

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. April 2009 (23.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/050035 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 1/72 (2006.01) C23G 1/14 (2006.01)
C11D 1/835 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/063089

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. September 2008 (30.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 000 501.8
15. Oktober 2007 (15.10.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Strasse
3, 60487 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOMP, Carola
[DE/DE]; Flughafenstr. 57, 64546 Mörfelden-Wall-
dorf (DE). SCHÖNFELDER, Eckart [DE/DE]; In der
Ritzbach 38, 65510 Idstein (DE).

(74) Anwalt: UPPENA, Franz; Chemetall GmbH, Trakehner
Strasse 3, 60487 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: CLEANING COMPOSITION FOR METAL SURFACES

(54) Bezeichnung: REINIGERZUSAMMENSETZUNG FÜR METALLISCHE OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous alkaline cleaning composition for cleaning metal surfaces, containing at least one non-ionic surfactant having demulsifying action and based on ethoxylated alkyl alcohols having one or two alkyl groups, each comprising an average of 7.5 to 16.5 carbon atoms, and an average of 5.5 to 18.5 EO groups per alkyl group, and comprising an end group closure or two end group closures, of which at least one end group closure is an isopropyl, isobutyl, tertiary butyl and/or benzyl group, wherein the surfactant is not propoxylated.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine wässrige alkalische Reinigerzusammensetzung zur Reinigung von metallischen Oberflächen, die mindestens ein demulgierend wirkendes nichtionisches Tensid enthält auf der Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit ein oder zwei Alkylgruppen mit durchschnittlich jeweils 7,5 bis 16,5 Kohlenstoffatomen und mit durchschnittlich 5,5 bis 18,5 EO-Gruppen je Alkylgruppe sowie mit einem Endgruppenverschluss oder mit zwei Endgruppenverschlüssen, von denen mindestens ein Endgruppenverschluss eine Isopropyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder/und Benzylgruppe ist, wobei das Tensid nicht propoxyliert ist.

WO 2009/050035 A1

Reinigerzusammensetzung für metallische Oberflächen

Die Erfindung betrifft eine wässrige alkalische Reinigerzusammensetzung mit einem Gehalt an mindestens einem demulgierend wirkenden erfindungsgemä-
ßen nichtionischen Tensid für metallische Oberflächen, die verwendet werden
5 kann, um wässrige, alkalische, Tensid-haltige Badlösungen (= Reinigungsbä-
der, Bäder), die gegebenenfalls mit unpolaren organischen Verschmutzungen
wie z.B. Öl(en) oder/und anderen vorwiegend oder vollständig organischen Ver-
schmutzungen wie z.B. Fett(en), Seife(n) oder/und weiteren Metallbearbei-
tungshilfsmittel(n) wie z.B. Ziehhilfsmittel einschließlich anionischen organi-
10 schen Verbindungen und Partikelschmutz verschmutzt sind, bei Zusatz von
mindestens einer kationischen organischen Verbindung demulgierend zu wirken
und die Reinigerzusammensetzung von diesen Verschmutzungen weitgehend
oder vollständig zu befreien. Die Erfindung betrifft auch ein entsprechend ver-
schmutztes Bad, das eine wässrige alkalische Reinigerzusammensetzung mit
15 einem Gehalt an mindestens einem demulgierend wirkenden erfindungsgemä-
ßen nichtionischen Tensid sowie ein entsprechend höher konzentriertes Kon-
zentrat zur Herstellung einer wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung
unter anderem durch Verdünnen mit Wasser.

Das Reinigungsverfahren für diese Reinigerzusammensetzung kann hierbei
20 insbesondere als Vorstufe entweder vor der Vorbehandlung von metallischen
Oberflächen von Substraten vor der Lackierung, vor der Behandlung oder Pas-
sivierung von metallischen Oberflächen wie z.B. Bändern oder Teilen oder vor
der Reinigung mit einer industriellen Waschanlage oder als Zwischenreini-
gungsstufe z.B. vor einer Getriebe- oder Motorenfertigung dienen.

25 Häufig werden die Reinigungsbäder für die Reinigung von metallischen Gegen-
ständen, die die Verschmutzungen insbesondere aus der Metallverarbeitung und
aus dem Korrosionsschutz von den metallischen Oberflächen von metallischen
Gegenständen entfernen sollen, anfangs in einem demulgierenden Zustand ge-

fahren. Häufig geht jedoch auch nach einiger Zeit der demulgierende Zustand des Bades in einen emulgierenden Zustand über, und oft ist die Reinigungsleistung hierbei stetig abgefallen. Ein solcher Zustand kann sich je nach Durchsatz und Verschmutzungsgrad sowie bei hohem Eintrag von Öl und weiteren Verschmutzungen nach einem Zeitraum von etwa einem Tag bis etwa 8 Wochen einstellen. Dann stellen sich die Fragen, auf welche Weise das Reinigerbad wieder in einen Zustand hoher Reinigungsleistung gebracht werden kann und welcher Aufwand hierzu bei der Badpflege zu treiben ist. Badpflege bedeutet hierbei: 1. gegebenenfalls Analyse von Badzusammensetzung, pH-Wert oder/und Alkalinität, 2. gegebenenfalls Ergänzung des Bades insbesondere mit Tensid(en) oder/und Builder(n), 3. Entfernung von Öl und anderen Verschmutzungen wie z.B. Partikelschmutz aus dem Bad und 4. gegebenenfalls Ergänzung von Wasser. Denn trotz des Zusatzes von größeren Mengen an demulgierenden Tensiden ließ sich dann häufig der demulgierende Zustand des Bades nicht mehr einstellen.

In solchen Fällen scheint sich insbesondere ein erhöhter Gehalt an Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren wie z.B. Petrosulfonaten oder/und Ziehhilfsmitteln als Verschmutzung im Bad störend auszuwirken. Die hohen Gehalte an anionischen organischen Verbindungen im stark verschmutzten Reinigerbad, insbesondere an anionisch wirkenden Tensiden, verhindern durch ihre gleichnamigen negativen Ladungen, die sich auf den Oberflächen der Öltröpfchen befinden, die Anziehung der im Bad verteilten Öltröpfchen untereinander. Sie verhindern somit die Koaleszenz der Öltröpfchen zu größeren Öltröpfchen und somit auch die demulgierende Wirkung zur Bildung größerer Tröpfchen und zur Abscheidung von Öl, das sich dann gegebenenfalls sogar an der Badoberfläche anreichern könnte, wo es einfach entfernt werden könnte.

Einfache Alternativen zur Lösung, Verringerung oder Vermeidung dieses Problems sind Reinigungsverfahren mit einem ständigen Überlauf, bei denen entsprechende Mengen an Badlösung kontinuierlich verworfen werden, oder Reini-

gungsverfahren, bei denen relativ lange bis zu einem erhöhten oder hohen Verschmutzungsgrad gefahren wird und bei denen dann die gesamte Badlösung im Rahmen der Reinigung und Badpflege durch neue Badlösung ersetzt wird. Beide Alternativen sind teuer.

- 5 Die stark verschmutzten Reinigungsbäder weisen oft einen Öl-Gehalt im Bereich von 1 bis 6 oder sogar 1 bis 30 g/L (je Liter Badlösung) einschließlich der weiteren Verschmutzungen, einen Gehalt an Fetten, Seifen und weiteren anionischen organischen Verbindungen im Bereich von 0,3 bis 3,5 g/L und einen Gehalt an Tensiden oft in der Größenordnung von etwa 1 g/L auf.
- 10 Solche stark verschmutzten Reinigungsbäder weisen häufig hohe Gehalte an Ölen und weiteren Verschmutzungen einschließlich verschiedenartigen Tensiden auf: Bei einem Gesamtgehalt an organischen Stoffen im Bad von z.B. ca. 10 g/L sind unter Umständen ca. 6 g/L Öle, ca. 3 g/L Fette und Seifen sowie ca. 0,5 bis 2 g/L Tenside, von denen jedoch oft nur noch Gehalte im Bereich von
- 15 etwa 30 bis 70 Gew.-% nichtionische Tenside sind, die zum Reinigen erforderlich sind, und oft sogar etwa 0,3 g/L Emulgatoren aus der Verschmutzung sind, wobei in den Fetten, Seifen und Emulgatoren ca. 1,5 bis 3 g/L sogenannte anionische organische Verbindungen enthalten sind, die teilweise z.B. den Korrosionsinhibitoren und Schmiermitteln zugesetzt sind und auch aus Fetten durch
- 20 Reaktion im alkalischen Medium hydrolysieren und anionische organische Verbindungen bilden. Insbesondere anionische organische Verbindungen wie u.a. anionisch wirkende Tenside treten oft in Verschmutzungen auf. Daneben ist oft ein Reinigergerüst mit ca. 3 bis 50 g/L an Builder(n) enthalten.

In der Automobilindustrie werden dabei oft zur Entfernung von Öl und weiteren

25 Verschmutzungen aus der in einer Vorbehandlungsanlage vor einer Phosphatierungszone befindlichen Reinigungszone auch häufig kostspielige und aufwendig zu reinigende Membranfiltrationsanlagen eingesetzt, um eine möglichst kontinuierliche Säuberung des Reinigerbades zu ermöglichen und eine möglichst konstant hohe Reinigungsleistung zu gewährleisten.

Bei der Reinigung von insbesondere metallischen Oberflächen wie z.B. von Karosserien oder Karosserieelementen vor der Phosphatierung und vor der danach folgenden Lackierung wird seit vielen Jahren versucht, trotz des Eintrags von Öl und weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen ein auf längere Zeit stabiles Bad einzustellen. Alle oder viele dieser Verschmutzungen stammen aus Mitteln zum vorübergehenden (temporären) Korrosionsschutz, aus der Bearbeitung oder/und aus der Behandlung der metallischen Oberflächen. Aufgrund des oft stetigen Eintrags von Öl und weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen in das Reinigerbad ist eine Badpflege zur Entfernung der Öle und der weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen und zum Erhalt oder zur Wiedereinstellung einer hohen Reinigungsleistung von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich erforderlich.

Als Badpflegeverfahren als Teil von Reinigungsverfahren werden heute industriell eingesetzt:

- 15 1. Diskontinuierliche Badpflegeverfahren ohne höhere Investitionen für die Badpflege, insbesondere bei kleineren Anlagen;
- 20 2. Kontinuierliche Badpflegeverfahren mit einem Ölabscheider wie z.B. einem Absatzbehälter, Entöler, Koaleszenzabscheider, Separator, einer Zentrifuge oder ähnlichen Vorrichtungen zur Ölabscheidung (insbesondere Membran-freie Verfahren mit der Schwerkraft und Dichteunterschieden als Trennprinzip) zur Abscheidung und Entfernung von Ölen und weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen aus dem Reinigerbad und seinem Kreislauf, wobei sich die Verschmutzungen des Reinigerbades kontinuierlich im Ölabscheider ansammeln und dort bei Bedarf entfernt werden können;
- 25 3. Kontinuierliche Badpflegeverfahren mit einem kostspieligen und in der Pflege aufwendigen Membranfiltrationsverfahren mit einer Membranfiltrationsanlage (z.B. Ultra- oder Mikrofiltrationsanlage). Die Membranen dieser Anlagen lassen

die anorganischen Bestandteile, einen Teil der Tenside und Wasser passieren und halten die unpolaren organischen Bestandteile weitgehend zurück.

Bei einem diskontinuierlichen Verfahren ohne Badpflegemaßnahmen zur Verbesserung oder/und Erhaltung des Bades wird vielfach eine Anlage jeweils in
5 sauberem Zustand angefahren und solange genutzt, bis eine erhöhte oder hohe Verschmutzung mit Ölen und weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen aufgetreten ist. Hierbei sinkt die Reinigungsleistung des Reinigerbades stetig ab. Schließlich wird das verschmutzte Bad dann in der Regel verworfen. Es bedarf eines Neuansatzes des Bades, um das Bad wieder mit hoher Reini-
10 gungsleistung nutzen zu können.

Bei einem kontinuierlichen Badpflegeverfahren wird vielfach ein Bad einmal in sauberem Zustand angefahren und möglichst auf Dauer weiter benutzt, wobei die Verschmutzung mit Ölen und weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen kontinuierlich oder immer wieder in kurzen Abständen zu einem gewis-
15 sen Anteil entfernt wird und wobei die zur Reinigung erforderlichen Substanzen kontinuierlich oder immer wieder in kurzen Abständen ergänzt werden, um das Reinigerbad mit möglichst hoher Reinigungsleistung und unter möglichst gleichmäßigen Bedingungen zu betreiben. Hierbei können sich jedoch die Ober-
20 flächen der Membranen von Membranfiltrationsverfahren leicht mit Fett, Partikelschmutz und weiteren Verschmutzungen belegen und die Porenkanäle der Membranen zusetzen, so dass diese dann z.B. durch Spülen gereinigt werden müssen. Jedes Membranfiltrationsverfahren ist ausserordentlich personal- und kostenintensiv.

Das Reinigerbad wird insbesondere als Vorstufe vor der Vorbehandlung von
25 Oberflächen von Substraten vor der Lackierung oder vor der Behandlung oder Passivierung der metallischen Oberflächen oder vor der Nutzung einer industriellen Waschanlage oder zur Zwischenreinigung eingesetzt. Typischerweise enthält ein Reinigerbad neben Wasser mindestens ein Tensid und gegebenenfalls aber auch mindestens eine Substanz (Builder) des Reinigergerüsts wie

z.B. jeweils mindestens ein Borat, Carbonat, Hydroxid, Phosphat, Silicat, gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösemittel oder/und gegebenenfalls mindestens ein Additiv wie z.B. mindestens einen Entschäumer sowie gegebenenfalls mindestens ein eingeschlepptes Öl und gegebenenfalls weitere Verschmutzungen.

Als Tensid(e) wird/werden typischerweise mindestens ein nichtionisches Tensid dem wässrigen Reinigerbad zugesetzt. Aufgrund der Verschmutzung der metallischen Oberflächen werden aber oft anionische organische Verbindungen, Öle oder/und oft weitere unpolare organische Verschmutzungen, insbesondere Fette oder/und Seifen, eingeschleppt. Vorzugsweise wird das Reinigerbad ständig in einem demulgierenden Zustand gehalten. Der demulgierende Zustand des Reinigerbades wird durch den Zusatz bzw. durch den Gehalt an mindestens einem erfindungsgemäßen nichtionischen Tensid erreicht. Dem demulgierenden Reinigerbad werden vorzugsweise keine anionischen oder/und amphoteren Tenside zugesetzt, weil mit diesen Tensiden nicht demulgierend gereinigt werden kann.

