiónico.

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

20 Un objetivo de la invención es proponer un procedimiento en el cual pueda liberarse un baño de limpieza para superficies metálicas sucias, de manera sencilla o conveniente en costos, de aceite(s), de otras contaminaciones orgánicas apolares como por ejemplo grasa(s), de contaminación en partículas, jabón(es) o/y de otra(s) sustancia(s) auxiliar(es) para el procesamiento de metales, como por ejemplo agentes de tracción. Otro objetivo consiste en proponer un procedimiento de limpieza, con el cual pueda operarse también de modo desemulsificante para contaminación fuerte con compuestos orgánicos aniónicos del baño de limpieza.

25 El objetivo es logrado con un procedimiento para la limpieza desemulsificante de superficies metálicas, que dado el caso están contaminadas con aceite(s), con por lo menos otro compuesto orgánico apolar, con grasa(s), con jabón(es), con suciedad en partículas o/y con por lo menos un compuesto orgánico aniónico, con una solución acuosa, alcalina de baño que tiene tensioactivo (= baño de limpieza, baño), en la que el baño para la limpieza de las superficies metálicas está contaminado con aceite(s), con por lo menos otro compuesto orgánico apolar, con grasa(s), con jabón(es), con suciedad en partículas o/y con por lo menos un compuesto orgánico aniónico, que se caracteriza

30 porque es trabajado en un procedimiento de aspersion, porque en el procedimiento de aspersion se usan contenidos de tensioactivos desemulsificantes en el intervalo de 0,1 a 10 g/L,

35 porque el baño contiene por lo menos un tensioactivo desemulsificante o/y éste es añadido al baño, que es elegido de entre tensioactivos no iónicos a base de alquilalcoholes etoxilados con bloqueo con grupo terminal y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con bloqueo con grupo terminal,

porque el baño contiene además por lo menos un compuesto orgánico catiónico o/y éste es añadido al baño y porque el baño también, para contaminación creciente, es mantenido en particular con por lo menos un compuesto orgánico aniónico en un estado desemulsificante,

40 porque al baño se añade un contenido de compuestos orgánicos catiónicos en una cantidad, en la cual la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos es mantenida en el intervalo de 0,7 : 1 a 1,2 : 1,

en el que mediante la adición dado el caso renovada de por lo menos un compuesto orgánico catiónico, se mantiene el estado desemulsificante y

45 en el que se ajusta el radio de curvatura de las gotas de aceite, de modo que en un baño móvil, el aceite escasamente no desemulsifica y porque por ello una fase que contiene aceite justamente no se acumula o no se acumula fuertemente sobre la superficie del baño, sin embargo se separa de manera espontánea en un baño en reposo.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención es usado en particular a) antes del tratamiento, antes de la pasivación o/y para la protección contra la corrosión de superficies metálicas con un baño acuoso que tiene tensioactivo, b) antes del denominado tratamiento previo de superficies metálicas de sustratos, por ejemplo antes del lacado por

ejemplo con una composición de tratamiento previo (tratamiento de conversión) como por ejemplo mediante fosfatado, antes del ensamble, antes del moldeo o/y antes del lacado, c) antes del uso en una instalación industrial de lavado o/y d) como limpieza intermedia por ejemplo antes de un ensamble de transmisión o motores.

5 En lo sucesivo, no se diferencia entre baño, solución de lavado y baño de limpieza y por ello usualmente se alude al "baño". Al respecto, el concepto comprende por ejemplo también una solución, que es aplicada por ejemplo mediante atomización.

El baño acuoso alcalino que tiene tensioactivo usado para la limpieza alcalina, tiene preferiblemente un valor de pH en el intervalo de pH 7 a 14, en particular en el intervalo de pH 8 a 12, de modo muy particular en el intervalo de pH 9 a 11.

10 Los aceites usados en la práctica son actualmente mezclas con composición muy complicada, que exhiben una multiplicidad de diferentes sustancias, aparte de los componentes del aceite base. Por ello, en muchos casos un aceite puede contener aproximadamente 50 sustancias diferentes. Con ello, en el sentido de este documento, el concepto "aceite" debería significar por un lado una "composición que tiene aceite", que es una composición a base de muchos compuestos con carácter esencialmente oleoso, que contiene por lo menos un aceite base y típicamente también por lo menos un compuesto orgánico aniónico como por ejemplo por lo menos un compuesto a base de sulfonato de petróleo. Por otro lado, el sentido de este documento, el concepto "aceite" significa también por lo menos un aceite base de este aceite, en particular en el intervalo de pH 8 a 12, de modo muy particular en el intervalo de pH 9 a 11.

20 Los aceites usados en la práctica son actualmente mezclas con composición muy complicada, que exhiben una multiplicidad de diferentes sustancias, aparte de los componentes del aceite base. Por ello, en muchos casos un aceite puede contener aproximadamente 50 sustancias diferentes. Con ello, en el sentido de este documento, el concepto "aceite" debería significar por un lado una "composición que tiene aceite", que es una composición a base de muchos compuestos con carácter esencialmente oleoso, que contiene por lo menos un aceite base y típicamente también por lo menos un compuesto orgánico aniónico como por ejemplo por lo menos un compuesto a base de sulfonato de petróleo. Por otro lado, en el sentido de este documento, el concepto "aceite" significa también por lo menos un aceite base de esta composición que tiene aceite. En la contaminación del baño, perturba en particular el por lo menos un aceite base, pero también grasa(s), jabón(es), el por lo menos un (otro) compuesto orgánico aniónico o/y algunas otras sustancias añadidas al aceite base, así como sus productos de reacción en particular con agua, porque mediante ello se reduce el poder de limpieza del baño o incluso se paraliza. Al respecto, en el estado del baño influye en particular el por lo menos un compuesto orgánico aniónico.

35 Como aceites, que dado el caso contribuyen a la contaminación del baño, entran en consideración frecuentemente aceites nafténicos o/y alifáticos. Estos aceites se llaman muy probablemente aceites de proceso. En algunas circunstancias son denominados o/y usados también por ejemplo como aceites de apagado, aceites de endurecimiento, aceites de fregado, aceites anticorrosivos, aceites para afilar, emulsiones lubricantes en frío, aceites lubricantes en frío, aceites de corte o/y aceites de moldeo.

40 Aunque contenido de aceites en el baño operado de acuerdo con la invención puede adoptar básicamente también valores elevados como por ejemplo 1 g/L, 5 g/L o 10 g/L, en el procedimiento de acuerdo con la invención se mantiene el contenido de aceite(s) (en sentido estricto) o de composición que tiene aceite (= aceite(s) incluyendo otras contaminaciones, que dado el caso pueden provenir parcialmente de los componentes de los aceites, pero también parcialmente de reacciones químicas de los componentes de la composición que tiene aceite) en el baño, en particular para operación continua, preferiblemente en no más de 3 g/L, en particular en no más de 2,5, 2, 1,5, 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 o 0,1 g/L o preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 3 g/L, en particular preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 2,2 g/L o de 0,03 a 1,5 g/L, de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 1 g/L. con ello, se toman muestras del centro del baño, en las cuales se encuentra muy poco o incluso ninguna fracción de fase que tiene aceite de la superficie del baño, en particular en un estado desemeulificante. En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere en particular que el contenido de aceite(s) en el baño de limpieza, incluyendo otras contaminaciones, se mantenga en el intervalo de 0,03 a 2 o 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. Sin embargo, no siempre tiene que ocurrir un aceite base como contaminación, en particular cuando las contaminaciones son restos de una grasa de embutición profunda o/y un jabón para el moldeo en frío.

55 Como contaminaciones orgánicas apolares pueden surgir en particular aceite(s), grasa(s), jabón(es), agentes auxiliares para el procesamiento de metales como por ejemplo auxiliares de tracción o/y dado el caso también suciedad en partículas, que como los aceites, provienen en particular del procesamiento de metales o/y de agentes para la protección contra la corrosión. Al respecto, la suciedad en partículas puede ocurrir como una mezcla esencialmente a base de polvo, abrasión por ejemplo de pieza(s) metálica(s), caucho, plástico(s) o/y agente(s) abrasivo(s), virutas metálicas, residuos de humo de soldadura o/y perlas de soldadura.

Los compuestos orgánicos aniónicos pertenecen predominantemente a las contaminaciones orgánicas polares y portan por regla general en cada caso por lo menos un grupo carboxilo, grupo hidroxicarboxilo, grupo fosfato, grupo fosfonato, grupo sulfonato o/y grupo sulfato. Por regla general, estos compuestos tienen buena solubilidad en agua en medio alcalino. Son compuestos orgánicos aniónicos anfífilos como por ejemplo tensioactivos, sulfonato(s) de petróleo, ácido(s) aminocarboxílico(s), jabón(es) aniónicos o/y sus derivados. Actúan frecuentemente como inhibidores de corrosión o/y como lubricantes. Son añadidos a los aceites frecuentemente como aditivos. Las sustancias añadidas como aditivos a los aceites, por ejemplo como inhibidores de corrosión, agentes auxiliares de moldeo, aditivos de formulación, biocidas etc., pueden en cada caso ser independientemente una de otra, polares o apolares, no tener carga o tener carga aniónica. La fracción principal de estos aditivos pertenece sin embargo usualmente también a los compuestos orgánicos aniónicos. Las sustancias restantes de estos aditivos están presentes sin embargo usualmente en cantidades comparativamente bajas. Frecuentemente no perturban, o esencialmente no lo hacen.

Frecuentemente, las grasas y aceites grasos pueden hidrolizarse en medios acuosos alcalinos y forman al respecto jabones, que también pueden contarse entre los compuestos orgánicos aniónicos, como por ejemplo a base de ácido cáprico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido oleico, o/y ácido esteárico, en particular a base de capratos alcalinos, lauratos alcalinos, oleatos alcalinos, palmitatos alcalinos o/y estearatos alcalinos como por ejemplo estearato de sodio o/y estearato de potasio o en particular otros carboxilatos correspondientes. A partir de grasas y aceites grasos pueden formarse en agua compuestos hidrolizados (jabones), que frecuentemente exhiben propiedades de tipo tensioactivo, que pueden ser (simultáneamente) polares o/y apolares.

La contaminación contiene usualmente por lo menos un aceite, frecuentemente también por lo menos un compuesto orgánico aniónico. En el uso de aceite(s) con muchas adiciones ocurre en la práctica frecuentemente una limitación del modo de operar desemulsificante del baño, porque el contenido de compuestos orgánicos aniónicos que son incorporados al baño para la limpieza, es muy alto. El poder desemulsificante inicial o presente previamente del baño se reduce con el aumento de la contaminación, por ejemplo por compuestos orgánicos aniónico(s) y puede agotarse fácilmente, cuando el contenido de compuestos orgánicos aniónicos se torna muy alto, entonces los compuestos orgánicos aniónicos pueden acumularse en el baño y limitar de modo siempre creciente el poder de limpieza del baño. Un tensioactivo desemulsificante con efecto inicialmente desemulsificante puede entonces perder su acción desemulsificante en el baño. Un tensioactivo desemulsificante, bajo las condiciones corrientes de un baño de limpieza, tiene una acción desemulsificante, pero puede perder su efecto desemulsificante en particular por la incorporación de o/y la reacción hasta compuestos orgánicos aniónicos.