Daneben können im Reinigerbad neben Wasser insbesondere Builder des Reinigergerüsts, Beizinhibitoren, Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls weitere Additive auftreten. Üblicherweise sind in den stärker industrialisierten Ländern weder in der Verschmutzung, noch im frischen Bad nennenswerte Mengen an organischen Lösemitteln enthalten.

DE 102006018216 A1 lehrt Verfahren zur demulgierenden Reinigung und nennt eine Vielzahl an Tensiden und kationischen organischen Polymeren, die für die Ausgestaltung eines demulgierenden Reinigungsverfahrens grundsätzlich möglich sind. Als demulgierende Tenside werden dabei bestimmte Klassen nichtionischer bzw. kationischer Tenside mit ihrer grundsätzlichen Zusammensetzung angeführt. DE 102006018216 A1 und ihre zugehörigen Auslandsanmeldungen werden in diese Anmeldung ausdrücklich einbezogen, insbesondere bezüglich der Reinigungsverfahren und Wirkungen.

Eine Aufgabe der Erfindung ist es, eine wässrige Reinigerzusammensetzung vorzuschlagen, mit der ein Reinigerbad für verschmutzte metallische Oberflächen einfacher oder/und preisgünstiger von Öl(en), von weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen, von Partikelschmutz, von Seife(n) oder/und von weiteren Metallbearbeitungshilfsmittel(n) wie z.B. Ziehhilfsmitteln gereinigt werden kann. Eine weitere Aufgabe besteht darin, eine wässrige Reinigerzusammensetzung vorzuschlagen, mit der auch bei starker Verschmutzung des Reinigerbades mit anionischen organischen Verbindungen demulgierend gefahren werden kann.

10 Die Aufgabe wird gelöst mit einer wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung zur Reinigung von metallischen Oberflächen, die mindestens ein demulgierend wirkendes nichtionisches Tensid enthält, das auf der Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit ein oder zwei Alkylgruppen mit durchschnittlich jeweils 7,5 bis 16,5 Kohlenstoffatomen und mit durchschnittlich 5,5 bis 18,5
15 EO-Gruppen je Alkylgruppe sowie mit ein oder zwei Endgruppenverschlüssen ist, von denen mindestens ein Endgruppenverschluss eine Isopropyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder/und Benzylgruppe ist, wobei das Tensid nicht propoxyliert ist.

Die Erfindung wird auch gelöst mit einem verschmutzten Bad enthaltend eine wässrige alkalische Reinigerzusammensetzung, die das mindestens eine demulgierend wirkende erfindungsgemäße nichtionische Tensid und eine Verschmutzung enthält.
20

Die Erfindung wird ferner gelöst mit einem wässrigen Konzentrat für eine wässrige alkalische Reinigerzusammensetzung, bei dem das mindestens eine demulgierend wirkende erfindungsgemäße nichtionische Tensid in einer um einen Faktor 5 bis 5000 höheren Konzentration als in der hieraus herstellbaren wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung enthalten ist. Vorzugsweise wird zur Verdünnung des Konzentrats Wasser von Stadtwasserqualität oder/und vollentsalztes Wasser verwendet. Vorzugsweise wird das Konzentrat mit Wasser um einen Faktor im Bereich von 50 bis 3500, von 100 bis 3000 oder von 200 bis
25

2500, besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 2000 oder von 400 bis 1500 oder von 500 bis 1000 verdünnt. Dieses Konzentrat dient zur Herstellung einer wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung unter anderem durch Verdünnen mit Wasser, aber gegebenenfalls auch durch Zusatz weiterer Stoffe wie
5 z.B. Reinigergerüst oder/und Additive.

Es wurde jetzt festgestellt, dass die erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden nichtionischen Tenside auf der Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen sich bezüglich ihrer Reinigungsleistung, ihrer demulgierenden Wirkung und ihrer geringen Schaumbildungsneigung hervorragend für eine alkalische wässrige
10 demulgierend wirkende Reinigerzusammensetzung eignen, insbesondere gleichzeitig wegen aller drei Eigenschaften.

Auch ohne Anwesenheit von mindestens einer kationischen organischen Verbindung wirkt das mindestens eine erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tensid demulgierend. Je stärker eines dieser Tenside demulgierend
15 wirkt, desto besser ist es für das demulgierende Reinigerbad geeignet. Aber es ist auch ratsam, dass es ebenfalls eine hohe Reinigungsleistung und eine geringe Schaumbildungsneigung aufweist.

Insbesondere weist das erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tensid eine Benzylgruppe in mindestens einem Endgruppenverschluss
20 auf. Insbesondere weist es nur einen Endgruppenverschluss auf. Die Alkylgruppen können unabhängig voneinander linear oder verzweigt sein, die unabhängig voneinander gesättigt oder ungesättigt sind. In der erfindungsgemäßen Reinigerzusammensetzung können mehrere erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tenside mit deutlich unterschiedlichem Molekülaufbau entsprechend dem Hauptanspruch vorhanden sein.
25

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tensid mindestens ein ethoxylierter Alkylalkohol mit ein oder zwei Alkylgruppen mit durchschnittlich jeweils 7,5 bis 14,5 Kohlenstoffatomen und insbesondere

mit durchschnittlich 5,5 bis 18,5 EO-Gruppen je Alkylgruppe sowie mit ein oder zwei Endgruppenverschlüssen, von denen mindestens ein Endgruppenverschluss eine Isopropyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder/und Benzylgruppe ist, insbesondere mindestens eine Benzylgruppe ein Endgruppenverschluss ist, wobei
5 das Tensid nicht propoxyliert ist. Insbesondere weist es nur eine Alkylgruppe auf. Die Alkylgruppen können unabhängig voneinander linear oder verzweigt sein, die unabhängig voneinander gesättigt oder ungesättigt sind.

Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tensid mindestens ein ethoxylierter Alkylalkohol mit ein oder zwei Alkylgruppen mit durchschnittlich jeweils 7,5 bis 12,5 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit durchschnittlich 7,5 bis 14,5 EO-Gruppen je Alkylgruppe sowie mit ein oder zwei Endgruppenverschlüssen, von denen mindestens ein Endgruppenverschluss eine Isopropyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder/und Benzylgruppe ist, insbesondere jeweils mindestens eine Tertiärbutyl- oder/und Benzylgruppe ist, insbesondere mindestens eine Benzylgruppe ein Endgruppenverschluss ist, wobei das Tensid nicht propoxyliert ist. Insbesondere weist es nur eine Alkylgruppe auf. Die Alkylgruppen können unabhängig voneinander linear oder verzweigt sein, die unabhängig voneinander gesättigt oder ungesättigt sind.
10
15

Ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tensid mindestens ein ethoxylierter Alkylalkohol mit einer Alkylgruppe mit durchschnittlich 8,5 bis 11,5 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit durchschnittlich 9,5 bis 12,5 EO-Gruppen je Alkylgruppe und mit einer Benzylgruppe als Endgruppenverschluss, wobei das Tensid nicht propoxyliert ist. Die Alkylgruppe kann linear oder verzweigt sein, sie kann gesättigt oder ungesättigt sein.
20
25

Die erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden nichtionischen Tenside (Alkylalkohole) können unabhängig voneinander eine oder zwei verzweigte oder unverzweigte (= lineare) Alkylgruppen aufweisen, die unabhängig voneinander gesättigt oder ungesättigt sind. Bei zwei Alkylgruppen handelt es sich um Gemini-

Tenside. Jede Alkylgruppe kann gegebenenfalls unabhängig voneinander jeweils eine oder mehrere aromatische, substituierte aromatische, phenolische oder/und substituierte phenolische Gruppen aufweisen, wobei als Substituenten vor allem Amino-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonyl- oder/und Nitrogruppen bevorzugt sind. Vorzugsweise enthält eine Alkygruppe des mindestens einen erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden Tensids durchschnittlich 7,5 bis 16,5 Kohlenstoffatome, insbesondere jeweils durchschnittlich 7,5 bis 14,5, 8,5 bis 12,5 oder 8,5 bis 11,5 Kohlenstoffatome, und durchschnittlich 5,5 bis 18,5 EO-Gruppen, insbesondere durchschnittlich 6,5 bis 16,5, 7,5 bis 14,5 oder 9,5 bis 12,5 EO-Gruppen (Ethylenoxidgruppen), insbesondere jeweils durchschnittlich 7,5 bis 12,5, 8,5 bis 11,5 oder 9,5 bis 10,5 EO-Gruppen. Der Endgruppenverschluss kann für jede Alkylgruppe unabhängig voneinander vorzugsweise Chlor, Ethyl, Methyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, Tertiärbutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Isohexyl oder Benzyl enthalten, insbesondere Benzyl, Tertiärbutyl oder Butyl.

Das mindestens eine demulgierend wirkende Tensid kann in einer wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung, die gegebenenfalls verschmutzt ist, ohne und mit Kontakt mit mindestens einer kationischen organischen Verbindung wie z.B. mindestens einem kationischen Tensid oder/und mindestens einer kationischen organischen polymeren Verbindung demulgierend wirken. Die mindestens eine kationische organische Verbindung kann in der Reinigerzusammensetzung mit der mindestens einen unpolaren organischen Verbindung oder/und mit der mindestens einen anionischen organischen Verbindung chemisch reagieren. Diese chemischen Reaktionen verlaufen oft sehr schnell. Die Reaktionspartner bilden hierbei meistens schwer oder/und nicht wasserlösliche und vielfach inaktive Verbindungen aus, die sich oft an der Badoberfläche und gegebenenfalls am Boden des Badbehälters oder/und an seinen Wänden anreichern können. Diese können aus dem Bad oft vergleichsweise leicht entfernt werden. Das erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tensid wirkt hierbei insbesondere durch seine spezifische Molekülgeometrie. Es hat

dabei die Aufgabe, stark zu reinigen, möglichst wenig zu schäumen und dabei möglichst stark demulgierend zu wirken. Aufgrund einer geringen Schaumbildungsneigung bei den üblichen Applikationen ist es auch für Spritzanwendungen geeignet.

- 5 Die erfindungsgemäße Reinigerzusammensetzung kann vorzugsweise zusätzlich mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid, mindestens ein amphiphiles Tensid, mindestens ein kationisches Tensid, mindestens ein kationisches organisches Polymer, mindestens ein Reinigergerüst (Builder), mindestens einen Korrosionsinhibitor oder/und mindestens ein weiteres Additiv sowie gegebenenfalls entsprechende Gegenionen zu den amphiphilen Tensiden, kationischen Tensiden oder/und kationischen polymeren Verbindungen enthalten. Vorzugsweise werden der erfindungsgemäßen Reinigerzusammensetzung keine anionischen Tenside, keine weiteren anionischen organischen Verbindungen gegebenfalls mit Ausnahme von mindestens einem anionischen Lösungsvermittler oder/und keine unpolaren organischen Verbindungen absichtlich zugesetzt. In manchen Ausführungsformen ist es empfehlenswert, keine polymeren kationischen Verbindungen absichtlich zuzusetzen. Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Reinigerzusammensetzung in bestimmten Ausführungsformen keine kationischen polymeren Verbindungen auf Basis von Polyethylenimin oder/und keinen Korrosionsinhibitor.

Die erfindungsgemäße Reinigerzusammensetzung kann vorzugsweise zusätzlich noch mindestens ein ethoxyliert-propoxyliertes nichtionisches Tensid insbesondere mit einem Trübungspunkt unter 20 °C enthalten. Dieses nichtionische Tensid kann dabei als Entschäumer wirken.

- 25 Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Reinigerzusammensetzung mindestens zeitweilig mindestens ein kationisches Tensid oder/und mindestens ein kationisches organisches Polymer, insbesondere mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung mit ein oder zwei aromatischen oder/und substituierten aromatischen Gruppen ausgewählt aus amphiphilen Verbindun-

gen der Allgemeinen Formel (I), für die chemische Reaktion mit unpolaren organischen Verbindungen oder/und anionischen organischen Verbindungen insbesondere aus Verschmutzungen.

Das mindestens eine kationische Tensid kann vorzugsweise in der erfindungsgemäßen Reinigerzusammensetzung eine quaternäre Ammoniumverbindung
5 mit ein oder zwei aromatischen oder/und substituierten aromatischen Gruppen sein. Vorzugsweise ist das mindestens eine kationische Tensid ausgewählt aus amphiphilen Verbindungen der Allgemeinen Formel (I)



wobei N^{\oplus} Stickstoff als quaternäre Ammonium-Verbindung darstellt,

15 wobei R_1 eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

wobei die Alkylgruppe R_1 gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,

20 wobei R_2 Wasserstoff, $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „– $CH_2 - CH_2 - O$ –“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe), $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „– $CHCH_3 - CH_2 - O$ –“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss insbesondere

25 mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bei entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

wobei die Alkylgruppe R_2 gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische, oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann, wobei R_3 und R_4 unabhängig voneinander $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „-CH₂-CH₂-O-“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe), $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „-CHCH₃-CH₂-O-“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 10 bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

wobei gegebenenfalls R_3 oder/und R_4 unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten können oder durch jene ersetzt sein können,

wobei gegebenenfalls R_2 , R_3 oder/und R_4 unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten oder/und darstellen können.

Besonders bevorzugt weist mindestens ein kationisches Tensid eine oder zwei Benzylgruppen auf.

Die mindestens eine kationische organische Verbindung kann vorzugsweise ungefähr in einem solchen Gehalt oder mindestens in einem solchen Gehalt in der erfindungsgemäßen Reinigerzusammensetzung vorliegen, wie zu ihrer weitgehenden oder vollständigen chemischen Reaktion mit den in der Reinigerzusammensetzung vorhandenen unpolaren organischen Verbindungen oder/und anionischen organischen Verbindungen erforderlich ist.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Reinigerzusammensetzung unmittelbar vor ihrer chemischen Reaktion einen Gehalt an kationischen organischen Verbindungen im Bad – insbesondere bei diskontinuierlichem Betrieb – in einer Menge, bei der das stöchiometrische Verhältnis von kationischen organischen
5 Verbindungen zu anionischen organischen Verbindungen im Bad im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 gehalten wird.

Die Gehalte an dem mindestens einen demulgierend wirkenden erfindungsgemäßen Tensid auf Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit Endgruppenverschluss und die Gehalte an der mindestens einen kationischen organischen
10 Verbindung in der erfindungsgemäßen Reinigerzusammensetzung können vorzugsweise ungefähr oder mindestens so gewählt werden, dass die Reinigerzusammensetzung im schwach anionischen Bereich, im schwach kationischen Bereich oder ladungsneutral arbeitet.