En particular el procedimiento de acuerdo con la invención está previsto para procedimientos de limpieza y baños con contaminaciones, que exhiben el contenido de compuestos orgánicos aniónicos, en particular contenido de compuestos orgánicos aniónicos en el intervalo de 0,2 g/L hasta contenidos muy elevados como por ejemplo en el orden de magnitud de aproximadamente 100 g/L. Frecuentemente los contenidos están en el intervalo de 0,25 a 60 g/L o en el intervalo de 0,3 a 40 g/L, en particular frecuentemente en el intervalo de 0,35 a 30 g/L o en el intervalo de 0,4 a 20 g/L, de modo muy particular frecuentemente en el intervalo 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. Sin embargo, de modo correspondiente pueden operar la invención de modo simple y bueno en modo desemulsificante, cuando están presentes en el baño los correspondientes contenidos o/y se les agregan las correspondientes adiciones.

En muchos casos es ventajoso o incluso necesario, limitar a determinados valores máximos el contenido de compuestos orgánicos aniónicos de un baño, puesto que de otro modo se reduce o se impide la desemulsificación, de forma que aumenta el contenido de aceite y otras contaminaciones en el baño y se reduce el poder de limpieza del baño. En muchas variantes de realización, el contenido de compuestos orgánicos aniónicos es limitado al máximo posible a no más de por ejemplo 50 g/L, por ejemplo por uso de una instalación centrífuga para proyectar hacia afuera la contaminación de la superficie del baño. En una instalación industrial, por ejemplo para partes fuertemente moldeadas, antes del tratamiento siguiente en particular para la protección de superficies metálicas contra la corrosión, antes de la pasivación, antes del tratamiento previo por ejemplo con una composición para el tratamiento de conversión como por ejemplo fosfatado, antes del ensamble o/y antes del moldeo, puede ser aconsejable dado el caso, añadir en tanto sea posible no más de por ejemplo 5 g/L de compuestos orgánicos aniónicos a un baño acuoso alcalino que tiene tensioactivo. En una instalación para limpieza de carrocerías en la industria de los automóviles, puede ser necesario dado el caso, permitir en el baño de limpieza no más de por ejemplo 1 g/L de compuestos orgánicos aniónicos, para poder conducir la instalación de modo continuo y sin particulares medidas de cuidado del baño.

Entonces, en algunas instalaciones el contenido de compuestos orgánicos aniónicos en un baño de limpieza, debido así mismo a determinados tipos de aceites presentes en la contaminación, ya para muy bajas cantidades puede tener repercusiones en la acción desemulsificante del baño: por ejemplo frecuentemente son suficientes ya aproximadamente 0,05 o aproximadamente 0,1 g/L de compuestos orgánicos aniónicos, para reducir la acción desemulsificante o muy concretamente para impedirla, lo cual depende entre otros también del tipo de las

sustancias presentes.

Para la limpieza de las superficies metálicas de composiciones que tienen aceite, el tamaño de las gotas primarias de aceite que se retiran es comúnmente muy pequeño, es decir frecuentemente de diámetro aproximadamente en el intervalo de 0,5 a 5 o incluso a 50 μm . Sin embargo, una interfaz grande entre aceite y agua es en general en energéticamente inconveniente, de modo que el sistema químico tiende a que muchas gotas pequeñas presenten confluencia hasta por lo menos una mayor. Este proceso es denominado también como coalescencia. Se detiene sin embargo cuando las gotas de aceite alcanzan un radio de curvatura, que es determinado por la geometría de tensioactivos o mezcla de tensioactivos usados. Para ello, en muchas variantes de realización, mediante la elección de los tensioactivos, su contenido y su mezcla, se recomienda ajustar un determinado grado de curvatura de las gotas de aceite como radio de curvatura predominantemente posible, en baños mediante la configuración de las gotas de aceite. Para ello, puede optimizarse el procedimiento de acuerdo con la invención, en el ámbito fino. En algunas variantes de realización, este radio de curvatura es ajustado preferiblemente de modo que el aceite en un baño que está en movimiento, escasamente no se desemulsifica y que por ello una fase oleosa justamente no se acumula o no se acumula fuertemente sobre la superficie del baño, sin embargo se separa de manera espontánea en un baño en reposo como por ejemplo en un recipiente de separación (separador de aceite) y se aglomera en la superficie del baño como fase que contiene aceite, frecuentemente también otras contaminaciones diferentes al aceite.

Se estableció que mediante la dado el caso renovada adición de por lo menos un compuesto orgánico catiónico, que puede ser en particular también por lo menos un tensioactivo o/y por lo menos un polímero catiónico, como por ejemplo por lo menos un polielectrolito catiónico, puede mantenerse el estado desemulsificante. Como estado desemulsificante se denomina para ello también un estado del baño en el cual se separan los componentes de la composición que tiene aceite, por consiguiente en particular aceite(s) y compuesto(s) orgánico(s) aniónico(s), y se aglomeran en particular también en la superficie del baño, como fase oleosa y pueden ser eliminados. De este modo puede limpiarse ("cuidarse") el baño, de modo simple mediante retiro de las contaminaciones de la superficie del baño.

La desemulsificación es causada porque las pequeñas gotas de aceite convergen y dan como resultado gotas de aceite más grandes. Cuando las gotas de aceite son suficientemente grandes, pueden flotar en la superficie del baño y allí se aglomeran nuevamente. Este procedimiento puede ser perjudicado o incluso suprimido por el contenido de emulsificantes o/y de compuestos orgánicos aniónicos.

El estado desemulsificante de un baño es reconocible porque con movimiento reducido o faltante del baño, se separa espontáneamente una fase oleosa y se acumula como fase oleosa dado el caso en la superficie del baño o/y en algunos casos en el fondo del recipiente de baño, mientras con cierto o fuerte movimiento no se separa ninguna fase oleosa. Preferiblemente no se añade deliberadamente al baño ningún emulsificante o en variables individuales de realización se añade sólo una pequeña cantidad de por lo menos un emulsificante, de hasta 0,5 g/L, preferiblemente hasta 0,2 g/L, en particular preferiblemente hasta 0,05 g/L, en particular entonces cuando el baño exhibe poco o ningún movimiento. En algunas circunstancias, puede introducirse por lo menos un emulsificante también mediante la contaminación. Los tensioactivos desemulsificantes y los compuestos orgánicos catiónicos actúan como desemulsificantes. Los tensioactivos no iónicos usados para la limpieza actúan con ello así mismo frecuentemente como desemulsificantes. Ellos actúan en particular entonces como desemulsificantes, cuando el arreglo de la molécula de tensioactivo sobre las gotas de aceite, no conduce a una curvatura muy fuerte. El tamaño de gota de las gotas de aceite aclara al respecto el estado del baño: cuanto más pequeñas son las gotas de aceite, tanto más emulsificante es el baño, y cuanto más grandes son las gotas de aceite, tanto más fuertemente desemulsificante es el baño.

El proceso de coalescencia es reducido o incluso suprimido por la presencia de compuestos orgánicos aniónicos en el baño, puesto que los compuestos orgánicos aniónicos adsorbidos sobre las gotas de aceite cargan igualmente éstas, lo cual a su vez conduce a una repulsión mutua de las gotas de aceite. Debido a la adición por ejemplo de compuestos orgánicos catiónicos, esta carga aniónica puede actuar de modo desemulsificante. Además, debido a la geometría de su molécula, polaridad total de la molécula o/y la mezcla de tensioactivo, en particular muchos tensioactivos no iónicos, actúan de modo desemulsificante. El por lo menos un desemulsificante tensioactivo sirve al respecto para reducir la tensión superficial, para la limpieza, para la desemulsificación, para el ajuste de las propiedades emulsificantes o desemulsificantes o/y para reducir la tendencia a la formación de espuma. El por lo menos un desemulsificante, en particular tensioactivo catiónico o/y no iónico actúa también como un tensioactivo desemulsificante, en tanto se ajusten las condiciones de uso de modo que se encuentre en un estado desemulsificante, el cual depende esencialmente de la composición química, del tipo y cantidad de las contaminaciones, del contenido de sal y de la temperatura del baño, así como del tipo y poder de circulación del baño o las bombas.

El contenido de tensioactivo desemulsificante en el baño de limpieza está en el intervalo de 0,1 a 10 g/L y para procedimientos de atomización preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 g/L, usualmente independiente de si es un procedimiento continuo o discontinuo.

5 Para el procedimiento de acuerdo con la invención se elige por lo menos un tensioactivo desemulsificante de entre el grupo de los tensioactivos no iónicos y es en particular por lo menos uno a base de alquilalcoholes etoxilados con bloqueo con grupos terminales, y de alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con bloqueo con grupos terminales, en el que el grupo alquilo de los alquilalcoholes - saturados o insaturados, ramificados o no ramificados - exhibe un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada, en el que el grupo alquilo exhibe dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y
10 fenólicos, en el que la cadena de óxido de etileno exhibe dado el caso en cada caso en promedio 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en el que la cadena de óxido de propileno exhibe en cada caso dado el caso en promedio 1 a 25 unidades de óxido de propileno y en el que ocurre un bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo alquilo - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - con en promedio 1 a 8 átomos de carbono.

15 El contenido de tensioactivos desemulsificantes o/y de tensioactivos no iónicos es eliminado parcialmente de los baños de limpieza con las contaminaciones y por ello tiene que de modo correspondiente ser complementado nuevamente, para obtener o ajustar nuevamente el poder de limpieza. Estos tensioactivos no están sujetos usualmente a reacciones químicas, permanecen comúnmente en solución y permanecen con ello contenidos usualmente parcialmente o ampliamente en el baño, pero son eliminados parcialmente del baño con las contaminaciones.

20 Para la eliminación de la contaminación, en la operación discontinua puede ser rentable, intercambiar el contenido total del baño para la limpieza de la instalación (cambio de baño).

En el procedimiento de acuerdo con la invención, por lo menos un compuesto orgánico catiónico que está presente en el baño de limpieza o/y es añadido a él, es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos. Aquí, el concepto "polímeros catiónicos" como en los otros pasajes
25 también en los cuales no se listan las otras variantes de polímeros, representa una elección del grupo consistente en polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros de bloque catiónicos y copolímeros injertos catiónicos. Los compuestos orgánicos catiónicos sirven en particular para producir o/y reforzar el modo de operar y efecto dado el caso débilmente desemulsificante, muy débilmente desemulsificante o incluso no desemulsificante del baño que contiene por lo menos un desemulsificante tensioactivo no iónico, debido a la acción desemulsificante del por lo menos un compuesto orgánico catiónico, o/y para producir en forma vigente el modo de operar y efecto desemulsificante del baño, por tanto tiempo como sea posible o incluso permanentemente. Mediante el modo de operar desemulsificante se separa el aceite del baño y se prolonga el tiempo de vida útil del baño.

El por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente

35 a) de entre compuestos anfífilos, que exhiben por lo menos un grupo amonio cuaternario o/y por lo menos un grupo de anillo con por lo menos un átomo de nitrógeno como grupo de cabeza, en el que el por lo menos un átomo de nitrógeno del grupo de anillo o el grupo de anillo tiene por lo menos una carga positiva, y exhibe por lo menos un grupo alquilo o en su lugar por lo menos un grupo aromático, en el que el por lo menos un grupo alquilo - saturado o insaturado - exhibe independientemente uno de otro en cada caso un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono con formación de cadena en cada caso lineal o ramificada, en el que el
40 grupo alquilo - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - dado el caso independientemente uno de otro puede contener en cada caso uno o varios grupos aromáticos, y en el que dado el caso por lo menos un grupo alquilo puede exhibir otro número de átomos de carbono como por lo menos otro grupo alquilo, o/y

b) de entre polímeros catiónicos, que en el caso de polímeros catiónicos solubles en agua frecuentemente son también polielectrolitos catiónicos,

45 en el que los polímeros b1) catiónicos contienen por lo menos un grupo amonio cuaternario y por lo menos cuatro unidades de un bloque constituyente base de monómero o

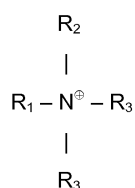
en el que los polímeros b2) catiónicos contienen por lo menos un grupo amonio cuaternario o/y por lo menos un grupo amonio cuaternario o/y por lo menos un grupo heterocíclico con carga positiva que contiene nitrógeno, con 5 o 6 átomos de anillo y por lo menos cinco unidades de un bloque constituyente base de monómero o varios - en particular uno, dos, tres, cuatro o cinco - diferentes bloques constituyentes base de monómero, en por lo menos una
50 cadena de polímero.

Como bloques constituyentes base de monómero entran para ello en consideración polímeros con carga catiónica, en particular polielectrolitos catiónicos, en particular los que contienen por lo menos un átomo cuaternario de nitrógeno, por lo menos un grupo guanidinio, por lo menos un grupo imidazolina transformado en cuaternario (=

grupo imidazolio), por lo menos un grupo oxazolio transformado en cuaternario o/y por lo menos un grupo piridilo transformado en cuaternario (= grupo piridinio), como por ejemplo aquellos a base de etilenimina(s), compuestos de hexametildiaminguanidio, oxazolio, vinilimidazolio, vinilpiridinio como por ejemplo los correspondientes cloruros. En una molécula pueden ocurrir en particular 1 a 1.000.000 grupos amonio cuaternario o/y 1 a 1.000.000 grupos heterocíclicos con carga positiva que tienen nitrógeno con 5 o 6 átomos en el anillo, en cada caso independientemente uno de otro preferiblemente 5 a 800.000, en particular preferiblemente 15 a 600.000, de modo muy particular preferiblemente 25 a 400.000. En una molécula pueden ocurrir en particular 5 a 1.500.000 unidades de un bloque constituyente base de monómero o varios diferentes bloques constituyentes base de monómero, en cada caso independientemente uno de otro preferiblemente 25 a 1.100.000, en particular preferiblemente 75 a 600.000, de modo muy particular preferiblemente 100 a 200.000. En el caso de bloques constituyentes base de monómero de diferente tipo en una molécula, éstos pueden estar dispuestos - dado el caso en determinadas zonas - de modo aleatorio, isotáctico, sindiotáctico, atáctico o/y en forma de bloque, por ejemplo como copolímeros de bloque o copolímeros injertos.

polímeros catiónicos solubles son frecuentemente también polielectrolitos catiónicos, en los que los polímeros catiónicos contienen por lo menos un grupo amonio cuaternario o/y por lo menos un grupo heterocíclico con carga positiva que contiene nitrógeno, con 5 o 6 átomos de anillo y por lo menos cinco unidades de un bloque constituyente base de monómero o varios - en particular uno, dos, tres, cuatro o cinco - diferentes bloques constituyentes base de monómero, en por lo menos una cadena de polímero. Como bloques constituyentes base de monómero entran para ello en consideración polímeros con carga catiónica, en particular polielectrolitos catiónicos, en particular los que contienen por lo menos un átomo cuaternario de nitrógeno, por lo menos un grupo guanidinio, por lo menos un grupo imidazolina transformado en cuaternario (= grupo imidazolio), por lo menos un grupo oxazolio transformado en cuaternario o/y por lo menos un grupo piridilo transformado en cuaternario (= grupo piridinio), como por ejemplo aquellos a base de etilenimina(s), compuestos de hexametildiaminguanidio, oxazolio, vinilimidazolio, vinilpiridinio como por ejemplo los correspondientes cloruros. En una molécula pueden ocurrir en particular 1 a 1.000.000 grupos amonio cuaternario o/y 1 a 1.000.000 grupos heterocíclicos con carga positiva que tienen nitrógeno con 5 o 6 átomos en el anillo, en cada caso independientemente uno de otro preferiblemente 5 a 800.000, en particular preferiblemente 15 a 600.000, de modo muy particular preferiblemente 25 a 400.000. En una molécula pueden ocurrir en particular 5 a 1.500.000 unidades de un bloque constituyente base de monómero o varios diferentes bloques constituyentes base de monómero, en cada caso independientemente uno de otro preferiblemente 25 a 1.100.000, en particular preferiblemente 75 a 600.000, de modo muy particular preferiblemente 100 a 200.000. En el caso de bloques constituyentes base de monómero de diferente tipo en una molécula, éstos pueden estar dispuestos - dado el caso en determinadas zonas - de modo aleatorio, isotáctico, sindiotáctico, atáctico o/y en forma de bloque, por ejemplo como copolímeros de bloque o copolímeros injertos.

Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre compuestos anfífilos de la fórmula general (I)



en la que N^{\oplus} representa nitrógeno como compuesto de amonio cuaternario,

en la que R_1 es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

en la que el grupo R_1 alquilo puede contener dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede ser reemplazado por ellos,

en la que R_2 es hidrógeno, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con $x = 1$ a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales, en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con $y = 1$ a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 22 átomos de carbono para formación de cadena lineal o ramificada,

en la que el grupo alquilo R_2 dado el caso puede contener uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

50

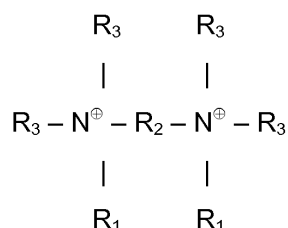
5 en la que R₃ independientemente uno de otro, es hidrógeno, (EO)_x (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con x = 1 a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo), (PO)_y (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con y = 1 a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o/y un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 10, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos R₃ alquilo puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

10 en la que dado el caso R₂ o/y por lo menos un grupo R₃ puede contener o/y puede representar independientemente uno de otro, uno o varios grupos elegidos de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono de por lo menos un grupo alquilo.

15 En particular para compuestos de la fórmula general (I), para R₂ se prefiere elegir grupos alquilo con 1 o con 8 a 16 átomos de carbono; de modo muy particular se prefiere elegir estos de 1 o 10 a 14 átomos de carbono. En particular se prefiere elegir para compuestos de la fórmula general (I), grupos R₃ alquilo con 1 o 6 átomos de carbono, estos últimos en particular como grupo bencilo.

Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre compuestos anfílicos de la fórmula general (II)



20 en la que N[⊕] representa nitrógeno como compuesto de amonio cuaternario,

en la que R₁ es independientemente uno de otro, un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

25 en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos R₁ alquilo puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o/y puede estar reemplazado por ellos,

30 en la que R₂ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 22 átomos de carbono para formación de cadena lineal o ramificada, en la que el grupo alquilo R₂ contiene dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos, en la que R₃ es independientemente uno de otro, hidrógeno, (EO)_x (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con x = 1 a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo), (PO)_y (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con y = 1 a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o/y un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 10 para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

35 en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos R₃ alquilo puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o/y puede estar reemplazado por ellos,

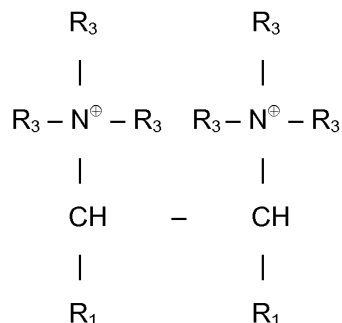
en la que dado el caso R₂ independientemente uno de otro, puede contener uno o varios grupos elegidos de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono de por lo menos un grupo alquilo,

40 en la que dado el caso por lo menos un grupo R₃ independientemente uno de otro, puede contener o/y representar uno o varios grupos elegidos de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro, en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono de por lo menos un grupo alquilo.

45 En particular se prefiere para compuestos de la fórmula general (II), para R₂ elegir grupos alquilo con 1 o 8 a 16 átomos de carbono; de modo muy particular se prefiere elegir estos de 1 o 10 a 14 átomos de carbono. En particular se prefiere para compuestos de la fórmula general (II), para R₃ elegir grupos alquilo con 1 o 6 átomos de

carbono, estos últimos en particular como grupo bencilo.

Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre compuestos anfífilicos de la fórmula general (III)



- 5 en la que N^{\oplus} representa nitrógeno como compuesto de amonio cuaternario,
en la que dado el caso $CH - CH$ puede estar reemplazado por $CH - R_4 - CH$,
en la que R_4 es independientemente uno de otro, un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 14 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,
- 10 en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos alquilo R_4 puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o/y puede estar reemplazado por ellos,
en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos alquilo R_4 puede contener independientemente uno de otro, también por lo menos un grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo OH y grupo nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono de por lo menos un grupo alquilo,
- 15 en la que dado el caso $N^{\oplus} - CH$ puede estar reemplazado $N^{\oplus} - R_5 - CH$,
en la que R_5 es independientemente uno de otro, un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 8 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,
- 20 en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos alquilo R_5 puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o/y puede estar reemplazado por ellos,
en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos alquilo R_5 puede contener independientemente uno de otro, también por lo menos un grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono de por lo menos un grupo alquilo,
- 25 en la que R_1 es independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,
en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos R_1 alquilo puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o/y puede estar reemplazado por ellos,
- 30 en la que R_3 es independientemente uno de otro, hidrógeno, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "- $CH_2 - CH_2 - O$ -" con $x = 1$ a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "- $CHCH_3 - CH_2 - O$ -" con $y = 1$ a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o/y un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 10 para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,
- 35 en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos alquilo R_3 puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o/y puede estar reemplazado por ellos,
en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos R_3 puede contener o/y puede representar independientemente uno de otro, uno o varios grupos elegidos de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono de por lo menos un grupo alquilo.
- 40

En particular se prefiere para los compuestos de la fórmula general (III), para R₄ elegir grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; de modo muy particular se prefiere elegir estos de 2 o 3 átomos de carbono. En particular se prefiere para los compuestos de la fórmula general (III), para R₅ elegir grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; de modo muy particular se prefiere elegir estos de 2 a 5 átomos de carbono.

- 5 Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre compuestos anfífilicos de la fórmula general (IV) y sus tautómeros



en la que N[⊕] representa nitrógeno,

- 10 en la que al anillo de la fórmula general (IV) puede(n) estar unidos uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho o nueve R₃,

en la que el R₁ unido al nitrógeno es obligatorio y el R₃ unido al anillo es opcional,

en la que el anillo exhibe uno, dos o tres enlaces dobles,

- 15 en la que dado el caso en el anillo independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por al menos un átomo de azufre o/y por al menos un oxígeno, en la que dado el caso en este por lo menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un R₃,

en la que dado el caso aún uno, dos, tres o cuatro grupos cíclicos, que son saturados, insaturados o aromáticos, independientemente uno de otro, puede(n) estar condensados con 5 o 6 átomos de anillo en el primer anillo, en la que dado el caso en este por lo menos otro anillo puede(n) estar unidos independientemente uno de otro, uno, dos, tres o cuatro R₃,

- 20 en la que dado el caso en este por lo menos otro anillo, independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono puede(n) estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por lo menos un átomo de azufre o/y por al menos un oxígeno,

en la que dado el caso a este por lo menos un átomo de nitrógeno, puede estar unido un R₃,

- 25 en la que R₁ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

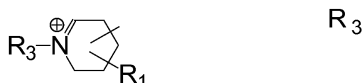
en la que dado el caso el grupo alquilo R₁ puede contener uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

- 30 en la que R₃ es independientemente uno de otro, hidrógeno, grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos nitro, grupos OH, (EO)_x (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con x = 1 a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo), (PO)_y (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con y = 1 a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o/y un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada ,

- 35 en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos alquilo R₃ independientemente uno de otro, puede contener uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

en la que dado el caso por lo menos un grupo R₃ independientemente uno de otro, puede contener uno o varios grupos elegidos de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono, por lo menos un grupo alquilo.