Durch eine Titration nach Epton kann dieser Zustand gemessen werden. Vorzugsweise liegt die erfindungsgemäße Reinigerzusammensetzung insbesondere in Abhängigkeit von ihrer Konzentration an Wirkstoffen oft in einem Bereich
15 von – 0,005 g/L bis + 0,025 g/L, von – 0,02 g/L bis + 0,08 g/L oder von – 0,1 g/L bis + 0,2 g/L an kationischen organischen Substanzen. Nur bei einem Gehalt an besonders polaren Substanzen im Bad können die Werte auch in einem Bereich
20 von – 0,1 g/L bis + 0,4 g/L an kationischen organischen Substanzen liegen, was wahrscheinlich in der Prüfmethode begründet ist. Eine enger eingehaltene Toleranz als hier genannt ist vorteilhaft.

Die Zweiphasentitration nach Epton wird so durchgeführt, dass die zu prüfende Reinigerzusammensetzung nach Verdünnung mit voll entsalztem Wasser und
25 nach Neutralisierung unter Kontrolle mit pH-Papier mit Dichlormethan unterschichtet wird und mit einer kationaktiven Substanzlösung als Reagenzie und einem Indikatorgemisch auf der Basis eines kationischen Farbstoffs und eines anionischen Farbstoffs unter starkem Rühren titriert wird. Das Rühren wird immer wieder unterbrochen, um die Trennung der zwei Phasen abzuwarten. Mit

dem Herannahen des Endpunkts geht die Emulsion, die sich durch das kräftige Rühren bildet, immer leichter auseinander, so dass vorsichtiger titriert wird und dazwischen immer wieder stark gerührt wird, bis der Endpunkt erreicht ist. Als Endpunkt ist anzusehen, wenn die rote Farbe aus der Dichlormethanphase vollständig verschwunden ist und einer meist schwach grünblauen oder farblosen oder violetten Färbung gewichen ist. Der Verbrauch der Reagenzie lässt sich dann auf den molaren Gehalt an anionischen Bestandteilen umrechnen.

Beim Arbeiten in einer industriellen Anlage ist es schwierig, den ladungsneutralen Zustand der Reinigerzusammensetzung zu treffen und zu halten. Daher wird die Reinigerzusammensetzung oft nur schwach anionisch oder schwach kationisch arbeiten können. Diese Bereiche und der ladungsneutrale Punkt dazwischen sind jedoch die günstigsten Arbeitsbereiche. Darüber hinaus kann bezüglich der Dosierung der mindestens einen kationischen Verbindung zur erfindungsgemäßen Reinigerzusammensetzung so gearbeitet werden, dass insbesondere nur dann oder insbesondere auch dann, wenn sich ein gewisser Verschmutzungsgrad an unpolaren organischen Verbindungen oder/und anionischen organischen Verbindungen in der Reinigerzusammensetzung eingestellt hat, d.h. eine gewisse Menge an unpolaren organischen Verbindungen oder/und anionischen organischen Verbindungen in der Reinigerzusammensetzung angereichert hat, eine Menge an mindestens einer kationischen Verbindung der verschmutzten Reinigerzusammensetzung zugegeben wird. Diese zugesetzte Menge an mindestens einer kationischen Verbindung oder die danach in der Reinigerzusammensetzung erreichte Menge an mindestens einer kationischen Verbindung kann dann vorzugsweise in der Größenordnung liegen, dass die Reinigerzusammensetzung im schwach anionischen Bereich, am ladungsneutralen Punkt oder im schwach kationischen Bereich arbeitet (= demulgierende Fahrweise). Dies ermöglicht, dass die unpolaren organischen Verbindungen oder/und die anionischen organischen Verbindungen in der Reinigerzusammensetzung weitgehend oder vollständig mit der mindestens einen kationischen Verbindung chemisch reagieren und schwer wasserlösliche oder/und nicht

wasserlösliche Verbindungen bilden. Diese schwer oder/und nicht wasserlöslichen Verbindungen können in der Regel vergleichsweise einfach aus dem Bad entfernt werden. Sie können beispielsweise über das Entfernen von Verschmutzungen wie z.B. Öl oder/und anderem Schmutz weitgehend oder vollständig
5 entfernt werden, z.B. abgeschöpft werden. Das Entfernen dieser unpolaren organischen Verbindungen oder/und anionischen organischen Verbindungen über das Entfernen ihrer Reaktionsprodukte dient dazu, das Reinigerbad auf Dauer sogar trotz weiteren Eintrags an unpolaren organischen Verbindungen oder/und anionischen organischen Verbindungen betriebsbereit zu erhalten, ohne dass es
10 zu besonderen aufwendigen Maßnahmen zur Reinigung oder zum Ersatz des Reinigerbades über lange Zeit oder auf Dauer kommt.

Die mindestens eine kationische organische Verbindung wird vorzugsweise erst dann (erneut) der Reinigerzusammensetzung zugesetzt, wenn eine bestimmte Mindestmenge an unpolaren organischen Verbindungen oder/und anionischen
15 organischen Verbindungen in das Reinigerbad eingetragen ist und daher in der Reinigerzusammensetzung enthalten ist. In der Zwischenzeit, das heißt vor der ersten Zugabe bzw. von einer Zugabe bis zu einer nachfolgenden Zugabe an jeweils mindestens einer kationischen organischen Verbindung zu der Reinigerzusammensetzung, ist der Gehalt an der mindestens einen kationischen organi-
20 schen Verbindung in der Reinigerzusammensetzung vorzugsweise vorübergehend jeweils bei Null, sehr gering oder vergleichsweise gering.

Die erfindungsgemäße Reinigerzusammensetzung wird insbesondere a) vor der Behandlung, vor der Passivierung oder/und zum Korrosionsschutz der metallischen Oberflächen mit einem wässrigen, Tensid-haltigen Bad, b) vor der so-
25 genannten Vorbehandlung von metallischen Oberflächen von Substraten z.B. vor dem Lackieren z.B. mit einer Vorbehandlungszusammensetzung (Konversionsbehandlung) wie z.B. durch Phosphatieren, vor dem Fügen, vor der Umformung oder/und vor der Lackierung, c) vor der Nutzung einer industriellen

Waschanlage oder/und d) als Zwischenreinigung z.B. vor einer Getriebe- oder Motorenfertigung verwendet.

Im Folgenden wird zwischen Bad, Badlösung und Reinigerbad nicht unterschieden und daher meistens vom „Bad“ gesprochen. Hierbei umfassen diese Begriffe
5 beispielsweise auch eine Lösung, die z.B. durch Sprühen aufgebracht wird.

Das zur alkalischen Reinigung eingesetzte wässrige alkalische, Tensid-haltige Bad hat vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von pH 7 bis 14, insbesondere im Bereich von pH 8 bis 13 oder von pH 8 bis 12, ganz besonders im Bereich
10 von pH 9 bis 11.

Die in der Praxis eingesetzten Öle sind heute sehr kompliziert zusammengesetzte Gemische, die eine Vielzahl unterschiedlicher Substanzen neben den Bestandteilen des Grundöls aufweisen. Ein Öl kann daher in vielen Fällen etwa 50 verschiedene Substanzen enthalten. Der Begriff „Öl“ im Sinne dieser Anmeldung soll hierbei einerseits eine „Öl-haltige Zusammensetzung“ bedeuten, die eine Zusammensetzung auf Basis vieler Verbindungen mit im wesentlichen Öl-haltigem Charakter ist, die mindestens ein Grundöl und typischerweise auch mindestens eine anionische organische Verbindung wie z.B. mindestens eine Verbindung auf Basis von Petrosulfonat enthält. Andererseits bedeutet der Begriff „Öl“ im Sinne dieser Anmeldung auch mindestens ein Grundöl aus dieser Öl-haltigen Zusammensetzung. Bei der Verschmutzung des Bades stört insbesondere das mindestens eine Grundöl, aber auch Fett(e), Seife(n), die mindestens eine (weitere) anionische organische Verbindung oder/und manche weiteren, dem Grundöl zugesetzten Substanzen sowie deren Reaktionsprodukte insbesondere mit Wasser, weil dadurch die Reinigungsleistung des Bades verringert wird oder sogar zum Erliegen gebracht wird. Auf den Zustand des Bades wirkt dabei insbesondere die mindestens eine anionische organische Verbindung ein.
15
20
25

Als Öle, die gegebenenfalls zu der Verschmutzung des Bades beitragen, kommen oft naphthenische oder/und aliphatische Öle in Frage. Diese Öle nennt man am ehesten Bearbeitungsöle. Sie werden unter Umständen auch z.B. als Abschrecköle, Härteöle, Hohnöle, Korrosionsschutzöle, Kühlschmiermittlemulsionen, Kühlschmiermittelöle, Schneidöle oder/und Umformöle bezeichnet oder/und
5 verwendet.

Obwohl der Gehalt an Ölen im erfindungsgemäß gefahrenen Bad grundsätzlich auch hohe Werte wie z.B. 1 g/L, 5 g/L oder 10 g/L annehmen kann, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Gehalt entweder an Öl(en) (im engen
10 Sinn) oder an Öl-haltiger Zusammensetzung (= Öl(en) einschließlich weiterer Verschmutzungen, die gegebenenfalls teilweise aus den Bestandteilen der Öle, teilweise aber auch aus chemischen Reaktionen der Bestandteile der Öl-haltigen Zusammensetzung her stammen können) im Bad insbesondere bei kontinuierlichem Betrieb vorzugsweise bei nicht mehr als 3 g/L gehalten, insbesondere bei
15 nicht mehr als 2,5, 2, 1,5, 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 oder 0,1 g/L bzw. vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 3 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 2,2 g/L oder von 0,03 bis 1,5 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 g/L. Hierbei werden Proben mitten aus dem Bad, bei dem nur geringe oder gar keine Anteile an Öl-haltiger Phase an der Badoberfläche zu finden sind, insbesondere bei einem demulgierenden Zustand genommen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es besonders bevorzugt, dass der Gehalt des Reinigerbades an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen im Bereich von 0,03 bis 2 oder von 0,05 bis 1 g/L und der Gehalt an Tensiden im Bereich von 0,05 bis 0,7 g/L oder von 0,1 bis 1,6 g/L gehalten wird, was insbesondere von der
20 Anlage und der Fahrweise abhängig ist. Es muss jedoch nicht immer ein Grundöl als Verschmutzung auftreten, insbesondere, wenn die Verschmutzungen Reste eines Tiefziehfetts oder/und einer Seife zum Kaltumformen sind.

Als unpolare organische Verschmutzungen können insbesondere Öl(e), Fett(e), Seife(n), Metallbearbeitungshilfsmittel wie z.B. Ziehhilfsmittel oder/und gegebene

nenfalls auch Partikelschmutz auftreten, die wie die Öl(e) insbesondere aus der Metallverarbeitung oder/und aus Mitteln für den Korrosionsschutz stammen. Partikelschmutz kann dabei als ein Gemisch im Wesentlichen auf der Basis von Staub, Abrieb z.B. von metallischen Werkstoff(en), Gummi, Kunststoff(en) oder/und Schleifmittel(n), metallischen Spänen, Schweißschmauch oder/und Schweißperlen auftreten.

Die anionischen organischen Verbindungen gehören vorwiegend zu den polaren organischen Verschmutzungen und tragen in der Regel jeweils mindestens eine Carboxylgruppe, Hydroxycarboxylgruppe, Phosphatgruppe, Phosphonatgruppe, Sulfonatgruppe oder/und Sulfatgruppe. Diese Verbindungen sind im alkalischen Medium in der Regel gut wasserlöslich. Sie sind amphiphile, anionische organische Verbindungen wie z.B. anionische Tenside, Petrolsulfonat(e), Aminocarbonsäure(n), Seife(n) oder/und deren Derivate. Sie wirken häufig als Korrosionsinhibitoren oder/und als Schmiermittel. Sie werden häufig als Additive den Ölen zugesetzt. Die den Ölen als Additive wie z.B. als Korrosionsinhibitoren, Umformhilfsmittel, Formulierungsadditive, Biozide usw. zugesetzten Substanzen können jeweils unabhängig voneinander polar oder unpolar, ungeladen oder anionisch geladen sein. Der Hauptanteil dieser Additive gehört jedoch meistens auch zu den anionischen organischen Verbindungen. Die übrigen Substanzen dieser Additive liegen jedoch meistens in vergleichsmäßig geringen Mengen vor. Oft stören sie nicht oder nicht wesentlich.

Fette und fette Öle können in wässrigen alkalischen Medien oft hydrolysieren und bilden dabei Seifen, die auch zu den anionischen organischen Verbindungen zählen können, wie z.B. auf Basis von Caprylsäure, Laurinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder/und Stearinsäure, insbesondere auf Basis von Alkalicaprylaten, Alkalilauraten, Alkaliolateen, Alkalipalmitaten oder/und Alkalistearaten wie z.B. Natriumstearat oder/und Kaliumstearat bzw. insbesondere entsprechende weitere Carboxylate. Aus Fetten und fetten Ölen können sich im Wasser hydro-

lysierte Verbindungen (Seifen) bilden, die oft tensidartige Eigenschaften aufweisen, die (nebeneinander) polar oder/und unpolar sein können.

Die Verschmutzung enthält üblicherweise mindestens ein Öl, vielfach auch mindestens eine anionische organische Verbindung. Beim Einsatz von Öl(en) mit
5 sehr vielen Zusätzen tritt in der Praxis oft eine Begrenzung der demulgierenden Fahrweise des Bades auf, weil der Gehalt an anionischen organischen Verbindungen, der beim Reinigen im Bad aufgenommen wird, zu hoch ist. Die anfänglich oder vorher vorhandene demulgierende Leistung des Bades nimmt mit zunehmender Verschmutzung z.B. durch anionische organische Verbindung(en)
10 ab und kann sich leicht erschöpfen, wenn die Gehalte an anionischen organischen Verbindungen zu groß werden, denn die anionischen organischen Verbindungen können sich im Bad anreichern und die Reinigungsleistung des Bades immer stärker begrenzen. Ein anfänglich demulgierend wirkendes demulgierendes Tensid kann dann seine demulgierende Wirkung im Bad verlieren. Ein
15 demulgierendes Tensid hat unter den üblichen Bedingungen eines Reinigerbades eine demulgierende Wirkung, kann aber insbesondere durch den Eintrag an oder/und die Reaktion zu anionischen organischen Verbindungen seine demulgierende Wirkung verlieren.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren für Reinigungsverfahren und
20 Bäder mit Verschmutzungen vorgesehen, die Gehalte an anionischen organischen Verbindungen aufweisen, insbesondere Gehalte an anionischen organischen Verbindungen im Bereich von 0,2 g/L bis zu sehr hohen Gehalten wie z.B. in der Größenordnung von etwa 100 g/L. Vielfach liegen die Gehalte im Bereich von 0,25 bis 60 g/L oder im Bereich von 0,3 bis 40 g/L, besonders häufig
25 im Bereich von 0,35 bis 30 g/L oder im Bereich von 0,4 bis 20 g/L, ganz besonders häufig im Bereich von 0,45 bis 15 g/L, im Bereich von 0,5 bis 10 g/L oder im Bereich von 0,55 bis 5 g/L. Sie können dennoch entsprechend der Erfindung einfach und gut demulgierend gefahren werden, wenn die entsprechenden Ge-

halte im Bad enthalten oder/und ihm entsprechende Zusätze zugegeben werden.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft oder sogar notwendig, den Gehalt an anionischen organischen Verbindungen in einem Bad auf bestimmte Höchstwerte zu begrenzen, weil sonst das Demulgieren von Öl vermindert oder verhindert wird, so dass der Gehalt an Öl und weiteren Verschmutzungen im Bad ansteigt und die Reinigungsleistung des Bades abnimmt. Der Gehalt an anionischen organischen Verbindungen wird bei vielen Ausführungsvarianten auf Werte von möglichst nicht mehr als z.B. 50 g/L wie z.B. bei Verwendung einer Zentrifugenanlage zum Abschleudern der Verschmutzung von der Oberfläche des Bades begrenzt. In einer Industrieanlage z.B. für stark umgeformte Teile vor dem weiteren Behandeln insbesondere für den Korrosionsschutz der metallischen Oberflächen, vor dem Passivieren, vor dem Vorbehandeln z.B. mit einer Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung wie z.B. Phosphatieren, vor dem Fügen oder/und vor dem Umformen kann es gegebenenfalls empfohlen sein, möglichst nicht mehr als z.B. 5 g/L an anionischen organischen Verbindungen in einem wässrigen, alkalischen, Tensid-haltigen Bad zuzulassen. In einer Karosserie-
reinigungsanlage in der Automobilindustrie kann es gegebenenfalls notwendig sein, nicht mehr als z.B. 1 g/L an anionischen organischen Verbindungen im Reinigerbad zuzulassen, um die Anlage kontinuierlich und ohne besondere Badpflegemaßnahmen fahren zu können.

Denn der Gehalt an anionischen organischen Verbindungen in einem Reinigerbad kann sich in manchen Anlagen aufgrund ebenfalls enthaltener bestimmter Arten von Öl(en) in der Verschmutzung schon bei sehr geringen Mengen auf die demulgierende Wirkung des Bades auswirken: Z.B. reichen oft schon etwa 0,05 oder etwa 0,1 g/L an anionischen organischen Verbindungen aus, um die demulgierende Wirkung zu verringern oder sogar ganz zu verhindern, was unter anderem auch von der Art der vorliegenden Substanzen abhängt.

Bei der Reinigung der metallischen Oberflächen von Öl-haltigen Zusammensetzungen ist die Größe der primär abgereinigten Öltröpfchen üblicherweise sehr klein, d. h. vielfach von einem Durchmesser etwa im Bereich von 0,5 bis 5 oder sogar bis 50 μm . Eine große Grenzfläche zwischen Öl und Wasser ist jedoch
5 generell energetisch ungünstig, so dass das chemische System dazu neigt, dass mehrere kleine Öltröpfchen zu mindestens einem größeren zusammenfließen. Dieser Vorgang wird auch als Koaleszenz bezeichnet. Er hört jedoch auf, wenn die Öltröpfchen einen Krümmungsradius erreichen, der durch die Geometrie des eingesetzten Tensids bzw. der Tensidgemische vorgegeben ist.
10 Hierbei empfiehlt es sich in vielen Ausführungsvarianten, über die Auswahl der Tenside, ihre Gehalte und ihre Mischung einen bestimmten Krümmungsradius der Öltröpfchen als vorwiegenden möglichen Krümmungsradius in Bädern über die Belegung der Öltröpfchen einzustellen. Hierbei kann das erfindungsgemäße Verfahren im Feinbereich optimiert werden. Dieser Krümmungsradius wird in
15 manchen Ausführungsvarianten vorzugsweise so eingestellt, dass das Öl in einem bewegten Bad gerade noch nicht demulgiert und dass sich eine Öl-haltige Phase daher gerade noch nicht oder noch nicht stärker an der Oberfläche des Bades anreichert, sich jedoch in einem ruhenden Bad wie z. B. in einem Abscheidebehälter (Ölabscheider) spontan abscheidet und sich an der Oberfläche
20 des Bades als Öl-haltige, oft auch andere Verschmutzungen als Öl enthaltende Phase ansammelt.

Es wurde jetzt festgestellt, dass durch den gegebenenfalls erneuten Zusatz von mindestens einer kationischen organischen Verbindung, die insbesondere auch mindestens ein Tensid oder/und mindestens ein kationisches Polymer wie z.B.
25 mindestens ein kationischer Polyelektrolyt sein kann, der demulgierende Zustand aufrechterhalten werden kann. Als demulgierender Zustand wird hierbei auch ein Zustand des Bades bezeichnet, bei dem sich die Bestandteile der Öl-haltigen Zusammensetzung, also insbesondere Öl(e) und anionische organische Verbindung(en), abscheiden und sich insbesondere auch an der Badoberfläche
30 als Öl-haltige Phase ansammeln und entfernen lassen. Auf diese Weise

kann das Bad auf einfache Weise durch Abschöpfen der Verschmutzungen von der Badoberfläche gereinigt werden.

Das Demulgieren wird dadurch hervorgerufen, dass kleine Öltröpfchen zusammenlaufen und größere Öltropfen ergeben. Wenn die Öltropfen groß genug
5 sind, können diese an die Badoberfläche aufschwimmen und sich dort weiter ansammeln. Dieser Vorgang kann durch Gehalte an Emulgatoren oder/und an anionischen organischen Verbindungen beeinträchtigt oder sogar unterdrückt werden.

Der demulgierende Zustand eines Bades ist daran erkennbar, dass sich bei
10 verminderter oder fehlender Badbewegung eine Öl-haltige Phase spontan abscheidet und sich gegebenenfalls an der Oberfläche des Bades oder/und in seltenen Fällen am Boden des Badbehälters als Öl-haltige Phase anreichert, während sich bei gewisser oder starker Bewegung der Reinigerzusammensetzung keine Öl-haltige Phase abscheidet. Vorzugsweise wird zu dem Bad kein Emul-
15 gator oder in einzelnen Ausführungsvarianten nur eine geringe Menge an mindestens einem Emulgator von bis zu 0,5 g/L absichtlich zugegeben, vorzugsweise bis zu 0,2 g/L, besonders bevorzugt bis zu 0,05 g/L, insbesondere dann, wenn das Bad wenig oder keine Badbewegung aufweist. Mindestens ein Emul-
20 gator kann unter Umständen auch durch die Verschmutzung eingeschleppt werden. Die demulgierenden Tenside und die kationischen organischen Verbindungen wirken als Demulgatoren. Die für die Reinigung eingesetzten nichtionischen Tenside wirken hierbei ebenfalls oft als Demulgatoren. Sie wirken insbesondere dann als Demulgatoren, wenn die Anordnung der Tensidmoleküle auf dem Öltröpfchen zu keiner zu starken Krümmung führt. Die Tröpfchengröße der
25 Öltröpfchen verdeutlicht dabei den Badzustand: Je kleiner die Öltröpfchen sind, desto stärker emulgierend ist das Bad, und je größer die Öltröpfchen sind, desto stärker demulgierend ist das Bad.

Der Vorgang der Koaleszenz wird durch die Anwesenheit von anionischen organischen Verbindungen im Bad vermindert oder sogar unterdrückt, da die auf den

Öltröpfchen absorbierten anionischen organischen Verbindungen die Öltröpfchen gleichnamig aufladen, was wiederum zu einer Abstoßung der Öltröpfchen untereinander führt. Aufgrund des Zusatzes z.B. von kationischen organischen Verbindungen kann diese anionische Aufladung teilweise oder sogar vollständig
5 neutralisiert werden, so dass weiterhin ein demulgierender Zustand vorliegt und das Koaleszieren der Öltröpfchen fortschreiten kann.

In der Praxis bedeutet dies für viele Ausführungsvarianten, dass der Gehalt an anionischen organischen Verbindungen in der Badlösung z.B. durch Titration nach Epton bestimmt wird und dass entsprechende Mengen an mindestens
10 einer kationischen organischen Verbindung dem Bad zugesetzt werden. Die insgesamt im Bad enthaltenen Mengen an kationischen organischen Verbindungen sind daher vorzugsweise so auszuwählen, dass der demulgierende Zustand wieder erreicht oder/und in dem gewünschten Ausmaß fortgeführt wird. Hierbei kann es in manchen Ausführungsvarianten vorteilhaft sein, wenn ein
15 gerade demulgierender, aber noch nicht ein stark demulgierender Zustand eingestellt wird.

Vorzugsweise ist oder/und wird mindestens ein demulgierendes Tensid, das im Bad enthalten ist oder/und dem Bad zugesetzt wird, aus nichtionischen Tensiden, insbesondere aus den erfindungsgemäßen nichtionischen demulgierend
20 wirkenden Tensiden, oder/und aus kationischen demulgierend wirkenden Tensiden ausgewählt. Üblicherweise können alle kationischen Tenside durch die Wechselwirkung mit mindestens einer anionischen organischen Verbindung demulgierend wirken. Darüber hinaus wirken viele nichtionische Tenside insbesondere aufgrund ihrer Molekülgeometrie, Polarität des Gesamtmoleküls
25 oder/und der Tensidmischung demulgierend. Das mindestens eine demulgierende Tensid dient dabei zur Verringerung der Oberflächenspannung, zum Reinigen, zum Demulgieren, zur Einstellung der emulgierenden bzw. demulgierenden Eigenschaften oder/und zur Verminderung der Schaumneigung. Das mindes-

tens eine demulgierende, insbesondere kationische oder/und nichtionische Tensid wirkt solange auch als ein demulgierendes Tensid, solange die Einsatzbedingungen so eingestellt sind, dass es sich in einem demulgierenden Zustand befindet, der wesentlich von der chemischen Zusammensetzung, von der Art und Menge der Verschmutzungen, vom Salzgehalt und von der Temperatur des Bades sowie von der Art und Leistung der Badumwälzung bzw. der Pumpen abhängt.

Sowohl die Gehalte an demulgierenden Tensiden insgesamt, als auch die Gehalte an den erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden nichtionischen Tensiden in der wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung liegen vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 60 g/L oder von 0,03 bis 30 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 20 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,08 bis 15 g/L oder von 0,1 bis 10 g/L. Sie liegen dann oft im Bereich von 0,5 bis 8 g/L oder von 1 bis 6,5 g/L oder von 2 bis 5 g/L. Meistens werden hierbei Gehalte an demulgierenden Tensiden und Gehalte an den erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden nichtionischen Tensiden bei Spritzverfahren im Bereich von 0,1 bis 5 g/L eingesetzt, bei Tauchverfahren im Bereich von 0,2 bis 10 g/L, üblicherweise unabhängig davon, ob es sich um kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahren handelt. In etlichen Ausführungsformen ist es möglich, die Tensidgehalte gering zu halten, so dass die erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden nichtionischen Tensiden in der wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 6 g/L oder von 0,03 bis 3 g/L liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,08 bis 1,5 g/L, von 0,1 bis 1 g/L oder von 0,12 bis 0,7 g/L.

Die Gehalte an kationischen Tensiden oder/und an kationischen organischen Polymeren liegen zum Zeitpunkt ihrer Zugabe zu der verschmutzten wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung und bevor sie chemisch reagieren vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 100 g/L oder von 0,3 bis 60 g/L, besonders

- bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 40 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 20 g/L oder von 1 bis 10 g/L. Sie liegen dann oft im Bereich von 2 bis 8 g/L oder von 3 bis 6 g/L. In etlichen Ausführungsformen ist es möglich, diese Gehalte gering zu halten, so dass die erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden nichtionischen Tensiden in der wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 6 g/L oder von 0,03 bis 3 g/L liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,08 bis 1,5 g/L, von 0,1 bis 1 g/L oder von 0,12 bis 0,7 g/L.
- 10 Die Gehalte an kationischen Tensiden oder/und an kationischen organischen Polymeren sind vorzugsweise nach der chemischen Reaktion der kationischen Tenside oder/und der kationischen organischen Polymere mit den Verschmutzungen in der wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung vorzugsweise bei Null, bei Spurengehalten oder im Bereich von 0,001 bis 5 g/L oder von 0,003 bis 3 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 2 g/L oder von 0,01 bis 1,5 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 g/L oder von 0,1 bis 0,5 g/L. In vielen Ausführungsformen werden die Gehalte an kationischen Tensiden oder/und kationischen organischen Polymeren in dieser Größenordnung für längere Zeit, vorzugsweise bis zur nächsten Zugabe an kationischen Tensiden oder/und kationischen organischen Polymeren nach einer stärkeren Verschmutzung, in dieser Größenordnung in der wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung gehalten.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist/wird mindestens ein demulgierendes Tensid vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside und ist insbesondere mindestens eines auf Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen, ethoxyliert-propoxylierten Alkylalkoholen, ethoxylierten Alkylalkoholen mit einem Endgruppenverschluss oder mit zwei Endgruppenverschlüssen und ethoxyliert-propoxylierten Alkylalkoholen mit einem Endgruppenverschluss oder mit zwei Endgruppenverschlüssen, wobei die Alkylgruppe der Alkylalkohole –

gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – gegebenenfalls eine durchschnittliche Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung aufweisen kann, wobei die Alkylgruppe gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen aufweisen kann, wobei die Ethylenoxidkette gegebenenfalls jeweils im Durchschnitt 2 bis 30 Ethylenoxideinheiten aufweisen kann, wobei die Propylenoxidkette gegebenenfalls jeweils im Durchschnitt 1 bis 25 Propylenoxideinheiten aufweisen kann und wobei gegebenenfalls mit einem Endgruppenverschluss oder mit zwei Endgruppenverschlüssen insbesondere mit einer Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – mit durchschnittlich 1 bis 8 Kohlenstoffatomen auftreten kann.

Hierbei kann mindestens ein demulgierendes Tensid insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe der nichtionischen Tenside auf Basis von ethoxylierten Alkylphenolen, ethoxyliert-propoxylierten Alkylphenolen, ethoxylierten Alkylphenolen mit einem Endgruppenverschluss und ethoxyliert-propoxylierten Alkylphenolen mit einem Endgruppenverschluss, wobei die Alkylgruppe der Alkylphenole – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – eine durchschnittliche Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 4 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Ethylenoxidkette gegebenenfalls jeweils im Durchschnitt 2 bis 30 Ethylenoxideinheiten aufweisen kann, wobei die Propylenoxidkette gegebenenfalls jeweils im Durchschnitt 1 bis 25 Propylenoxideinheiten aufweisen kann und wobei gegebenenfalls ein Endgruppenverschluss insbesondere mit einer Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – mit durchschnittlich 1 bis 8 Kohlenstoffatomen auftreten kann.