- 40 Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre compuestos anfífilicos de la fórmula general (V) y sus tautómeros



en la que N[⊕] representa nitrógeno,

- 45 en la que al anillo de la fórmula general (V) puede(n) estar unidos dado el caso uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete u ocho R₃,

en la que el R₃ unido al nitrógeno y el R₁ unido al anillo son obligatorios y en la que el R₃ unido al anillo es opcional,
 en la que el anillo exhibe uno, dos o tres enlaces dobles,

en la que dado el caso en el anillo independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono puede(n) estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por al menos un átomo de azufre o/y por al menos un oxígeno,

5 en la que dado el caso a este por lo menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un R₃,

en la que dado el caso aún uno, dos, tres o cuatro grupos cíclicos, que son saturados, insaturados o aromáticos, independientemente uno de otro, puede(n) estar condensados con 5 o 6 átomos de anillo en el primer anillo, en la que dado el caso en este por lo menos otro anillo, independientemente uno de otro, pueden estar unidos uno, dos, tres o cuatro R₃,

10 en la que dado el caso en este por lo menos otro anillo, independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono puede(n) estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por lo menos un átomo de azufre o/y por al menos un oxígeno,

en la que dado el caso a este por lo menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un R₃,

15 en la que R₁ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

en la que el grupo alquilo R₁ puede contener dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

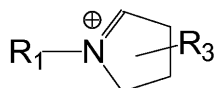
en la que R₁ está unido a un átomo de carbono sin cualquier enlace doble o a un átomo de carbono con un enlace doble,

20 en la que R₃ es independientemente uno de otro, hidrógeno, grupo amino, grupo carbonilo, grupo éster, grupo éter, grupo nitro, grupo OH, (EO)_x (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con x = 1 a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo), (PO)_y (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con y = 1 a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o/y un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada ,

25 en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos alquilo R₃ puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

30 en la que dado el caso por lo menos un grupo R₃ puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos elegidos de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono, o/y entre los átomos de carbono, por lo menos un grupo alquilo.

Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre compuestos anfífilicos de la fórmula general (VI) y sus tautómeros



35 en la que N[⊕] representa nitrógeno,

en la que al anillo puede(n) estar unidos dado el caso uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete R₃,

en la que el anillo exhibe uno o dos enlaces dobles,

en la que el R₁ unido al nitrógeno es obligatorio y el R₃ unido al anillo es opcional,

40 en la que dado el caso en el anillo, independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono puede(n) estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por al menos un átomo de azufre o/y por al menos un oxígeno,

en la que dado el caso a este por lo menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un R₃,

en la que dado el caso aún uno, dos o tres grupos cíclicos, que son saturados, insaturados o aromáticos, independientemente uno de otro, puede(n) estar condensados con 5 o 6 átomos de anillo en el primer anillo,

en la que dado el caso a este por lo menos otro anillo puede(n) estar unidos independientemente uno de otro, uno, dos, tres o cuatro R₃,

5 en la que dado el caso en este por lo menos otro anillo, independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono puede(n) estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por lo menos un átomo de azufre o/y por al menos un oxígeno,

en la que dado el caso a este por lo menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un R₃,

en la que R₁ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

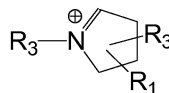
10 en la que el grupo alquilo R₁ puede contener dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

15 en la que R₃ es, independientemente uno de otro, hidrógeno, grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos nitro, grupos OH, (EO)_x (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con x = 1 a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo), (PO)_y (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con y = 1 a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o/y un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

en la que dado el caso por lo menos uno de los grupos alquilo R₃ puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

20 en la que dado el caso por lo menos un grupo R₃ puede contener, independientemente uno de otro, uno o varios grupos elegidos de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono, por lo menos un grupo alquilo.

Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre compuestos anfífilicos de la fórmula general (VII) y sus tautómeros



25 en la que N[⊕] representa nitrógeno,

en la que al anillo puede(n) estar unidos uno, dos, tres, cuatro, cinco o seis R₃,

en la que el anillo exhibe uno o dos enlaces dobles,

en la que el R₃ unido al nitrógeno y el R₁ unido al anillo son obligatorios y en la que el R₃ unido al anillo es opcional,

30 en la que dado el caso en el anillo, independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono pueden estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por al menos un átomo de azufre o/y por al menos un oxígeno,

en la que dado el caso a este por lo menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un R₃,

en la que dado el caso aún uno, dos o tres grupos cíclicos saturados, insaturados o/y aromáticos, independientemente uno de otro, puede(n) estar condensados con 5 o 6 átomos de anillo en el primer anillo,

35 en la que dado el caso a este por lo menos otro anillo puede(n) estar unidos independientemente uno de otro, uno, dos, tres o cuatro R₃,

en la que dado el caso a este por lo menos otro anillo, independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono puede(n) estar reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por lo menos un átomo de azufre o/y por al menos un oxígeno,

40 en la que dado el caso a este por lo menos un átomo de nitrógeno puede estar unido un R₃,

en la que R₁ es un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

en la que dado el caso el grupo alquilo R₁ puede contener uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

en la que R_3 es independientemente uno de otro, hidrógeno, grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos nitro, grupos OH, $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con $x = 1$ a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo), $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con $y = 1$ a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o/y un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un promedio de número de átomos de carbono en el intervalo de 1 a 6 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada,

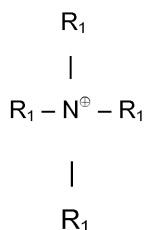
en la que por lo menos uno de los grupos alquilo R_3 puede contener independientemente uno de otro, dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

en la que dado el caso por lo menos un grupo R_3 puede contener, independientemente uno de otro, uno o varios grupos elegidos de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono, por lo menos un grupo alquilo.

Preferiblemente por lo menos un compuesto orgánico catiónico anfifílico de las fórmulas generales (I), (II) y (III) en el o los grupos de cabeza con átomo central de nitrógeno, exhibe independientemente uno de otro, como R_2 o/y R_3 , en cada caso por lo menos un grupo hidroxilo, etilo, metilo, isopropilo, propilo o/y bencilo, en las que dado el caso también puede ocurrir por lo menos una cadena alquilo larga o/y varias cadenas alquilo. Para los compuestos orgánicos catiónicos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII) así como para sus tautómeros, R_1 exhibe - independientemente uno de otro, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos. Para los compuestos orgánicos catiónicos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII) así como para sus tautómeros R_3 exhibe - independientemente uno de otro, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos, en las que por lo menos uno de los grupos alquilo puede ser, dado el caso, independientemente uno de otro, en cada caso por lo menos un grupo metilo, grupo etilo, grupo hidroxilo, grupo isopropilo, grupo propilo o/y un grupo bencilo. Preferiblemente en los casos de compuestos de las fórmulas generales (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII) así como para sus tautómeros, en los cuales está presente $(PO)_y$, ocurre también $(EO)_x$, en las que sin embargo dado el caso también se prefiere que esté presente $(EO)_x$ sólo sin $(PO)_y$.

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

Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros catiónicos de bloque y copolímeros injertos catiónicos, que contienen por lo menos un grupo catiónico de la fórmula general (VIII):



en la que el compuesto exhibe 1 a 500.000 grupos catiónicos, que exhiben independientemente uno de otro, las estructuras químicas mencionadas a continuación,

en la que N^{\oplus} representa nitrógeno como grupo amonio cuaternario,

en la que por lo menos un grupo amonio cuaternario exhibe por lo menos un grupo R_1 alquilo, que exhibe independientemente uno de otro, hidrógeno, un grupo alquilo A - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - con un número de 1 a 200 átomos de carbono o/y

representa un grupo que contiene oxígeno como por ejemplo un grupo OH u oxígeno como un átomo puente hasta un grupo siguiente, como por ejemplo un grupo B alquilo con un número de 1 a 200 átomos de carbono,

5 en la que el número predominante de los grupos amonio cuaternario exhibe por lo menos dos grupos R₁ alquilo, que exhiben independientemente uno de otro, hidrógeno, un grupo alquilo A - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - con un número de 1 a 200 átomos de carbono o/y representan un grupo que contiene oxígeno como por ejemplo un grupo OH u oxígeno como un átomo puente hacia un grupo siguiente como por ejemplo un grupo B alquilo con un número de 1 a 200 átomos de carbono, en la que dado el caso por lo menos un grupo A alquilo o/y por lo menos un grupo B alquilo puede contener independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos,

10 en la que dado el caso por lo menos un grupo A alquilo o/y por lo menos un grupo B alquilo puede(n) ser independientemente uno de otro, uno o varios grupos elegidos de entre hidrógeno, grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos nitro, grupos OH, (EO)_x (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con x = 1 a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilpropilo, butilo, isobutilo o bencilo) y (PO)_y (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con y = 1 a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) en por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono del grupo A alquilo o/y del grupo B alquilo o/y pueden estar reemplazados por éstos,

15 en la que dado el caso a por lo menos un grupo R₁ alquilo, independientemente uno de otro, puede estar unida por lo menos una cadena de polímero independientemente una de otra, ramificada o no ramificada con un número n de unidades de polímero de 5 a 1.000.000 bloques constituyentes base de monómero,

20 en la que las unidades de polímero de por lo menos un grupo catiónico son elegidas al menos parcialmente de entre poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones,

en la que dado el caso como componente(s) constituyente(s) base de monómero, independientemente uno de otro, puede(n) ocurrir por lo menos un monómero no cargado o/y por lo menos un correspondiente grupo no cargado,

25 en la que dado el caso por lo menos un grupo amonio cuaternario puede ocurrir independientemente uno de otro, con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero o/y con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero.

Para los compuestos elegidos de entre compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, puede ocurrir también en por lo menos un compuesto, una combinación de grupos catiónicos de por lo menos dos grupos catiónicos diferentes de diferentes fórmulas generales VIII, IX y X o/y sus tautómeros.

30 Para los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, el grupo catiónico que se muestra en estas fórmulas generales, o/y sus grupos catiónicos tautoméricos en cada caso independientemente uno de otro, puede estar presente por lo menos una vez, en algunas formas de realización sin embargo con por lo menos 2, 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 grupos catiónicos. En algunas variantes de realización, está presente una mezcla de compuestos elegidos de entre compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, cuyo número de grupos catiónicos está en el intervalo de 30 a 300.000, preferiblemente en el intervalo de 100 a 100.000, algunas 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. Frecuentemente ocurre una mezcla de estos compuestos con un ancho de banda menor o mayor de los grupos catiónicos o/y con un ancho de banda menor o mayor del número n de unidades de polímero. En particular se prefiere aquí que un compuesto así exhiba un número n de unidades de polímero, que es mayor en un factor de 1 a 1000 que el número de grupos catiónicos, incluyendo sus tautómeros de grupos catiónicos dado el caso presentes, en particular en un factor en el intervalo de 1,5 a 100, de modo muy particular 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.