Hierbei kann mindestens ein demulgierendes Tensid insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe der nichtionischen Tenside auf Basis von ethoxylierten Alkylaminen im Bad enthalten ist, deren Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – eine durchschnittliche Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 6 bis 22 mit jeweils linearer oder verzweigter Kettenausbildung aufweist und deren Polyethy-

lenoxidkette eine durchschnittliche Zahl an Ethylenoxideinheiten im Bereich von 3 bis 30 aufweist oder/und deren durchschnittliche Zahl an Propylenoxideinheiten im Bereich von 1 bis 25 liegt.

Hierbei kann mindestens ein demulgierendes Tensid insbesondere ausgewählt
5 sein aus der Gruppe der nichtionischen Tenside auf Basis von Tensiden ethoxylierter oder ethoxyliert-propoxylierter Alkansäuren, deren Alkylgruppe – gesättigt, ungesättigt oder ringförmig – eine durchschnittliche Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 6 bis 22 mit jeweils linearer oder verzweigter Kettenausbildung aufweist und deren Polyethylenoxidkette eine durchschnittliche Zahl an Ethy-
10 lenoxideinheiten im Bereich von 2 bis 30 aufweist oder/und deren durchschnittliche Zahl an Propylenoxideinheiten im Bereich von 1 bis 25 liegt.

Hierbei kann mindestens ein demulgierendes Tensid insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe der nichtionischen Tenside auf Basis von Blockcopolymeren, die mindestens einen Polyethylenoxidblock und mindestens einen Polypropylenoxidblock enthalten, deren Polyethylenoxidblock durchschnittlich eine Zahl
15 aus 2 bis 100 Ethylenoxideinheiten und deren Polypropylenoxidblock durchschnittlich eine Zahl aus 2 bis 100 Propylenoxideinheiten umfassen, wobei gegebenenfalls unabhängig voneinander jeweils ein oder mehrere Polyethylenoxidblöcke bzw. Polypropylenoxidblöcke im Molekül enthalten sein können.

20 Die Gehalte an demulgierenden Tensiden oder/und an weiteren insbesondere nichtionischen Tensiden werden anteilig mit den Verschmutzungen aus den Reinigungsbädern entfernt und müssen daher entsprechend wieder ergänzt werden, um die Reinigungsleistung zu erhalten bzw. wieder einzustellen. Die Tenside, die keine kationischen Tenside sind, unterliegen üblicherweise keinen
25 chemischen Reaktionen, bleiben üblicherweise in Lösung und bleiben somit üblicherweise anteilig oder weitgehend im Bad erhalten, werden aber anteilig mit den Verschmutzungen aus dem Bad entfernt.

Bei diskontinuierlichem Betrieb kann es sich lohnen, beim Entfernen der Verschmutzung den gesamten Badinhalt bei der Reinigung der Anlage auszutauschen (Badwechsel).

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist mindestens eine kationische organische Verbindung, die im Reinigerbad enthalten ist oder/und ihr zugesetzt wird, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus kationischen Tensiden und kationischen organischen Polymeren. Hierbei steht der Begriff „kationische Polymere“ wie an den anderen Stellen auch, bei denen nicht die weiteren
- 10 polymeren Varianten aufgeführt sind, für eine Auswahl aus der Gruppe bestehend aus kationischen Polymeren, kationischen Copolymeren, kationischen Blockcopolymeren und kationischen Pfropfcopolymeren. Die kationischen organischen Verbindungen dienen insbesondere dazu, die gegebenenfalls schwach demulgierende, zu schwach demulgierende oder sogar fehlende demulgierende
- 15 Fahrweise und Wirkung des Bades, das mindestens ein demulgierendes, insbesondere nichtionisches Tensid enthält, aufgrund der demulgierenden Wirkung einerseits des mindestens einen erfindungsgemäßen nichtionischen Tensids und andererseits gegebenenfalls auch des mindestens einen kationischen Tensids herzustellen oder/und zu verstärken oder/und die demulgierende Fahr-
- 20 weise und Wirkung des Bades möglichst lange oder sogar auf Dauer aufrecht zu erhalten. Durch die demulgierende Fahrweise wird Öl vom Bad abgetrennt und die Standzeit des Bades verlängert.

- Mindestens eine kationische organische Verbindung wird vorzugsweise ausgewählt a) aus amphiphilen Verbindungen, die mindestens eine quaternäre Ammonium-Gruppe oder/und mindestens eine Ringgruppe mit mindestens einem
- 25 Stickstoffatom als Kopfgruppe aufweisen, wobei entweder das mindestens eine Stickstoffatom der Ringgruppe oder die Ringgruppe mindestens eine positive Ladung hat, und die mindestens eine Alkylgruppe unabhängig voneinander – gesättigt oder ungesättigt – mit jeweils einer durchschnittlichen Zahl an Kohlen-

stoffatomen im Bereich von 4 bis 22 Kohlenstoffatomen mit jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung aufweisen, wobei die Alkylgruppe gegebenenfalls unabhängig voneinander – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – jeweils eine oder mehrere aromatische Gruppen enthalten

5 kann oder durch jene ersetzt sein kann, und wobei gegebenenfalls mindestens eine Alkylgruppe eine andere durchschnittliche Zahl an Kohlenstoffatomen als mindestens eine andere Alkylgruppe aufweisen kann, oder/und b) aus kationischen Polymeren, die im Falle wasserlöslicher kationischer Polymere oft auch kationische Polyelektrolyte sind, wobei die kationischen Polymere mindestens

10 eine quaternäre Ammonium-Gruppe oder/und mindestens eine Stickstoff enthaltende heterozyklische positiv geladene Gruppe mit 5 oder 6 Ringatomen und mindestens fünf Einheiten eines Monomergrundbausteins oder mehrerer – insbesondere ein, zwei, drei, vier oder fünf – verschiedener Monomergrundbausteine in mindestens einer Polymerkette enthalten. Als Monomergrundbausteine

15 kommen hierbei kationisch geladene Polymere, insbesondere kationische Polyelektrolyte, in Betracht, insbesondere die, die mindestens ein quaternäres Stickstoffatom, mindestens eine Guanidinium-Gruppe, mindestens eine quaternisierte Imidazolin-Gruppe (= Imidazolium-Gruppe), mindestens eine quaternisierte Oxazolium-Gruppe oder/und mindestens eine quaternisierte Pyridyl-Gruppe (=

20 Pyridinium-Gruppe) enthalten, wie z.B. solche auf Basis von Ethylenimin(en), Hexamethyldiaminguanidium-Verbindungen, Oxazolium, Vinylimidazolium, Vinylpyridinium-Verbindungen wie z.B. die entsprechenden Chloride. Es können insbesondere 1 bis 1.000.000 quaternäre Ammonium-Gruppen oder/und 1 bis 1.000.000 Stickstoff enthaltende heterozyklische positiv geladene Gruppen mit 5

25 oder 6 Ringatomen in einem Molekül auftreten, jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise 5 bis 800.000, besonders bevorzugt 15 bis 600.000, ganz besonders bevorzugt 25 bis 400.000. Es können insbesondere 5 bis 1.500.000 Einheiten eines Monomergrundbausteins oder mehrerer verschiedener Monomergrundbausteine in einem Molekül auftreten, jeweils unabhängig voneinander vor-

30 zugsweise 25 bis 1.100.000, besonders bevorzugt 75 bis 600.000, ganz besonders bevorzugt 100 bis 200.000. Im Falle von verschiedenartigen Monomer-

grundbausteinen in einem Molekül können diese – gegebenenfalls in bestimmten Bereichen – statistisch, isotaktisch, syndiotaktisch, ataktisch oder/und blockweise angeordnet sein, z.B. als Blockcopolymerere oder Pfropfcopolymerere.

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise
 5 ausgewählt aus amphiphilen Verbindungen der Allgemeinen Formel (I)



wobei N^{\oplus} Stickstoff als quaternäre Ammonium-Verbindung darstellt,

wobei R_1 eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

15 wobei die Alkylgruppe R_1 gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann, wobei R_2 Wasserstoff, $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „– $CH_2 - CH_2 - O$ –“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder
 20 Benzyl-Gruppe), $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „– $CHCH_3 - CH_2 - O$ –“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bei entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

25 wobei die Alkylgruppe R_2 gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische, oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann, wobei R_3 und R_4 unabhängig voneinander $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „– $CH_2 - CH_2 - O$ –“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenver-

- schluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe), (PO)_y (= Polyetherkette der Formel „- CHCH₃ - CH₂ - O -“ mit y = 1 bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette
- 5 unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 10 bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,
- 10 wobei gegebenenfalls R₃ oder/und R₄ unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten können oder durch jene ersetzt sein können,
- wobei gegebenenfalls R₂, R₃ oder/und R₄ unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-
- 15 Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten oder/und darstellen können.

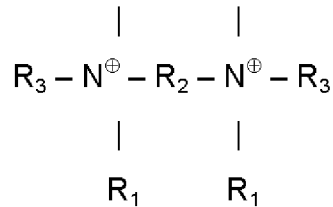
Besonders bevorzugt weist mindestens ein kationisches Tensid eine oder zwei Benzylgruppen auf.

- 20 Besonders bevorzugt ist bei Verbindungen der Allgemeinen Formel (I), bei R₂ Alkylgruppen mit 1 oder mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, diese aus 1 oder 10 bis 14 Kohlenstoffatomen auszuwählen. Besonders bevorzugt ist bei Verbindungen der Allgemeinen Formel (I), bei R₃ Alkylgruppen mit 1 oder 6 Kohlenstoffatomen auszuwählen, letztere insbe-
- 25 besonders als Benzyl-Gruppe.

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus amphiphilen Verbindungen der Allgemeinen Formel (II)



- 33 -



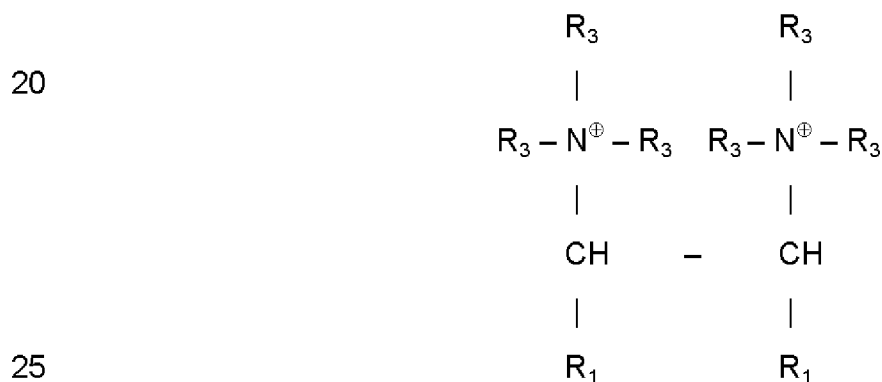
- 5 wobei N[⊕] Stickstoff als quaternäre Ammonium-Verbindung darstellt,
wobei R₁ unabhängig voneinander eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt
– mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 4 bis
22 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenaus-
bildung ist,
- 10 wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R₁ unabhängig vonein-
ander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten
kann oder/und durch jene ersetzt sein kann,
wobei R₂ eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittli-
chen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bei
15 entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist, wobei die Alkylgruppe
R₂ gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Grup-
pen enthalten oder durch jene ersetzt sein kann,
wobei R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, (EO)_x (= Polyetherkette der
Formel „– CH₂ – CH₂ – O –“ mit x = 1 bis 50 Einheiten insbesondere mit einer
20 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-
Gruppe), (PO)_y (= Polyetherkette der Formel „– CHCH₃ – CH₂ – O –“ mit y = 1
bis 10 Einheiten insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-
Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und eine Alkylgruppe –
gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoff-
25 atomen im Bereich von 1 bis 10 bei jeweils entweder linearer oder verzweigter
Kettenausbildung ist,
wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R₃ unabhängig vonein-
ander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten
kann oder/und durch jene ersetzt sein kann,

wobei gegebenenfalls R_2 unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten kann,

wobei gegebenenfalls mindestens eine Gruppe R_3 unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten oder/und darstellen darstellen kann.

Besonders bevorzugt ist bei Verbindungen der Allgemeinen Formel (II), bei R_2 Alkylgruppen mit 1 oder 8 bis 16 Kohlenstoffatomen auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, diese aus 1 oder 10 bis 14 Kohlenstoffatomen auszuwählen. Besonders bevorzugt ist bei Verbindungen der Allgemeinen Formel (II), bei R_3 Alkylgruppen mit 1 oder 6 Kohlenstoffatomen auszuwählen, letztere insbesondere als Benzylgruppe.

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus amphiphilen Verbindungen der Allgemeinen Formel (III)



wobei N^{\oplus} Stickstoff als quaternäre Ammonium-Verbindung darstellt,

wobei gegebenenfalls $CH - CH$ durch $CH - R_4 - CH$ ersetzt sein kann,

wobei R_4 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 14 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

5 wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R_4 unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder/und durch jene ersetzt sein kann,

wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R_4 unabhängig voneinander auch mindestens eine Amino-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Ester-Gruppe, Ether-Gruppe, OH-Gruppe und Nitro-Gruppe an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen von mindestens einer Alkylgruppe enthalten kann,

wobei gegebenenfalls $N^{\oplus} - CH$ durch $N^{\oplus} - R_5 - CH$ ersetzt sein kann,

wobei R_5 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R_5 unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder/und durch jene ersetzt sein kann,

wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R_5 unabhängig voneinander auch mindestens eine Amino-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Ester-Gruppe, Ether-Gruppe, OH-Gruppe und Nitro-Gruppe an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten kann,

25 wobei R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R_1 unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder/und durch jene ersetzt sein kann,

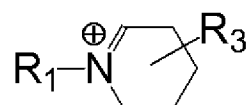
wobei R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „- $CH_2 - CH_2 - O$ -“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe), $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „- $CHCH_3 - CH_2 - O$ -“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 10 bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R_3 unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder/und durch jene ersetzt sein kann,

wobei gegebenenfalls mindestens eine der Gruppen R_3 unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten oder/und darstellen kann/können.

Besonders bevorzugt ist bei den Verbindungen der Allgemeinen Formel (III), bei R_4 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, diese aus 2 oder 3 Kohlenstoffatomen auszuwählen. Besonders bevorzugt ist bei den Verbindungen der Allgemeinen Formel (III), bei R_5 Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, diese aus 2 bis 5 Kohlenstoffatomen auszuwählen.

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus amphiphilen Verbindungen der Allgemeinen Formel (IV) und deren Tautomeren



5

wobei N[⊕] Stickstoff darstellt,

wobei an dem Ring der Allgemeinen Formel (IV) ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht oder neun R₃ gebunden sein kann/können,

10 wobei das am Stickstoff gebundene R₁ obligatorisch und das am Ring gebundene R₃ optional ist,

wobei der Ring eine, zwei oder drei Doppelbindungen aufweist,

wobei gegebenenfalls im Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann,

15 wobei gegebenenfalls an dieses mindestens eine Stickstoffatom ein R₃ gebunden sein kann,

wobei gegebenenfalls noch eine, zwei, drei oder vier zyklische Gruppen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sind, unabhängig voneinander mit 5 oder 6 Ringatomen an den ersten Ring ankondensiert sein kann/können, wobei gege-

20 benenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein, zwei, drei oder vier R₃ gebunden sein kann/können, wobei gegebenenfalls in

diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein

25 kann/können, wobei gegebenenfalls an dieses mindestens eine Stickstoffatom ein R₃ gebunden sein kann,

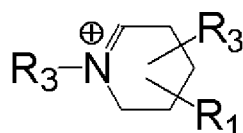
wobei R₁ eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bei

jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist, wobei gegebenenfalls die Alkylgruppe R_1 eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,

wobei R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Ester-Gruppe, Ether-Gruppe, Nitro-Gruppe, OH-Gruppe, $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „- $CH_2 - CH_2 - O$ -“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe), $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „- $CHCH_3 - CH_2 - O$ -“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist, wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R_3 unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,

wobei gegebenenfalls mindestens eine Gruppe R_3 unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten kann.

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus amphiphilen Verbindungen der Allgemeinen Formel (V) und deren Tautomeren

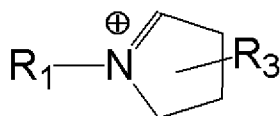


- wobei N^{\oplus} Stickstoff darstellt,
- wobei an dem Ring der Allgemeinen Formel (V) gegebenenfalls ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben oder acht R_3 gebunden sein kann/können,
- 5 wobei das am Stickstoff gebundene R_3 und das am Ring gebundene R_1 obligatorisch sind und wobei das am Ring gebundene R_3 optional ist,
- wobei der Ring eine, zwei oder drei Doppelbindungen aufweist, wobei gegebenenfalls im Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und
- 10 durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,
- wobei gegebenenfalls an dieses mindestens eine Stickstoffatom ein R_3 gebunden sein kann,
- wobei gegebenenfalls noch eine, zwei, drei oder vier zyklische Gruppen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sind, unabhängig voneinander mit 5 oder 6
- 15 Ringatomen an den ersten Ring ankondensiert sein kann/können, wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein, zwei, drei oder vier R_3 gebunden sein können, wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,
- 20 wobei gegebenenfalls an dieses mindestens eine Stickstoffatom ein R_3 gebunden sein kann,
- wobei R_1 eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bei
- 25 jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist, wobei die Alkylgruppe R_1 gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,
- wobei R_1 an einem Kohlenstoffatom ohne jede Doppelbindung oder an einem Kohlenstoffatom mit einer Doppelbindung angebonden ist,
- 30 wobei R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Ester-Gruppe, Ether-Gruppe, Nitro-Gruppe, OH-Gruppe, $(EO)_x$ (= Po-

lyetherkette der Formel „- CH₂ - CH₂ - O -“ mit x = 1 bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe), (PO)_y (= Polyetherkette der Formel „-
 5 CHCH₃ - CH₂ - O -“ mit y = 1 bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,
 10 wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R₃ unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,

wobei gegebenenfalls mindestens eine Gruppe R₃ unabhängig voneinander eine
 15 oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten kann.

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise
 20 ausgewählt aus amphiphilen Verbindungen der Allgemeinen Formel (VI) und deren Tautomeren



wobei N[⊕] Stickstoff darstellt,
 wobei an dem Ring gegebenenfalls ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs oder sieben
 25 R₃ gebunden sein kann/können,
 wobei der Ring eine oder zwei Doppelbindungen aufweist,

wobei das am Stickstoff gebundene R_1 obligatorisch und das am Ring gebundene R_3 optional ist,

wobei gegebenenfalls im Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,

5 wobei gegebenenfalls an dieses mindestens eine Stickstoffatom ein R_3 gebunden sein kann,

wobei gegebenenfalls noch eine, zwei oder drei zyklische Gruppen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sind, unabhängig voneinander mit 5 oder 6 Ring-

10 atomen an den ersten Ring ankondensiert sein kann/können, wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein, zwei, drei oder vier R_3 gebunden sein kann/können, wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein

15 Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können, wobei gegebenenfalls an dieses mindestens eine Stickstoffatom ein R_3 gebunden sein kann,

wobei R_1 eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bei

20 jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist, wobei die Alkylgruppe R_1 gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,

wobei R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Ester-Gruppe, Ether-Gruppe, Nitro-Gruppe, OH-Gruppe, $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „– $CH_2 - CH_2 - O$ –“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder

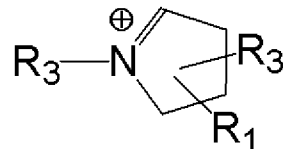
25 ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe), $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „– $CHCH_3 - CH_2 - O$ –“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit für jede Polyetherkette un-

30 abhängig voneinander oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopro-

pyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist, wobei gegebenenfalls mindestens eine der Alkylgruppen R_3 unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,

wobei gegebenenfalls mindestens eine Gruppe R_3 unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten kann.

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus amphiphilen Verbindungen der Allgemeinen Formel (VII) und deren Tautomeren



wobei N⁺ Stickstoff darstellt,
wobei an dem Ring ein, zwei, drei, vier, fünf oder sechs R_3 gebunden sein kann/können,
wobei der Ring eine oder zwei Doppelbindungen aufweist,
wobei das am Stickstoff gebundene R_3 und das am Ring gebundene R_1 obligatorisch sind und wobei das am Ring gebundene R_3 optional ist,
wobei gegebenenfalls im Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,

wobei gegebenenfalls an dieses mindestens eine Stickstoffatom ein R_3 gebunden sein kann,

wobei gegebenenfalls noch eine, zwei oder drei gesättigte, ungesättigte oder/und aromatische zyklische Gruppen unabhängig voneinander mit 5 oder 6

5 Ringatomen an den ersten Ring ankondensiert sein kann/können, wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein, zwei, drei oder vier R_3 gebunden sein kann/können, wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein

10 Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,

wobei gegebenenfalls an dieses mindestens eine Stickstoffatom ein R_3 gebunden sein kann,

wobei R_1 eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bei

15 jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist, wobei gegebenenfalls die Alkylgruppe R_1 eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,

wobei R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino-Gruppe, Carbonyl-

20 Gruppe, Ester-Gruppe, Ether-Gruppe, Nitro-Gruppe, OH-Gruppe, $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „– $CH_2 - CH_2 - O$ –“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe), $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „–

25 $CHCH_3 - CH_2 - O$ –“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt – mit einer durchschnittlichen Zahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 6 Kohlen-

30 stoffatomen bei jeweils entweder linearer oder verzweigter Kettenausbildung ist,

wobei mindestens eine der Alkylgruppen R_3 unabhängig voneinander gegebenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann,

wobei gegebenfalls mindestens eine Gruppe R_3 unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen mindestens einer Alkylgruppe enthalten kann.

Vorzugsweise weist mindestens eine amphiphile kationische organische Verbindung der Allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) an der oder den Kopfgruppen mit zentralem Stickstoffatom jeweils mindestens eine Hydroxyl-, Ethyl-, Methyl-, Isopropyl-, Propyl- oder/und Benzyl-Gruppe unabhängig voneinander als R_2 oder/und R_3 auf, wobei gegebenfalls auch mindestens eine längere Alkyl-Kette oder/und mehrere Alkyl-Ketten auftreten können. Bei den kationischen organischen Verbindungen der Allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) und (VII) sowie bei deren Tautomeren weist R_1 – unabhängig voneinander, gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – gegebenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen auf. Bei den kationischen organischen Verbindungen der Allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) und (VII) sowie bei deren Tautomeren weist R_3 – unabhängig voneinander, gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – gegebenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen auf, wobei mindestens eine der Alkylgruppen gegebenenfalls unabhängig voneinander jeweils mindestens eine Methyl-Gruppe, Ethyl-Gruppe, Hydroxyl-Gruppe, Isopropyl-Gruppe, Propyl-Gruppe oder/und eine Benzyl-Gruppe sein kann. Vorzugsweise tritt in den Fällen bei Verbindungen der Allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) und (VII) sowie bei deren Tautomeren, in denen $(PO)_y$ enthalten ist, auch $(EO)_x$ auf, wobei es aber gegebenfalls auch bevorzugt ist, dass $(EO)_x$ allein ohne $(PO)_y$ enthalten ist.

- Besonders bevorzugt ist bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) und (VII) sowie bei deren Tautomeren, bei R_1 Alkylgruppen mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, diese aus 10 bis 14 Kohlenstoffatomen auszuwählen. Besonders bevorzugt ist bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) und (VII) sowie bei deren Tautomeren, x aus 1 bis 7 Einheiten auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, x aus 4 oder 5 Einheiten auszuwählen. Besonders bevorzugt ist bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) und (VII) sowie bei deren Tautomeren, y aus 1 bis 4 Einheiten auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, y aus 2 oder 3 Einheiten auszuwählen. Besonders bevorzugt ist bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) und (VII) sowie bei deren Tautomeren, bei R_3 Alkylgruppen mit 1 oder 6 Kohlenstoffatomen auszuwählen, letztere insbesondere als Benzyl-Gruppe.
- Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus kationischen Polymeren, kationischen Copolymeren, kationischen Blockcopolymeren und kationischen Pfropfcopolymeren, die mindestens eine kationische Gruppe der Allgemeinen Formel (VIII) enthalten:



wobei die Verbindung 1 bis 500.000 kationische Gruppen aufweist, die unabhängig voneinander die im Folgenden genannten chemischen Strukturen aufweisen,

wobei N^{\oplus} Stickstoff als quaternäre Ammonium-Gruppe darstellt

wobei mindestens eine quaternäre Ammonium-Gruppe mindestens eine Alkylgruppe R_1 aufweist, die unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Al-

kylgruppe A – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – mit einer Zahl von 1 bis 200 Kohlenstoffatomen aufweist oder/und eine Sauerstoff enthaltende Gruppe wie z.B. eine OH-Gruppe oder Sauerstoff als ein Brückenatom zu einer nächsten Gruppe wie z.B. einer Alkylgruppe B mit einer Zahl von 1 bis 200 Kohlenstoffatomen darstellt,

5 wobei die vorwiegende Zahl der quaternären Ammonium-Gruppen mindestens zwei Alkylgruppen R_1 aufweist, die unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe A – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – mit einer Zahl von 1 bis 200 Kohlenstoffatomen aufweist oder/und eine Sauerstoff enthaltende Gruppe wie z.B. eine OH-Gruppe oder Sauerstoff als ein Brücken-

10 atom zu einer nächsten Gruppe wie z.B. einer Alkylgruppe B mit einer Zahl von 1 bis 200 Kohlenstoffatomen darstellen,

wobei gegebenenfalls mindestens eine Alkylgruppe A oder/und mindestens eine Alkylgruppe B unabhängig voneinander eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen enthalten kann/können oder durch jene ersetzt sein kann/können,

15 wobei gegebenenfalls mindestens eine Alkylgruppe A oder/und mindestens eine Alkylgruppe B unabhängig voneinander eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Wasserstoff, Amino-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Ester-Gruppe, Ether-

20 Gruppe, Nitro-Gruppe, OH-Gruppe, $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „– CH_2 – CH_2 – O –“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) und $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „– $CHCH_3$ – CH_2 – O –“ mit $y = 1$ bis

25 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen der Alkylgruppe A oder/und der Alkylgruppe B sein kann/können oder/und durch diese ersetzt sein

30 kann/können,

wobei gegebenenfalls an mindestens einer Alkylgruppe R_1 unabhängig voneinander mindestens eine Polymerkette unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt mit einer Zahl der Polymereinheiten n aus 5 bis 1.000.000 Monomergrundbausteinen gebunden sein kann,

- 5 wobei die Polymereinheiten von mindestens einer kationischen Gruppe zumindest teilweise ausgewählt sind aus Polyamiden, Polycarbonaten, Polyestern, Polyethern, Polyaminen, Polyiminen, Polyolefinen, Polysacchariden, Polyurethanen, deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen, wobei gegebenenfalls als Monomergrundbaustein(e) unabhängig voneinander
- 10 mindestens ein ungeladenes Monomer oder/und mindestens eine entsprechende ungeladene Gruppe auftreten kann/können, wobei gegebenenfalls mindestens eine quaternäre Ammonium-Gruppe unabhängig voneinander mit dem Stickstoffatom in der Polymerkette oder/und mit dem Stickstoffatom an der Polymerkette vorkommen kann.

15

Bei den Verbindungen ausgewählt aus Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kann auch in mindestens einer Verbindung eine Kombination von kationischen Gruppen aus mindestens zwei verschiedenen kationischen Gruppen aus unterschiedlichen Allgemeinen Formeln VIII, IX

20 und X oder/und deren Tautomeren auftreten.

- Bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kann die kationische Gruppe, die in diesen Allgemeinen Formeln gezeigt wird, oder/und deren tautomere kationische Gruppe jeweils unabhängig voneinander mindestens einmal vorhanden sein, in manchen Ausführungsformen jedoch mit mindestens 2, vorzugsweise mit 3, 4, 5, 6, 7, 8 bis 20, 21 bis
- 25 30, 31 bis 40, 41 bis 50, 51 bis 60, 61 bis 100, 101 bis 200, 201 bis 500, 501 bis 1.000, 1.001 bis 2.000, 2.001 bis 5.000, 5.001 bis 10.000, 10.001 bis 50.000, 50.001 bis 100.000, 100.001 bis 200.000, 200.001 bis 500.000 kationischen Gruppen. In manchen Ausführungsvarianten liegt eine Mischung von
- 30 Verbindungen ausgewählt aus Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX

und X und deren Tautomeren vor, deren Zahl der kationischen Gruppen im Bereich von 30 bis 300.000 liegt, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 100.000, manchmal im Bereich von 100 bis 50.000, im Bereich von 800 bis 120.000 oder im Bereich von 2.000 bis 250.000. Häufig tritt eine Mischung dieser Verbindungen mit einer kleineren oder größeren Bandbreite der Zahl der kationischen Gruppen oder/und mit einer kleineren oder größeren Bandbreite der Zahl der Polymereinheiten n auf. Besonders bevorzugt ist hierbei, dass eine solche Verbindung eine Zahl der Polymereinheiten n aufweist, die um den Faktor 1 bis 1000 größer ist als die Zahl der kationischen Gruppen einschließlich deren gegebenenfalls enthaltenen tautomeren kationischen Gruppen, insbesondere um einen Faktor im Bereich von 1,5 bis 100, ganz besonders bevorzugt um einen Faktor im Bereich von 2 bis 30, vor allem um einen Faktor im Bereich von 3 bis 12 oder von 3,5 bis 8.