45 Para los compuestos elegidos de entre compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros existe preferiblemente por lo menos un grupo amonio cuaternario, independientemente uno de otro, con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero o/y con el átomo de nitrógeno sobre la cadena de polímero, algunas veces en por lo menos 25 % de todos los tales grupos presentes o en por lo menos 75 % de todos los tales grupos presentes. Ellos ocurren de modo muy particular preferiblemente de modo predominante, casi completamente o completamente independientemente uno de otro, con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero o/y con el átomo de nitrógeno sobre la cadena de polímero.

50 Para los compuestos elegidos de entre compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, las unidades de polímero de al menos un grupo catiónico son elegidas en particular preferiblemente de modo predominante, casi completamente o completamente de entre poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones. En algunas variantes de realización tales compuestos son elegidos en particular de modo que las unidades de

5 polímero son elegidas de por lo menos 25 % de todos los grupos catiónicos, de más de 50 % de todos los grupos catiónicos, de por lo menos 75 % de todos los grupos catiónicos, de casi todos los grupos catiónicos o de todos los grupos catiónicos, en cada caso independientemente uno de otro, hasta por lo menos 25 %, predominantemente (\geq 50 %), hasta por lo menos 75 %, casi completamente o completamente de entre poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

10 Para los compuestos elegidos de entre compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros ocurre(n) como componente(s) constituyente(s) base de monómero en particular preferiblemente de modo predominante, casi completamente o completamente independientemente uno de otro, monómeros no cargados o/y correspondientes grupos no cargados.

Para los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, como derivados de las unidades de polímero de las poliolefinas puede ocurrir por ejemplo por lo menos un compuesto de los polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, polivinilalcoholes, polivinilaminas, polivinilésteres como por ejemplo polivinilacetatos, poliviniléteres, polivinilcetonas y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

15 Para los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, como derivados de las unidades de polímero de las poliamidas puede(n) ocurrir por ejemplo por lo menos un compuesto de los poliaminoácidos, de las poliaramidas y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones, elegidos en particular de entre ácidos diamino carboxílicos, ácidos diaminodicarboxílicos y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

20 Para los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, como derivados de las unidades de polímero de los poliésteres puede(n) ocurrir por ejemplo por lo menos un compuesto de los ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxicarboxílicos, policarbonatos y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones, elegidos en particular de entre poliesterpolicarbonatos y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

25 Para los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, como derivados de las unidades de polímero de los poliéteres pueden ocurrir por ejemplo por lo menos un compuesto de los polieter-amidas de bloque, polialquilenglicoles, poliamidas, polieteretercetonas, polieterimidias, polietersulfonas y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

30 Para los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, como derivados de las unidades de polímero de las poliaminas, puede(n) ocurrir por ejemplo por lo menos un compuesto de las alquilendiaminas, polietileniminas, polímeros de vinilamina y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones, elegidos en particular de entre dietilendiaminas, dipropilendiaminas, etilendiaminas, propilendiaminas, trietilendiaminas, tripropilendiaminas, polietilendiaminas, polipropilendiaminas, polímeros de vinilamina y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

35 Para los compuestos de las fórmulas generales VIII, IX y X y sus tautómeros, como derivados de las unidades de polímero de los polisacáridos puede(n) ocurrir por ejemplo por lo menos un compuesto de los correspondientes biopolímeros como aquellos a base de celulosa, glicógeno, almidones y sus derivados, sus modificaciones, sus mezclas y sus combinaciones, elegidos en particular de entre poliglucósidos, productos de condensación de fructosa o glucosa y sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones.

40 Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros de bloque catiónicos y copolímeros injertos catiónicos, que contienen por lo menos un grupo catiónico de la fórmula general (IX) o/y su(s) tautómero(s):



en la que el compuesto exhibe 1 a 500.000 grupos catiónico, que independientemente uno de otro, exhiben las estructuras químicas mencionadas a continuación,

en la que N^{\oplus} representa nitrógeno,

45 en la que al anillo del grupo catiónico pueden estar unidos, independientemente uno de otro, cero, uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho o nueve R_1 , en la que el R_1 unido al nitrógeno es obligatorio y el R_1 unido al anillo es opcional,

en la que el anillo del grupo catiónico exhibe, independientemente uno de otro, uno, dos o tres enlaces dobles,

50 en la que dado el caso en el anillo del grupo catiónico, independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono puede(n) ser reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por lo menos un átomo de azufre o/y por

al menos un oxígeno,

en la que dado el caso aún uno, dos, tres o cuatro grupos cíclicos saturados, insaturados o/y aromáticos con 5 o 6 átomos de anillo, independientemente uno de otro, puede(n) estar condensados en el primer anillo del grupo catiónico,

- 5 en la que dado el caso a este por lo menos otro anillo, independientemente uno de otro, pueden estar unidos uno, dos, tres o cuatro R_1 ,

en la que dado el caso en este por lo menos otro anillo, independientemente uno de otro, uno o varios átomos de carbono puede(n) ser reemplazados por al menos un átomo de nitrógeno, por lo menos un átomo de azufre o/y por lo menos un oxígeno,

- 10 en la que dado el caso R_1 puede representar independientemente uno de otro,

un grupo A alquilo - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - con un número de 1 a 200 átomos de carbono, que dado el caso independientemente uno de otro, puede contener uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos, o/y

- 15 un grupo elegido de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH, grupos nitro, grupos $(EO)_x$ (= cadena de poliéter de la fórmula "- CH₂ - CH₂ - O -" con x = 1 a 50 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) o/y grupos $(PO)_y$ (= cadena de poliéter de la fórmula "- CHCH₃ - CH₂ - O -" con y = 1 a 10 unidades con o sin bloqueo con grupos terminales en particular con un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o bencilo) independientemente uno de otro, o/y

- 20 un grupo que contiene oxígeno, que exhibe oxígeno como un átomo puente hacia un grupo B alquilo siguiente - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - con un número de 1 a 200 átomos de carbono, que dado el caso puede contener, independientemente uno de otro, uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos o puede estar reemplazado por ellos, o/y

- 25 dado el caso puede contener un grupo elegido de entre grupos amino, grupos carbonilo, grupos éster, grupos éter, grupos OH y grupos nitro sobre por lo menos uno de los átomos de carbono o/y entre los átomos de carbono en cada caso de por lo menos uno de los grupos alquilo A o/y B o/y

en la que dado el caso a por lo menos uno de los grupos R_1 , independientemente uno de otro, puede estar unida por lo menos una cadena de polímero independientemente una de otra, ramificada o no ramificada con un número n de unidades de polímero desde 5 a 1.000.000 bloques constituyentes base de monómero,

- 30 en la que las unidades de polímero de por lo menos un grupo catiónico son elegidas por lo menos parcialmente de entre poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliaminas, poliiminas, poliolefinas, polisacáridos, poliuretanos, sus derivados, sus mezclas y sus combinaciones,

en la que dado el caso como bloques constituyentes base de monómero, independientemente uno de otro, puede(n) ocurrir por lo menos un monómero no cargado o/y por lo menos un correspondiente grupo no cargado,

- 35 en la que dado el caso puede ocurrir por lo menos un grupo amonio cuaternario independientemente uno de otro, con el átomo de nitrógeno en la cadena de polímero o/y con el átomo de nitrógeno sobre la cadena de polímero.

Aquí por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido preferiblemente de entre polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros de bloque catiónicos y copolímeros injertos catiónicos, que contienen por lo menos un grupo catiónico de la fórmula general (X) o/y su(s) tautómero(s):

- 40 Preferiblemente para los polímeros catiónicos - este concepto puede representar como otros pasajes también, en los cuales no se citan las otras variantes de polímero, una elección de entre el grupo consistente en polímeros catiónicos, copolímeros catiónicos, copolímeros de bloque catiónicos y polímeros injertos catiónicos - que exhiben por lo menos un grupo alquilo - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - con en cada caso independientemente uno de otro, 3 a 160 átomos de carbono, en particular preferiblemente 5 a 120 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente 8 a 90 átomos de carbono.

- 50 Para el procedimiento de acuerdo con la invención, los iones contrarios a los compuestos anfílicos y a los polímeros catiónicos, son aniones elegidos preferiblemente de entre el grupo consistente en iones a base de alquilsulfato, carbonato, carboxilato, halogenuro, nitrato, fosfato, fosfonato, sulfato o/y sulfonato. Como iones contrarios pueden ocurrir en particular también iones a base de halogenuros como por ejemplo bromuro o/y cloruro o/y iones a base de carboxilato en particular como por ejemplo acetato, benzoato, formiato, gluconato, heptonato, lactato, propionato, fumarato, maleinato, malonato, oxalato, ftalato, succinato, tartrato, tereftalato o/y citrato. Para

los polímeros catiónicos, como iones contrarios ocurren preferiblemente solo o esencialmente sólo iones monovalentes.

5 Tanto los compuestos orgánicos catiónicos, como también los compuestos orgánicos aniónicos son por regla general polares y solubles en agua. Cuando los compuestos orgánicos catiónicos entran en contacto con los compuestos orgánicos aniónicos que se originan en particular de la contaminación, se neutralizan los iones. Con ello, los cationes como en particular los alcalinos o/y alcalinotérreos, sobre todo iones amonio, sodio o/y potasio así como los aniones como en particular iones cloruro, van en la solución acuosa y pueden permanecer allí. Debido al retiro, pérdida como por ejemplo por descarga o/y circulación de la solución de baño, debe completarse siempre nuevamente la cantidad de agua, de modo que en muchos casos las sales no se concentran muy fuertemente.

10 Por el contrario, los compuestos orgánicos catiónicos y los compuestos orgánicos aniónicos forman frecuentemente, con formación de sal con interacción iónica, productos de reacción, que usualmente son productos de reacción muy hidrófobos, insolubles en agua. Por ello, estos productos de reacción se acumulan fuertemente en las contaminaciones oleosas o/y en la fase oleosa y pueden ser eliminados con ellas. Estos productos de reacción molestan, porque son muy hidrófobos y se comportan de manera perturbadora como aceites.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso en muchas variantes de realización, cuando al baño se añade un contenido de compuestos orgánicos catiónicos, en particular en operación discontinua, en una cantidad que mantiene la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos, en el intervalo de 0,9 : 1 a 1 : 1.

20 Aquí se prefiere en muchas variantes de realización, en particular en operación discontinua, añadir no más de 1 g/L de compuestos orgánicos catiónicos, en particular preferiblemente no más de 0,1 g/L, de modo muy particular preferiblemente no más de 0,01 g/L de compuestos orgánicos catiónicos.

25 Cuando el por lo menos un compuesto orgánico catiónico está contenido en déficit en el baño, en comparación con los compuestos orgánicos aniónicos presentes que no reaccionaron, entonces el baño es usualmente sólo débilmente o muy débilmente desemulsificante. Cuando el por lo menos un compuesto orgánico catiónico está contenido en exceso en el baño, en comparación con los compuestos orgánicos aniónicos presentes que no reaccionaron, entonces el baño es emulsificante y contiene escasamente aceite(s) o/y contaminaciones asociadas con ellos, pero usualmente el poder de limpieza ya ha disminuido. En un intervalo intermedio de esta relación de compuestos orgánicos catiónicos a los compuestos orgánicos aniónicos presentes que no reaccionaron en el baño, usualmente tanto el efecto desemulsificante del baño, como también su poder de limpieza es alto y de modo similar el contenido de aceite(s) o/y las contaminaciones asociadas con ello son bajas o muy bajas. Por ello, para muchas variantes de realización se recomienda, trabajar aproximadamente en la zona límite del comportamiento catiónico al comportamiento aniónico. Un elevado poder de limpieza está asociado también con un mejor resultado de limpieza.