Bei den Verbindungen ausgewählt aus Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kommt vorzugsweise mindestens eine quaternäre Ammonium-Gruppe unabhängig voneinander mit dem Stickstoffatom in der Polymerkette oder/und mit dem Stickstoffatom an der Polymerkette vor, manchmal bei mindestens 25 % aller anwesenden derartigen Gruppen oder bei mindestens 75 % aller anwesenden derartigen Gruppen. Sie kommen ganz besonders bevorzugt vorwiegend, fast vollständig oder vollständig unabhängig voneinander mit dem Stickstoffatom in der Polymerkette oder/und mit dem Stickstoffatom an der Polymerkette vor.

Bei den Verbindungen ausgewählt aus Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren werden die Polymereinheiten von zumindest einer kationischen Gruppe besonders bevorzugt vorwiegend, fast vollständig oder vollständig ausgewählt aus Polyamiden, Polycarbonaten, Polyestern, Polyethern, Polyaminen, Polyiminen, Polyolefinen, Polysacchariden, Polyurethanen, deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen. In manchen Ausführungsvarianten sind die derartigen Verbindungen insbesondere so aus-

gewählt, dass die Polymereinheiten von mindestens 25 % aller kationischen Gruppen, von mehr als 50 % aller kationischen Gruppen, von mindestens 75 % aller kationischen Gruppen, von fast allen kationischen Gruppen oder von allen kationischen Gruppen jeweils unabhängig voneinander zu mindestens 25 %, vorwiegend ($\geq 50\%$), zu mindestens 75 %, fast vollständig oder vollständig ausgewählt sind aus Polyamiden, Polycarbonaten, Polyestern, Polyethern, Polyaminen, Polyiminen, Polyolefinen, Polysacchariden, Polyurethanen, deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen.

Bei den Verbindungen ausgewählt aus Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren treten als Monomergrundbaustein(e) besonders bevorzugt vorwiegend, fast vollständig oder vollständig unabhängig voneinander ungeladene Monomere oder/und entsprechende ungeladene Gruppen auf.

Bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kann/können als Derivate der Polymereinheiten der Polyolefine beispielsweise mindestens eine Verbindung der Polyethylene, Polypropylene, Polystyrole, Polyvinylalkohole, Polyvinylaminen, Polyvinylester wie z.B. Polyvinylacetate, Polyvinylether, Polyvinylketonen und deren Derivate, deren Mischungen und deren Kombinationen auftreten.

Bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kann/können als Derivate der Polymereinheiten der Polyamide beispielsweise mindestens eine Verbindung der Polyaminosäuren, der Polyamide und deren Derivate, deren Mischungen und deren Kombinationen auftreten, insbesondere ausgewählt aus Diaminocarbonsäuren, Diaminodicarbonsäuren und deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen.

Bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kann/können als Derivate der Polymereinheiten der Polyester beispielsweise mindestens eine Verbindung der Hydroxycarbonsäuren, Dihydroxy-

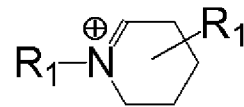
carbonsäuren, Polycarbonate und deren Derivate, deren Mischungen und deren Kombinationen auftreten, insbesondere ausgewählt aus Polyesterpolycarbonaten und deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen.

- 5 Bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kann/können als Derivate der Polymereinheiten der Polyether beispielsweise mindestens eine Verbindung der Polyether-Blockamide, Polyalkylenglykole, Polyamide, Polyetheretherketone, Polyetherimide, Polyethersulfone und deren Derivate, deren Mischungen und deren Kombinationen auftreten.
- 10 Bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kann/können als Derivate der Polymereinheiten der Polyamine, beispielsweise mindestens eine Verbindung der Alkyldiamine, Polyethylenimine, Vinylaminpolymere und deren Derivate, deren Mischungen und deren Kombinationen auftreten, insbesondere ausgewählt aus Diethylendiaminen, Dipropylen-
- 15 diaminen, Ethylendiaminen, Propylendiaminen, Triethylendiaminen, Tripropylen-diaminen, Polyethylendiaminen, Polypropylendiaminen, Vinylaminpolymeren und deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen.

- Bei den Verbindungen der Allgemeinen Formeln VIII, IX und X und deren Tautomeren kann/können als Derivate der Polymereinheiten der Polysaccharide beispielsweise mindestens eine Verbindung entsprechender Biopolymere wie solchen auf Basis von Cellulose, Glycogen, Stärke und deren Derivate, deren Modifizierungen, deren Mischungen und deren Kombinationen auftreten, insbesondere ausgewählt aus Polyglucosiden, Kondensationsprodukten von Fructose oder Glucose und deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen.
- 20
- 25

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus kationischen Polymeren, kationischen Copolymeren, kationischen Blockcopolymeren und kationischen Pfropfcopolymeren, die mindestens

eine kationische Gruppe der Allgemeinen Formel (IX) oder/und deren Tautomer(e) enthalten:



- wobei die Verbindung 1 bis 500.000 kationische Gruppen aufweist, die unabhängig voneinander die im Folgenden genannten chemischen Strukturen aufweisen,
- wobei N[⊕] Stickstoff darstellt,
- wobei an dem Ring der kationischen Gruppe unabhängig voneinander null, ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht oder neun R₁ gebunden sind,
- 10 wobei das am Stickstoff gebundene R₁ obligatorisch und das am Ring gebundene R₁ optional ist,
- wobei der Ring der kationischen Gruppe unabhängig voneinander eine, zwei oder drei Doppelbindungen aufweist,
- wobei gegebenenfalls im Ring der kationischen Gruppe unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,
- 15 wobei gegebenenfalls noch eine, zwei, drei oder vier gesättigte, ungesättigte oder/und aromatische zyklische Gruppen mit 5 oder 6 Ringatomen unabhängig voneinander an den ersten Ring der kationischen Gruppe ankondensiert sein kann/können,
- 20 wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein, zwei, drei oder vier R₁ gebunden sein kann/können,
- wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,
- 25

wobei gegebenenfalls R_1 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe A – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – mit einer Zahl von 1 bis 200 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen unabhängig voneinander enthalten kann oder durch jene

5 ersetzt sein kann, oder/und

eine Gruppe ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen, Nitro-Gruppen, Gruppen $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „– $CH_2 - CH_2 - O$ –“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander

10 insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und Gruppen $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „– $CHCH_3 - CH_2 - O$ –“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl-

15 oder Benzyl-Gruppe) unabhängig voneinander darstellen kann oder/und eine Sauerstoff enthaltende Gruppe, die Sauerstoff als ein

Brückenatom zu einer nächsten Alkylgruppe B – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – mit einer Zahl von 1 bis 200 Kohlenstoffatomen aufweist, die gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische

20 Gruppen unabhängig voneinander enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann, darstellen kann oder/und

gegebenenfalls eine Gruppe ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoff-

25 atomen jeweils mindestens einer der Alkylgruppen A oder/und B enthalten kann oder/und

wobei gegebenenfalls an mindestens einer der Gruppen R_1 unabhängig voneinander mindestens eine Polymerkette unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt mit einer Zahl der Polymereinheiten n aus 5 bis 1.000.000 Monomergrundbausteinen gebunden sein kann,

30

wobei die Polymereinheiten von mindestens einer kationischen Gruppe zumindest teilweise ausgewählt sind aus Polyamiden, Polycarbonaten, Polyestern, Polyethern, Polyaminen, Polyiminen, Polyolefinen, Polysacchariden, Polyurethanen, deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen,

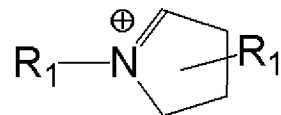
5 wobei gegebenenfalls als Monomergrundbaustein(e) unabhängig voneinander mindestens ein ungeladenes Monomer oder/und mindestens eine entsprechende ungeladene Gruppe auftreten kann/können,

wobei gegebenenfalls mindestens eine quaternäre Ammonium-Gruppe unabhängig voneinander mit dem Stickstoffatom in der Polymerkette oder/und mit

10 dem Stickstoffatom an der Polymerkette vorkommen kann.

Hierbei ist mindestens eine kationische organische Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus kationischen Polymeren, kationischen Copolymeren, kationischen Blockcopolymeren und kationischen Pfropfcopolymeren, die mindestens

15 eine kationische Gruppe der Allgemeinen Formel (X) oder/und deren Tautomer(e) enthalten:



wobei die Verbindung 1 bis 500.000 kationische Gruppen aufweist, die unabhängig voneinander die im Folgenden genannten chemischen Strukturen auf-

20 weisen,

wobei N[⊕] Stickstoff darstellt,

wobei an dem Ring der kationischen Gruppe unabhängig voneinander null, ein, zwei, drei, vier, fünf, sechs oder sieben R₁ gebunden sind,

wobei das am Stickstoff gebundene R₁ obligatorisch und das am Ring gebun-

25 dene R₁ optional ist,

wobei der Ring der kationischen Gruppe unabhängig voneinander eine oder zwei Doppelbindungen aufweist,

wobei gegebenenfalls im Ring der kationischen Gruppe unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und durch mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,

- 5 wobei gegebenenfalls noch eine, zwei oder drei gesättigte, ungesättigte oder/und aromatische zyklische Gruppen mit 5 oder 6 Ringatomen unabhängig voneinander an den ersten Ring der kationischen Gruppe ankondensiert sein kann/können,

- wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein, zwei, drei oder vier R_1 gebunden sein kann/können, wobei gegebenenfalls in diesem mindestens einen weiteren Ring unabhängig voneinander ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch mindestens ein Stickstoffatom, mindestens ein Schwefelatom oder/und mindestens ein Sauerstoff ersetzt sein kann/können,
- 10

- 15 wobei gegebenenfalls R_1 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe A – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – mit einer Zahl von 1 bis 200 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen unabhängig voneinander enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann, oder/und

- 20 eine Gruppe ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen, Nitro-Gruppen, Gruppen $(EO)_x$ (= Polyetherkette der Formel „– $CH_2 - CH_2 - O$ –“ mit $x = 1$ bis 50 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-,
- 25 Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) oder/und Gruppen $(PO)_y$ (= Polyetherkette der Formel „– $CHCH_3 - CH_2 - O$ –“ mit $y = 1$ bis 10 Einheiten mit oder ohne Endgruppenverschluss für jede Polyetherkette unabhängig voneinander insbesondere mit einer Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder Benzyl-Gruppe) unabhängig voneinander darstellen kann oder/und eine
- 30 Sauerstoff enthaltende Gruppe, die Sauerstoff als ein Brückenatom zu einer nächsten Alkylgruppe B – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt

- mit einer Zahl von 1 bis 200 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere aromatische oder/und phenolische Gruppen unabhängig voneinander enthalten kann oder durch jene ersetzt sein kann, darstellen kann oder/und gegebenenfalls eine Gruppe ausgewählt aus Amino-Gruppen, Carbonyl-Gruppen, Ester-Gruppen, Ether-Gruppen, OH-Gruppen und Nitro-Gruppen an mindestens einem der Kohlenstoffatome oder/und zwischen den Kohlenstoffatomen jeweils mindestens einer der Alkylgruppen A oder/und B enthalten kann oder/und
- wobei gegebenenfalls an mindestens einer Alkylgruppe R_1 unabhängig voneinander mindestens eine Polymerkette unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt mit einer Zahl der Polymereinheiten n aus 5 bis 1.000.000 Monomergrundbausteinen gebunden sein kann,
- wobei die Polymereinheiten von mindestens einer kationischen Gruppe zumindest teilweise ausgewählt sind aus Polyamiden, Polycarbonaten, Polyestern, Polyethern, Polyaminen, Polyiminen, Polyolefinen, Polysacchariden, Polyurethanen, deren Derivaten, deren Mischungen und deren Kombinationen,
- wobei gegebenenfalls als Monomergrundbaustein(e) unabhängig voneinander mindestens ein ungeladenes Monomer oder/und mindestens eine entsprechende ungeladene Gruppe auftreten kann/können,
- wobei gegebenenfalls mindestens eine quaternäre Ammonium-Gruppe unabhängig voneinander mit dem Stickstoffatom in der Polymerkette oder/und mit dem Stickstoffatom an der Polymerkette vorkommen kann.
- Vorzugsweise kann bei den kationischen Polymeren – dieser Begriff steht wie an anderen Stellen auch, bei denen nicht die weiteren polymeren Varianten aufgeführt sind, für eine Auswahl aus der Gruppe bestehend aus kationischen Polymeren, kationischen Copolymeren, kationischen Blockcopolymeren und kationischen Pfropfcopolymeren – die mindestens eine Alkylgruppe – gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt – jeweils unabhängig voneinander 3 bis 160 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 5 bis 120 Kohlenstoffatome, ganz

besonders bevorzugt 8 bis 90 Kohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugt ist, x aus 1 bis 7 Einheiten auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, x aus 4 oder 5 Einheiten auszuwählen. Besonders bevorzugt ist, y aus 1 bis 4 Einheiten auszuwählen; ganz besonders bevorzugt ist, y aus 2 oder 3 Einheiten auszuwählen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die Gegenionen zu den amphiphilen Verbindungen und zu den kationischen Polymeren Anionen vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend Ionen auf Basis von Alkylsulfat, Carbonat, Carboxylat, Halogenid, Nitrat, Phosphat, Phosphonat, Sulfat oder/und Sulfonat. Als Gegenionen können insbesondere auch Ionen auf Basis von Halogenid wie z.B. Bromid oder/und Chlorid oder/und Ionen auf Basis von Carboxylat insbesondere wie z.B. Acetat, Benzoat, Formiat, Glukonat, Heptonat, Lactat, Propionat, Fumarat, Maleinat, Malonat, Oxalat, Phthalat, Succinat, Tartrat, Terephthalat oder/und Citrat auftreten. Bei den kationischen Polymeren treten bevorzugt nur oder im Wesentlichen nur einwertige Ionen als Gegenionen auf.

Sowohl die kationischen organischen Verbindungen, als auch die anionischen organischen Verbindungen sind in der Regel polar und wasserlöslich. Wenn die kationischen organischen Verbindungen mit den insbesondere aus der Verschmutzung stammenden anionischen organischen Verbindungen in Kontakt treten, neutralisieren sich die Ionen. Hierbei gehen die Kationen wie insbesondere die Alkalien oder/und Erdalkalien, vor allem Ammonium-, Natrium- oder/und Kalium-Ionen sowie die Anionen wie insbesondere Chlorid-Ionen in die wässrige Lösung und können dort verbleiben. Aufgrund der Entnahme, Verluste wie z.B. durch Austrag oder/und Zirkulation der Badlösung ist die Wassermenge immer wieder zu ergänzen, so dass sich in vielen Fällen die Salze nicht zu stark anreichern.