35 En muchas variantes de realización, es ventajoso cuando el baño de limpieza contiene adicionalmente por lo menos una estructura de limpiador, es decir por lo menos un agente auxiliar de lavado, o/y éste es añadido al baño. La estructura de limpiador puede ayudar, en un inicio de oxidación como por ejemplo oxidación instantánea sobre acero o formación de herrumbre blanca, a que los baños para limpieza usados actualmente para la limpieza de superficies metálicas contaminadas entre otros con aceites exhiban un contenido de aceite(s) incluyendo otras contaminaciones, para contaminación de por lo menos 0,7 g/L y frecuentemente en el intervalo de 0,8 a 1,2 g/L por ejemplo para instalaciones de automóviles con cuidado del baño y por lo menos 1,5 g/l y frecuentemente hasta 40 aproximadamente 6 g/L de aceites incluyendo otras contaminaciones por ejemplo para instalaciones de automóviles sin cuidado del baño, pero exhiban incluso contenidos de hasta aproximadamente 20 g/L por ejemplo para instalaciones industriales en general, sin cuidado del baño. Por el contrario, en el procedimiento de acuerdo con la invención es posible así, usar el baño de limpieza con un contenido de aceites, incluyendo otras contaminaciones, para contaminación fuerte en el intervalo de por lo menos 0,05 a por lo menos 1 g/L dependiendo del tipo de 45 instalación y uso y frecuentemente en el orden de magnitud de aproximadamente 0,5 g/L por ejemplo para instalaciones de automóviles con cuidado del baño o en el orden de magnitud de aproximadamente 8 g/L de aceites, incluyendo otras contaminaciones, por ejemplo para instalaciones industriales en general, sin cuidado del baño. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede mantenerse el contenido de aceites en el baño de limpieza, incluyendo otras contaminaciones, frecuentemente en el intervalo de 0,05 a 1 g/L, mientras para 50 procedimientos típicos de limpieza del estado de la técnica, el contenido de aceites en el baño de limpieza, incluyendo otras contaminaciones, está frecuentemente en el intervalo de 0,7 a 6 g/L o/y el contenido de tensioactivos está en el intervalo de 0,3 a 1,5 g/L.

55 Por ello, frecuentemente es posible operar el baño en el procedimiento de acuerdo con la invención, con consumo claramente menor de tensioactivos y de otros componentes del baño comparado con la operación anterior, en lo que puede resultar también una prolongación de los tiempos de vida del baño, en un múltiplo o incluso en varios años. Con ello, frecuentemente se reduce claramente también la demanda química de oxígeno del agua residual (valor DQO) de las zonas de enjuague, razón por la cual la depuración del agua residual claramente en el intervalo

de 0,5 : 1 a 5 : 1, en particular preferiblemente en el intervalo de 0,7 : 1 a 1,2 : 1, de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 0,9 : 1 a 1 : 1.

Con ello, en muchas variantes de realización, en particular para operación discontinua, se prefiere añadir no más de 1 g/L compuestos orgánicos catiónicos, en particular preferiblemente no más de 0,1 g/L, de modo muy particular preferiblemente no más de 0,01 g/L compuestos orgánicos catiónicos.

Cuando el por lo menos un compuesto orgánico catiónico está contenido en déficit en el baño, en comparación con los compuestos orgánicos aniónicos presentes que no reaccionaron, entonces el baño es usualmente sólo débilmente o muy débilmente desemulsificante. Cuando el por lo menos un compuesto orgánico catiónico está contenido en exceso en el baño, en comparación con los compuestos orgánicos aniónicos presentes que no reaccionaron, entonces el baño es emulsificante y contiene escasamente aceite(s) o/y contaminaciones asociadas con ellos, pero usualmente el poder de limpieza ya ha disminuido. En un intervalo intermedio de esta relación de compuestos orgánicos catiónicos a los compuestos orgánicos aniónicos presentes que no reaccionaron en el baño, usualmente tanto el efecto desemulsificante del baño, como también su poder de limpieza es alto y de modo similar el contenido de aceite(s) o/y las contaminaciones asociadas con ello son bajas o muy bajas. Por ello, para muchas variantes de realización se recomienda, trabajar aproximadamente en la zona límite del comportamiento catiónico al comportamiento aniónico. Un elevado poder de limpieza está asociado también con un mejor resultado de limpieza.

En muchas variantes de realización es ventajoso cuando el baño de limpieza contiene adicionalmente por lo menos una estructura de limpiador, es decir por lo menos un agente auxiliar de lavado o/y éste es añadido al baño. La estructura de limpiador puede ayudar a suprimir un inicio de oxidación como por ejemplo oxidación instantánea sobre acero o formación de herrumbre blanca, sobre superficies de zinc. La estructura de limpiador puede contener preferiblemente por lo menos un agente auxiliar de lavado a base de borat(os) como por ejemplo ortoborat(os) o/y tetraborat(os), de silicat(os) como por ejemplo metasilicat(os), ortosilicat(os) o/y polisilicat(os), fosfat(os) como por ejemplo ortofosfat(os), tripolifosfat(os) o/y pirofosfat(os), por lo menos un medio alcalino por ejemplo a base de potasa cáustica, soda cáustica, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio o/y hidrogenocarbonato de potasio, por lo menos una amina como por ejemplo a base de monoalquilamin(as), trialquilamin(as), monoalcanolamin(as) o/y trialcanolamin(as) como por ejemplo monoetanolamina, trietanolamina, metildietanolamina o/y por lo menos un formador de complejos como por ejemplo a base de carboxilat(os) como por ejemplo gluconato o/y heptonato, sal de sodio del ácido nitrilotriacético (NTA) o/y de fosfonat(os) como por ejemplo HEDP. El contenido de agentes auxiliares de lavado está en particular en 0 o 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, en particular preferiblemente en 0 o en el intervalo de 3 a 25 g/L. Aquí, para el procedimiento de atomización usualmente se utilizan contenidos de agentes auxiliares de lavado, en el intervalo de 1 a 50 g/L, para procedimientos de inmersión en el intervalo de 2 a 100 g/L, comúnmente independientemente de si es un procedimiento continuo o discontinuo.

En muchas formas de realización, es ventajoso cuando el baño contiene por lo menos un aditivo como por ejemplo un inhibidor de corrosión o/y dado el caso se añade también nuevamente por lo menos un aditivo al baño. Como inhibidores de corrosión, en el baño pueden estar presentes o/y pueden añadirse al baño, por ejemplo aquellos a base de ácidos alquilamidocarboxílico(s), ácidos aminocarboxílico(s), ácidos alquilhexanoico(s) o/y éster(es) de ácido bórico, en particular sus sales de amina. El contenido de inhibidor(es) de corrosión está en particular en 0 o en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, preferiblemente en 0 o en el intervalo de 0,1 a 3 g/L, en particular preferiblemente en 0 o en el intervalo de 0,1 a 3 g/L, en particular preferiblemente en 0 o en el intervalo de 0,3 a 1 g/L. Además, en el baño puede estar presente o/y puede añadirse al baño también por lo menos un aditivo, como por ejemplo por lo menos un biocida o/y por lo menos un antiespumante, en particular en cada caso en el intervalo de 0,01 a 0,5 g/L. Además, el baño puede contener también o/y puede añadirse, por lo menos un inhibidor de decapado. Los inhibidores de decapado ayudan a disminuir o impedir el ataque alcalino del baño de limpieza, en particular para superficies de aluminio, magnesio, zinc o/y sus aleaciones. Frecuentemente actúan de manera más bien selectiva dependiendo del tipo de superficie metálica que va a ser protegida, de modo que estos son usados parcialmente en determinadas mezclas. El contenido de inhibidores de decapado en el baño está al respecto preferiblemente en 0 o en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, en particular preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 8 g/L. Como inhibidor(es) de decapado puede(n) usarse entre otros borat(os), silicat(os) o/y fosfonat(os).

Para el procedimiento de acuerdo con la invención, los compuestos orgánicos aniónicos dado el caso presentes en el baño y procedentes comúnmente sólo de contaminaciones, en particular los tensioactivos aniónicos, son transformados en menos solubles en agua, preferiblemente mediante una reacción química con por lo menos un compuesto orgánico catiónico o/y con cationes polivalentes. Preferiblemente, los compuestos insolubles que surgen con ello se acumulan por lo menos parcialmente en la superficie del baño, en particular en la fase oleosa, y pueden entonces ser retirados del baño, según la necesidad. Estos tensioactivos provienen usualmente sobre todo de las contaminaciones. Los tensioactivos anfóteros y ésteres de fosfato, que usualmente así mismo provienen sólo de las contaminaciones, sin embargo por regla general no reaccionan de este modo químicamente y por regla general permanecen presentes disueltos inmodificados en la solución de baño. Preferiblemente, ninguno de estos

tensioactivos es añadido de modo deliberado al baño, puesto que ellos en particular pueden molestar en la desemeulsificación y por fuerte tendencia a formación de espuma.

5 Usualmente el contenido total de todos los principios activos en el baño está en el intervalo de 1 a 300 g/L o de 1,5 a 150 g/L, preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 g/L o 3 a 30 g/L, en particular preferiblemente 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 partes antes del fosfatado en procedimientos de atomización, puede estar en particular en el intervalo de 4 a 7 g/L, para procedimientos de inmersión. En particular en el intervalo de 7 a 30 g/L.

10 Para el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular para la operación discontinua de un procedimiento de limpieza, en muchas variantes de realización se prefiere que en el baño, hasta el cuidado del baño, no se acumulen compuestos orgánicos aniónicos en más de 10 g/L, y se prefiere en particular, no tener en el baño más de 5 g/L o más de 3,5 g/L, de modo muy particular preferiblemente no más de 2 g/L de compuestos orgánicos aniónicos.

15 En particular para procedimientos de limpieza discontinua puede ser ventajoso determinar en el baño el contenido de aceite(s) y/u otras contaminaciones, por consiguiente en particular de aceites y/u otros compuestos orgánicos apolares antes de añadir, para el cuidado del baño, una cantidad adecuada de compuestos orgánicos catiónicos y de otros componentes del baño, como en particular de agentes auxiliares para el lavado. En tales instalaciones, que habían sido operadas por ejemplo por 3 días a 8 semanas y en las cuales el poder de limpieza es sólo bajo o muy bajo y en las cuales el baño escasamente aún desemeulsifica o ya no lo hace, sino que posiblemente ya emulsifica, todas estas contaminaciones están presentes distribuidas de manera amplia en la solución del baño. Justo por la adición de compuestos orgánicos catiónicos, se forma en la superficie del baño, como fase oleosa, en de pocas horas hasta aproximadamente 2 días, una capa frecuentemente de aproximadamente 1 a 15 cm centímetros de espesor de aceites y compuestos orgánicos apolares, que entonces puede ser eliminada de manera simple por ejemplo por vía mecánica o/y por elevación del nivel del líquido del baño y mediante flujo. La cantidad de los compuestos orgánicos catiónicos que va a ser añadida aquí puede ser determinada mediante una titulación Epton, 20 mediante cromatografía o de manera simple, exacta y efectiva por adición proporcional múltiple de compuestos orgánicos catiónicos, para averiguar con el último método, después de cual cantidad ya no separa una cantidad esencial de aceite(s) y compuestos orgánicos y flota sobre la superficie del baño, por consiguiente el baño ya no desemeulsifica.

30 Para baños de limpieza que trabajan en modo continuo, es suficiente por el contrario usualmente determinar una vez, en el inicio de la instalación, la cantidad regularmente necesaria de compuestos orgánicos catiónicos para la dosificación.

35 En algunas variantes de realización se prefiere en particular para operación continua, usar el baño de modo que no están presentes en el baño o casi no están presentes, compuestos orgánicos catiónicos que no reaccionaron. Entonces, así como se incorporan compuestos orgánicos aniónicos en el baño, los compuestos orgánicos catiónicos que no reaccionaron que se encuentran en el baño, reaccionan con los compuestos orgánicos aniónicos. En el sentido de este documento, el concepto de "compuestos orgánicos aniónicos" y "compuestos orgánicos catiónicos" significa los correspondientes compuestos que no reaccionaron y no los productos de adición que surgen de ellos.

40 En algunas instalaciones, puede ser suficiente conducir de acuerdo con la invención una zona de limpieza (baño) o sólo una parte de las diferentes zonas de limpieza (baño de limpieza), en particular entonces cuando de este modo las otras zonas de limpieza no se cargan fuertemente con contaminaciones.

45 Aquí la solución de baño puede ser aplicada también en por lo menos una zona de limpieza, por ejemplo mediante atomización o/y mediante atomización y cepillado. En la invención el por lo menos un sustrato también puede ser tratado, dado el caso por vía electrolítica, por consiguiente mediante limpieza electrolítica. En particular esta, pero también otras variantes del procedimiento son adecuadas para los baños.

50 Frecuentemente, la presión aplicada para el procedimiento de limpieza está esencialmente a presión atmosférica, excepto la presión para el procedimiento de circulación por ejemplo mediante procedimientos de inyección de aire (posiblemente a aproximadamente 50 bar), mientras para procedimientos de aspersion frecuentemente se trabaja con presiones de aspersion en el intervalo de 0.1 a 5 bar. En los procedimientos de limpieza, las temperaturas están - dependiendo parcialmente de la composición química - preferiblemente en el intervalo de 5 a 99 °C, en particular preferiblemente en el intervalo de 10 a 95 °C, en la que los procedimientos de aspersion son aplicados frecuentemente en el intervalo de 40 a 70 °C y procedimientos de inmersión frecuentemente en el intervalo de 40 a 95 °C.

55 Los tensioactivos no iónicos exhiben típicamente un valor HLB en el intervalo de 5 a 12, frecuentemente en el intervalo de 6 a 12. Los tensioactivos actúan de modo desemeulsificante preferiblemente a valores HLB < 10, en

particular aquellos < 9.

Con los procedimientos de acuerdo con la invención se limpian preferiblemente sustratos en forma de chapas, bobinas (bandas), alambres, partes o/y elementos compuestos. En general los sustratos que son limpiados de acuerdo con la invención, exhiben preferiblemente superficies metálicas de hierro, acero, acero inoxidable, acero galvanizado, acero con recubrimiento metálico, aluminio, magnesio, titanio o/y sus aleaciones.

De modo sorprendente, a pesar del trabajo empírico de décadas, muchas firmas en el ámbito de la limpieza, tuvieron éxito en encontrar un nuevo principio fundamental de procedimiento de limpieza.

De modo sorprendente se encontraron procedimientos de limpieza, en los cuales incluso para una muy elevada entrada de contaminaciones, pudo ajustarse de nuevo sin problema y de manera simple un modo de operar desemeulsificante.

De modo sorprendente se encontraron procedimientos de limpieza, que pueden ser operados en el largo plazo, con contenidos claramente menores de aceites, incluyendo contaminaciones diferentes a las del estado de la técnica con tales contaminaciones comunes o posibles y en los cuales el poder de limpieza inicialmente alto puede permanecer en el largo plazo, mientras en los procedimientos del estado de la técnica frecuentemente se reduce de modo continuo, cuando no se usa un procedimiento de filtración por membrana: Dado que hasta ahora es estado de la técnica que los baños para limpieza usados actualmente para la limpieza de superficies metálicas contaminadas entre otros con aceites, exhiban un contenido de aceite(s) incluyendo otras contaminaciones, para contaminación de por lo menos 0,7 g/L y frecuentemente en el intervalo de 0,8 a 1,2 g/L por ejemplo para instalaciones de automóviles con cuidado del baño y por lo menos 1,5 g/l y frecuentemente hasta aproximadamente 6 g/L de aceites, incluyendo otras contaminaciones por ejemplo para instalaciones de automóviles sin cuidado del baño, pero exhiban incluso contenidos de hasta aproximadamente 20 g/L por ejemplo para instalaciones industriales en general, sin cuidado del baño. Por el contrario, en el procedimiento de acuerdo con la invención es posible así, usar el baño de limpieza con un contenido de aceites, incluyendo otras contaminaciones, para contaminación fuerte en el intervalo de por lo menos 0,05 a por lo menos 1 g/L dependiendo del tipo de instalación y uso y frecuentemente en el orden de magnitud de aproximadamente 0,5 g/L por ejemplo para instalaciones de automóviles con cuidado del baño o en el orden de magnitud de aproximadamente 8 g/L de aceites, incluyendo otras contaminaciones, por ejemplo para instalaciones industriales en general, sin cuidado del baño. En los procedimientos de acuerdo con la invención es posible que frecuentemente se usen con contenidos tan bajos de tensioactivo como en el intervalo de 0,1 a 0,3 g/L o de 0,1 a 0,7 g/L. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede mantenerse el contenido de aceites en el baño de limpieza, incluyendo otras contaminaciones, frecuentemente en el intervalo de 0,05 a 1 g/L, o/y el contenido de tensioactivos frecuentemente en el intervalo de 0,05 a 0,5 g/L, mientras para procedimientos típicos de limpieza del estado de la técnica, el contenido de aceites en el baño de limpieza, incluyendo otras contaminaciones, está frecuentemente en el intervalo de 0,7 a 6 g/L o/y el contenido de tensioactivos está en el intervalo de 0,3 a 1,5 g/L.

Por ello, frecuentemente es posible operar el baño en el procedimiento de acuerdo con la invención con consumo claramente menor de tensioactivos y de otros componentes del baño, comparado con lo que era posible hasta ahora, en lo que puede tenerse como resultado también una prolongación de los tiempos de vida del baño, frecuentemente en un múltiplo o incluso en varios años. Con ello, frecuentemente se reduce claramente también la demanda química de oxígeno del agua residual (valor DQO) de las zonas de enjuague, por lo cual la purificación del agua residual se simplifica claramente y se hace más conveniente en costos. Con ello, frecuentemente se reduce también la entrada de aceites, grasas, jabones y otras sustancias contaminantes a la zona de tratamiento previo, como por ejemplo a la zona de fosfatado por ejemplo de una instalación de automóviles, y mediante ello mejora y homogeneiza claramente la calidad del procedimiento de tratamiento previo y de la capa de tratamiento previo.

De modo sorprendente se encontraron procedimientos de limpieza en los cuales en la operación continua puede renunciarse al uso de elaborados procedimientos de filtración por membrana, para el cuidado del baño, con costosas instalaciones de ultrafiltración o instalaciones de microfiltración, que tal vez requieren costes de inversión de 1 a 2 millones de euros. Haciendo eso puede dado el caso cambiarse al uso de separadores de aceite, con lo que comúnmente solo los costes de inversión se elevan al orden de magnitud de aproximadamente 10 a 80 trillones de euros. Mediante el reemplazo o abandono de una instalación de filtración por membrana puede economizarse personal en medida considerable.

De modo sorprendente se encontraron procedimientos de limpieza que son de uso comparativamente simple y cuyos costes de consumo, dependiendo de las condiciones de partida, por la adición hasta ahora no necesaria de compuestos orgánicos catiónicos son ligeramente mayores o como consecuencia del consumo decreciente de sustancias químicas debido al creciente poder de lavado, requiere costes de consumo aproximadamente iguales o incluso menores que hasta ahora.

Para operaciones continuas con separadores de aceite, por uso del procedimiento de acuerdo con la invención frecuentemente se alcanza en el largo plazo un menor contenido de aceites, incluyendo otras contaminaciones, sin gastos particulares comparado con el estado de la técnica, en particular porque éste contenido frecuentemente se reduce aproximadamente en el factor de 2 por aplicación de la adición de compuestos orgánicos de catiónicos.

- 5 Para instalaciones discontinuas, por uso del procedimiento de acuerdo con la invención, con contaminación más fuerte frecuentemente no se cambia el baño (ninguna disposición costosa del baño), sino que se añaden las correspondientes cantidades de compuestos orgánicos catiónicos, de modo que el aceite se desemulsifica y se desnata como fase oleosa. La calidad del aceite así obtenido es frecuentemente alta, que puede ser usualmente incluso explotado térmicamente (incinerado), en particular, cuando el contenido de agua está aproximadamente por debajo de 20 % en peso en lugar de, como otros, en aproximadamente 30 a 50 % en peso. Mediante ello son posibles notables ahorros de costes y simplificaciones, en comparación con procedimientos de limpieza de acuerdo con el estado de la técnica.

- 15 Los sustratos limpiados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser usados para el fosfatado, en particular para el fosfatado alcalino como por ejemplo para el fosfatado de hierro, para el fosfatado de manganeso o para el fosfatado de zinc o/y para el recubrimiento con por lo menos una composición de tratamiento o de tratamiento previo, a base de silano/siloxano/polisiloxano, compuesto de titanio/zirconio, óxido de hierro/óxido de cobalto, cromato, oxalato, fosfonato/fosfato o/y polímero/copolímero orgánico o/y para el recubrimiento con por lo menos una composición a base de una composición de polímero esencialmente orgánico, con una capa base de soldadura, con un recubrimiento galvánico, con un recubrimiento de esmalte, con una anodización, con un recubrimiento de CVD, con un recubrimiento de PVD o/y con un recubrimiento temporal de protección contra la corrosión.

Ejemplos de acuerdo con la invención y ejemplos de comparación:

A continuación se explica en más detalle la invención con ejemplos de realización elegidos, sin que estos sean limitantes.

- 25 En una instalación de fosfatado con subsiguiente lacado para componentes de gran formato, las zonas de limpieza antes del fosfatado consisten en dos zonas: 1. eliminación de grasa con inmersión alcalina y 2. eliminación de grasa con aspersión alcalina. En ambos baños de eliminación de grasa se usa esencialmente la misma composición acuosa.

- 30 Antes de la migración a un procedimiento de acuerdo con la invención, se ajustaron en este baño para operación continua durante tres a siete semanas, contenidos de aceite, incluyendo otras contaminaciones, de más de 3 g/L por baño, en particular en el baño de eliminación de grasa por inmersión, en el que pudieron alcanzarse estos contenidos de hasta 10 g/L. Durante este tiempo se dosificaron adicionalmente a los baños estructura de limpiador y tensioactivos, pero no se renovaron completamente. La dosificación posterior fue necesaria debido a la descarga de componentes de limpieza de los baños. Para contenidos de aceite en el orden de magnitud de aproximadamente 5 g/L de aceites incluyendo otras contaminaciones, descendió gradualmente el poder de limpieza y condujo a eliminación insuficiente de la grasa y formación no homogénea de la capa de fosfato aplicada a continuación. Por ello ya no pudo alcanzarse la elevada calidad requerida de laca, con la seguridad necesaria. Los baños de limpieza no contenían ninguna adición de tensioactivos con acción desemulsificante, que hubieran sido añadidos deliberadamente y no provenían dado el caso de la contaminación de los baños.

- 40 Mediante la migración de la forma de operar de las zonas de limpieza en composiciones del baño, hacia la ocurrencia de un contenido de aceites en el baño en el intervalo de 2,5 a 4 g/L de aceites, incluyendo otras contaminaciones como por ejemplo grasas, otras contaminaciones orgánicas apolares o/y compuestos orgánicos aniónicos, con una adición de por lo menos un tensioactivo catiónico con acción desemulsificante, dependiendo del comportamiento de operación, pudieron duplicarse e incluso parcialmente por lo menos cuadruplicarse los respectivos tiempos de vida del baño, hasta que se reemplazó la totalidad del baño y mediante ello se renovó. Mediante la adición del por lo menos un tensioactivo desemulsificante se acumuló el aceite, incluyendo las otras contaminaciones, en gran parte en la superficie del baño, como fase rica en aceite, incluyendo grasas y otras contaminaciones orgánicas apolares. La fase rica en aceite contenía sólo 2 a 30 % en peso de fase acuosa, incluyendo agente auxiliar de lavado y tensioactivos así como incluso 70 a 98 % en peso de esencialmente aceite(s) y otros componentes de la fase oleosa. La fase rica en aceite pudo entonces ser desnatada por ejemplo después de un día. Después del desnatado de la fase rica en aceite, el baño tenía aproximadamente aún 0,5 a 1 g/L de aceites, incluyendo las otras contaminaciones. Así, después de la separación de la fase rica en aceite, tuvo que nuevamente hacerse dosificación adicional del por lo menos un tensioactivo aniónico o/y no iónico contenido básicamente en la composición del baño, puesto que estos tensioactivos fueron eliminados parcialmente con la fase rica en aceite. De ese modo, el por lo menos un tensioactivo catiónico con acción desemulsificante no fue dosificado simultáneamente, sino justo cuando después de varias semanas se ajustaron en el baño a 2,5 a 4 g/L los contenidos de aceites incluyendo otras contaminaciones. Este tensioactivo fue elegido especialmente de manera

correspondiente con las condiciones para el modo desemulsificante de operación.

Para esta instalación, ni los parámetros de proceso de las zonas de limpieza, ni las concentraciones de las composiciones de limpieza usadas esencialmente también hasta ahora, tuvieron que cambiar fuertemente.

5 Con ello, fue posible también renovar el segundo baño de eliminación de grasa, después de un periodo de tiempo de uso más prolongado (por ejemplo después de 6 meses), comparado con el primer baño de eliminación de grasa (por ejemplo después de 4 meses), el cual retuvo las contaminaciones de modo claramente más fuerte que el segundo baño de eliminación de grasa.

10 Mediante el modo de operar de acuerdo con la invención, la concentración de tensioactivo de los baños de limpieza no tuvo que ser elevada ya para muy altos contenidos de aceite(s) y/u otras contaminaciones y por ello el consumo de sustancias químicas disminuyó un poco, pero sobre todo por la renovación de los baños en intervalos claramente más largos. Por la migración del modo de operación de los baños de limpieza no ocurrieron ya interferencias en el fosfatado y lacado, que pudieran ser atribuidas a la limpieza. Los costes de depuración de los baños de limpieza se redujeron drásticamente, porque los ciclos de depuración se prolongaron claramente y porque
15 no tuvo que depurarse ya ningún baño de limpieza fuertemente cargado. También la proporción de retrabajo necesario después de por lo menos un lacado, por ejemplo mediante esmerilado manual y muchas veces después de ello también nuevo fosfatado y lacado, se redujo con ello esencialmente, lo cual ayuda asimismo a ahorrar elevados costes de proceso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la limpieza desemulsificante de superficies metálicas, que están contaminadas dado el caso con aceite(s), con por lo menos otro compuesto orgánico apolar, con grasa(s), con jabón(es), con suciedad en partículas o/y con por lo menos un compuesto orgánico aniónico, con una solución de baño, acuosa alcalina, que tiene tensioactivo (= baño de limpieza, baño), en la que en la limpieza de las superficies metálicas el baño se contamina con aceite(s), con por lo menos otro compuesto orgánico apolar, con grasa(s), con jabón(es), con suciedad en partículas o/y con por lo menos un compuesto orgánico aniónico, caracterizado,
- 5 porque es trabajado en un procedimiento de aspersión,
- 10 porque en el procedimiento de aspersión se usan contenidos de tensioactivos desemulsificantes en el intervalo de 0,1 a 10 g/L,
- porque el baño contiene por lo menos un tensioactivo desemulsificante o/y éste es añadido al baño,
- porque es elegido de entre tensioactivos no iónicos a base de alquilalcoholes etoxilados con bloqueo con grupo terminal y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con bloqueo con grupo terminal,
- 15 porque el baño contiene además por lo menos un compuesto orgánico catiónico o/y éste es añadido al baño y porque el baño también, para contaminación creciente, es mantenido en particular en un estado desemulsificante con por lo menos un compuesto orgánico aniónico,
- porque al baño se agrega un contenido de compuestos orgánicos catiónicos en una cantidad en la cual la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos es mantenida en el intervalo de 0,7 : 1 a 1,2 : 1,
- 20 en el que mediante la adición dado el caso renovada de por lo menos un compuesto orgánico catiónico, se mantiene el estado desemulsificante y
- en el que se ajusta el radio de curvatura de las gotas de aceite de modo que en un baño en movimiento el aceite aún no desemulsifica y porque por ello una fase oleosa aún no se acumula o no se acumula fuertemente en la superficie del baño, sin embargo se separa de manera espontánea en un baño en reposo.
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de aceite(s) o de composición que contiene aceite (= aceite(s) incluyendo otras contaminaciones) en el baño en operación continua es mantenido en no más de 3 g/L.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el por lo menos un tensioactivo desemulsificante es/son elegido(s) de entre tensioactivos no iónicos con acción desemulsificante o/y de entre
- 30 tensioactivos catiónicos con acción desemulsificante.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se elige por lo menos un tensioactivo desemulsificante de entre el grupo de los tensioactivos no iónicos a base de alquilalcoholes etoxilados con bloqueo con grupos terminales, y de alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con bloqueo con grupos terminales, en el que el grupo alquilo de los alquilalcoholes - saturados o insaturados, ramificados o no ramificados
- 35 - exhibe un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 22 átomos de carbono, para formación de cadena en cada caso lineal o ramificada, en el que el grupo alquilo exhibe dado el caso uno o varios grupos aromáticos o/y fenólicos, en el que la cadena de óxido de etileno exhibe dado el caso en cada caso en promedio 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en el que la cadena de óxido de propileno exhibe en cada caso dado el caso en promedio 1 a 25 unidades de óxido de propileno y en el que ocurre un bloqueo con grupos terminales en particular
- 40 con un grupo alquilo - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - con en promedio 1 a 8 átomos de carbono.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque por lo menos un compuesto orgánico catiónico es elegido de entre el grupo de compuestos consistente en tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos.
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se elige por lo menos un compuesto orgánico catiónico de entre
- a) de entre compuestos anfífilos, que exhiben por lo menos un grupo amonio cuaternario o/y por lo menos un grupo de anillo con por lo menos un átomo de nitrógeno como grupo de cabeza, en el que el por lo menos un átomo de nitrógeno del grupo de anillo o el grupo de anillo tiene por lo menos una carga positiva, y exhibe por lo menos un
- 50 grupo alquilo o en su lugar por lo menos un grupo aromático, en el que el por lo menos un grupo alquilo - saturado o insaturado - exhibe independientemente uno de otro en cada caso un promedio de número de átomos de carbono

en el intervalo de 4 a 22 átomos de carbono con formación de cadena en cada caso lineal o ramificada, en el que el grupo alquilo - saturado o insaturado, ramificado o no ramificado - puede contener dado el caso independientemente uno de otro, en cada caso uno o varios grupos aromáticos, y en el que dado el caso por lo menos un grupo alquilo puede exhibir otro número de átomos de carbono como por lo menos otro grupo alquilo,

- 5 b) de entre polímeros catiónicos, que en el caso de polímeros catiónicos solubles en agua frecuentemente son también polielectrolitos catiónicos,

10 en el que los polímeros b1) catiónicos contienen por lo menos un grupo amonio cuaternario y por lo menos cuatro unidades de un bloque constituyente base de monómero o en el que los polímeros b2) catiónicos contienen por lo menos un grupo amonio cuaternario o/y por lo menos un grupo amonio cuaternario o/y por lo menos un grupo heterocíclico con carga positiva que contiene nitrógeno, con 5 o 6 átomos de anillo y por lo menos cinco unidades de un bloque constituyente base de monómero o varios diferentes bloques constituyentes base de monómero, en por lo menos una cadena de polímero.

15 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en los compuestos anfifílicos o/y compuestos orgánicos catiónicos ocurren como iones contrarios, iones a base de alquilsulfato, carbonato, carboxilato, halogenuro, nitrato, fosfato, fosfonato, sulfato o/y sulfonato.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al baño - en particular en operación discontinua - se añade un contenido de compuestos orgánicos catiónicos en una cantidad, en la cual la relación estequiométrica de compuestos orgánicos catiónicos a compuestos orgánicos aniónicos es mantenida en el baño en el intervalo de 0,9 : 1 a 1 : 1.

20 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los compuestos orgánicos aniónicos, en particular los tensioactivos aniónicos, son transformados en menos solubles en agua mediante una reacción química con por lo menos un compuesto orgánico catiónico.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el baño contiene adicionalmente por lo menos una estructura de limpiador (sustancia auxiliar de lavado) o/y ésta es añadida al baño.

25 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el baño contiene adicionalmente por lo menos un inhibidor de corrosión o/y por lo menos otro aditivo o/y este/estos es/son añadido(s) al baño.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido total de todas las sustancias activas en el baño está en el intervalo de 1 a 300 g/L.

30 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se limpian sustratos en forma de chapas, bobinas, alambres, partes o/y elementos compuestos.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se limpian sustratos que exhiben preferiblemente superficies metálicas de hierro, acero, acero inoxidable, acero galvanizado, acero con recubrimiento metálico, aluminio, magnesio, titanio o/y sus aleaciones.

35 15. Uso de los sustratos limpios de acuerdo con el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, para el fosfatado o/y para el recubrimiento con por lo menos una composición de tratamiento o de tratamiento previo a base de silano/siloxano/polisiloxano, compuesto de titanio/zirconio, óxido de hierro/óxido de cobalto, cromato, oxalato, fosfonato/fosfato o/y polímero/copolímero orgánico o/y para el recubrimiento con por lo menos una composición a base de una composición de polímero esencialmente orgánico, con una capa base de soldadura, con un recubrimiento galvánico, con un recubrimiento de esmalte, con una anodización, con un recubrimiento de CVD, con un recubrimiento de PVD o/y con un recubrimiento temporal de protección contra la corrosión.

40