Dagegen bilden die kationischen organischen Verbindungen und die anionischen organischen Verbindungen oft unter Salzbildung mit ionischer Wechselwirkung Reaktionsprodukte, die meistens sehr hydrophobe, wasserunlösliche Addukte sind. Daher sammeln sich diese Reaktionsprodukte in den Öl-haltigen Verschmutzungen oder/und in der Öl-haltigen Phase stärker an und können mit ihnen entfernt werden. Diese Reaktionsprodukte stören, weil sie sehr hydrophob sind und sich wie Öle störend verhalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es in vielen Ausführungsvarianten vorteilhaft, wenn ein Gehalt an kationischen organischen Verbindungen dem Bad, insbesondere bei diskontinuierlichem Betrieb, in einer Menge zugegeben wird, bei der das stöchiometrische Verhältnis von kationischen organischen Verbindungen zu anionischen organischen Verbindungen im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 gehalten wird. Insbesondere ist dieses Verhältnis im Bereich von 0,5 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,7 : 1 bis 1,2 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 : 1 bis 1 : 1.

Hierbei ist es, insbesondere bei diskontinuierlichem Betrieb, in vielen Ausführungsvarianten bevorzugt, nicht mehr als 1 g/L kationische organische Verbindungen zuzusetzen, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,1 g/L, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,01 g/L kationische organische Verbindungen.

Wenn die mindestens eine kationische organische Verbindung im Bad im Vergleich zu den anwesenden unreaktierten anionischen organischen Verbindungen im Unterschluß enthalten ist, dann ist das Bad meistens nur schwach oder sehr schwach demulgierend. Wenn die mindestens eine kationische organische Verbindung im Bad im Vergleich zu den anwesenden unreaktierten anionischen organischen Verbindungen im Überschuß enthalten ist, dann ist das Bad emulgierend und enthält kaum Öl(e) oder/und hiermit verbundene Verschmutzungen, aber die Reinigungsleistung hat üblicherweise bereits abgenommen. In einem mittleren Bereich dieses Verhältnisses aus kationischen organischen Verbindungen zu den anwesenden unreaktierten anionischen organischen Verbindungen

gen im Bad ist üblicherweise sowohl die demulgierende Wirkung des Bades, als auch seine Reinigungsleistung hoch und zugleich der Gehalt an Öl(en) oder/und hiermit verbundenen Verschmutzungen gering oder sehr gering. Daher empfiehlt es sich bei vielen Ausführungsvarianten, etwa im Grenzbereich des kationischen Verhaltens zum anionischen Verhalten zu arbeiten. Eine höhere Reinigungsleistung ist auch mit einem besseren Reinigungsergebnis verbunden.

In vielen Ausführungsvarianten ist es vorteilhaft, wenn das Reinigerbad zusätzlich mindestens ein Reinigergerüst, das heißt mindestens einen Builder, enthält oder/und dieser dem Bad zugesetzt wird. Das Reinigergerüst kann helfen, um ein Anrosten wie z.B. Flash Rusting auf Stahl oder Weißrostbildung auf Zinkoberflächen zu unterdrücken. Das Reinigergerüst kann vorzugsweise mindestens einen Builder auf Basis von Borat(en) wie z.B. Orthoborat(en) oder/und Tetraborat(en), von Silicat(en) wie z.B. Metasilicat(en), Orthosilicat(en) oder/und Polysilicat(en), Phosphat(en) wie z.B. Orthophosphat(en), Tripolyphosphat(en) oder/und Pyrophosphat(en), mindestens ein alkalisches Medium z.B. auf Basis von Kalilauge, Natronlauge, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder/und Kaliumhydrogencarbonat, mindestens ein Amin wie z.B. auf Basis von Monoalkylamin(en), Trialkylamin(en), Monoalkanolamin(en) oder/und Trialkanolamin(en) wie z.B. Monoethanolamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin oder/und mindestens einen Komplexbildner wie z.B. auf Basis von Carboxylat(en) wie z.B. Gluconat oder/und Heptonat, Natriumsalz der Nitrioltriessigsäure (NTA) oder/und von Phosphonat(en) wie z.B. HEDP enthalten. Der Gehalt an Buildern liegt insbesondere entweder bei 0 oder im Bereich von 0,1 bis 290 g/L oder von 0,2 bis 120 g/L, vorzugsweise bei 0 oder im Bereich von 0,5 oder von 1 bis 100 g/L oder von 1,5 bis 48 g/L, besonders bevorzugt bei 0 oder im Bereich von 3 bis 25 g/L. Meistens werden hierbei Gehalte an Buildern bei Spritzverfahren im Bereich von 1 bis 50 g/L eingesetzt, bei Tauchverfahren

im Bereich von 2 bis 100 g/L, üblicherweise unabhängig davon, ob es sich um kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahren handelt.

In vielen Ausführungsvarianten ist es vorteilhaft, wenn das Bad mindestens ein Additiv wie z.B. einen Korrosionsinhibitor enthält oder/und mindestens ein Additiv dem Bad gegebenenfalls auch erneut zugesetzt wird. Als Korrosionsinhibitor können beispielsweise solche auf Basis von Alkylamidocarbonsäure(n), Aminocarbonsäure(n), Alkylhexansäure(n) oder/und Borsäureester(n), insbesondere deren Aminsalz(e), im Bad enthalten sein oder/und dem Bad zugesetzt werden. Der Gehalt an Korrosionsinhibitor(en) liegt insbesondere bei 0 oder im Bereich von 0,01 bis 10 g/L, vorzugsweise bei 0 oder im Bereich von 0,1 bis 3 g/L, besonders bevorzugt bei 0 oder im Bereich von 0,3 bis 1 g/L. Darüber hinaus kann auch mindestens ein Additiv wie z.B. mindestens ein Biozid oder/und mindestens ein Entschäumer im Bad enthalten sein oder/und dem Bad zugesetzt werden, insbesondere jeweils im Bereich von 0,01 bis 0,5 g/L. Ferner kann das Bad auch mindestens einen Beizinhibitor enthalten oder/und dieser ihm zugesetzt werden. Beizinhibitoren helfen, den alkalischen Angriff des Reinigerbades insbesondere bei Oberflächen von Aluminium, Magnesium, Zink oder/und deren Legierungen zu verringern oder zu verhindern. Sie wirken oft recht selektiv je nach Art der zu schützenden metallischen Oberflächen, so dass diese teilweise in bestimmten Gemischen eingesetzt werden. Der Badgehalt der Beizinhibitoren liegt dabei vorzugsweise bei 0 oder im Bereich von 0,01 bis 10 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 8 g/L. Als Beizinhibitor(en) können unter anderem Borat(e), Silicat(e) oder/und Phosphonat(e) verwendet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die gegebenenfalls im Bad enthaltenen und üblicherweise nur aus Verschmutzungen stammenden anionischen organischen Verbindungen, insbesondere die anionischen Tenside, vorzugsweise durch eine chemische Reaktion mit mindestens einer kationischen organischen Verbindung oder/und mit mehrwertigen Kationen weniger wasserlöslich gemacht. Vorzugsweise sammeln sich die hierbei entstehenden unlösli-

chen Verbindungen an der Badoberfläche zumindest teilweise an, insbesondere in der Öl-haltigen Phase, und können dann bei Bedarf aus dem Bad entfernt werden. Diese Tenside stammen üblicherweise vor allem aus den Verschmutzungen. Die amphoteren Tenside und Phosphatester, die üblicherweise ebenfalls nur aus den Verschmutzungen stammen, reagieren jedoch in der Regel nicht in dieser Weise chemisch und bleiben in der Regel unverändert in der Badlösung gelöst enthalten. Alle diese Tenside werden dem Bad vorzugsweise nicht absichtlich zugegeben, da sie insbesondere beim Demulgieren und durch starke Schaumneigung stören können.

10 Meistens liegt der Gesamtgehalt aller Wirkstoffe im Bad ohne Verschmutzungen im Bereich von 0,5 bis 300 g/L oder von 1,2 bis 150 g/L, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 50 g/L oder 3 bis 30 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 20 g/L, von 5 bis 15 g/L oder von 5,5 bis 12 g/L. Er kann insbesondere für die Reinigung von Karosserien, Blechen oder/und Teilen vor der Phosphatierung bei Spritzverfahren insbesondere im Bereich von 4 bis 7 g/L, bei Tauchverfahren insbesondere im Bereich von 7 bis 30 g/L liegen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es insbesondere bei diskontinuierlichem Betrieb eines Reinigungsverfahrens in vielen Ausführungsvarianten bevorzugt, dass sich nicht mehr als 10 g/L anionische organische Verbindungen im Bad bis zur Badpflege ansammeln, und es ist besonders bevorzugt, nicht mehr als 5 g/L oder nicht mehr als 3,5 g/L, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2 g/L anionische organische Verbindungen im Bad zu haben.

Insbesondere bei diskontinuierlichen Reinigungsverfahren kann es vorteilhaft sein, den Gehalt an Öl(en) oder/und weiteren Verschmutzungen, also insbesondere an Öl(en) oder/und weiteren unpolaren organischen Verbindungen, im Bad zu bestimmen, bevor eine geeignete Menge an kationischen organischen Verbindungen und an weiteren Badkomponenten wie insbesondere an Buildern zur

Badpflege zugesetzt wird. In derartigen Anlagen, die z.B. über 3 Tage bis 8 Wochen gefahren worden sind und in denen die Reinigungsleistung nur noch gering oder sehr gering ist und in denen das Bad kaum noch oder nicht mehr demulgiert, sondern möglicherweise schon emulgiert, sind alle diese Verschmutzungen noch weitgehend in der Badlösung verteilt enthalten. Erst durch den Zusatz an kationischen organischen Verbindungen bildet sich über wenige Stunden bis über etwa 2 Tage eine häufig etwa 1 bis 15 cm dicke Schicht aus Öl(en) und unpolaren organischen Verbindungen an der Badoberfläche als Ölhaltige Phase aus, die dann auf einfache Weise z.B. mechanisch oder/und durch Anheben des Badspiegels und Abfließen-lassen entfernt werden kann. Die Menge der hierbei zuzusetzenden kationischen organischen Verbindungen kann entweder über eine Epton-Titration, chromatographisch oder einfach, genau und wirkungsvoll durch mehrfachen anteiligen Zusatz an kationischen organischen Verbindungen ermittelt werden, um bei letzterer Methode festzustellen, nach welcher Menge keine wesentlichen Mengen an Öl(en) und unpolaren organischen Verbindungen mehr abgeschieden werden und an die Badoberfläche aufschwimmen, also das Bad nicht mehr demulgiert.

Bei kontinuierlich arbeitenden Reinigungsbädern reicht dagegen üblicherweise, einmalig beim Einfahren der Anlage die regelmäßig bei der Dosierung erforderliche Menge an kationischen organischen Verbindungen zu bestimmen.

In manchen Ausführungsvarianten ist es bei kontinuierlichem Betrieb besonders bevorzugt, das Bad so einzustellen, dass keine oder nahezu keine unreaktierten kationischen organischen Verbindungen im Bad enthalten sind. Denn sowie anionische organische Verbindungen vom Bad aufgenommen werden, werden die im Bad befindlichen unreaktierten kationischen organischen Verbindungen mit den anionischen organischen Verbindungen reagieren. Die Begriffe „anionische organische Verbindungen“ und „kationische organische Verbindungen“ im Sinne dieser Anmeldung bedeuten die entsprechenden unreaktierten Verbindungen und nicht die daraus entstehenden Addukte.

In manchen Anlagen kann es genügen, eine Reinigungszone (Bad) oder nur einen Teil der verschiedenen Reinigungszonen (Reinigungsbäder) erfindungsgemäß zu fahren, insbesondere dann, wenn auf diese Weise die anderen Reinigungszonen nicht stärker mit Verschmutzungen belastet werden.

- 5 Die Badlösung kann hierbei auch in mindestens einer Reinigungszone beispielsweise durch Sprühen oder/und durch Sprühen und Bürsten aufgebracht werden. Im Tauchen kann das mindestens eine Substrat auch gegebenenfalls elektrolytisch behandelt werden, also durch elektrolytisches Reinigen. Insbesondere diese, aber auch weitere Verfahrensvarianten eignen sich auch für Bänder.
- 10 Der angewandte Druck liegt bei den Reinigungsverfahren vielfach im Wesentlichen bei Atmosphärendruck, wenn von Drucken bei Umwälzverfahren z.B. durch Injektionsflutverfahren (u.U. bis etwa 50 bar) abgesehen wird, während bei Spritzverfahren oft mit Spritzdrucken im Bereich von 0.1 bis 5 bar gearbeitet wird. Die Temperaturen liegen bei den Reinigungsverfahren – teilweise von der
- 15 chemischen Zusammensetzung abhängig – vorzugsweise im Bereich von 5 bis 99 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 95 °C, wobei Spritzverfahren oft im Bereich von 40 bis 70 °C und Tauchverfahren oft im Bereich von 40 bis 95 °C angewandt werden.

Die nichtionischen Tenside weisen typischerweise einen HLB-Wert im Bereich

20 von 5 bis 12, oft im Bereich von 6 bis 12 auf. Tenside wirken vorzugsweise bei HLB-Werten < 10, insbesondere bei solchen < 9 demulgierend.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Substrate in Form von Blechen, Coils (Bänder), Drähten, Teilen oder/und Verbundbauteilen gerei-

25 nigt. Generell weisen die Substrate, die erfindungsgemäß gereinigt werden, vorzugsweise metallische Oberflächen aus Eisen, Stahl, Edelstahl, verzinktem Stahl, metallisch beschichtetem Stahl, Aluminium, Magnesium, Titan oder/und deren Legierungen auf.

Überraschenderweise gelang es trotz jahrzehntelanger Erfahrung vieler Firmen auf dem Gebiet des Reinigens, ein neues grundlegendes Reinigungsverfahrensprinzip aufzufinden.

5 Überraschenderweise wurden Reinigungsverfahren und Reinigerzusammensetzungen aufgefunden, bei denen sogar bei einem sehr hohen Eintrag von Verschmutzungen eine demulgierende Fahrweise ohne Probleme und auf einfache Weise wieder eingestellt werden konnte.

10 Überraschenderweise wurden Reinigungsverfahren und Reinigerzusammensetzungen aufgefunden, die mit deutlich geringeren Gehalten an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen als bisher im Stand der Technik mit derartigen Verschmutzungen üblich oder möglich auf Dauer gefahren werden können und bei denen die anfängliche hohe Reinigungsleistung auf Dauer erhalten bleiben kann, während sie bei den Verfahren des Standes der Technik oft kontinuierlich abnimmt, wenn keine Membranfiltrationsverfahren eingesetzt werden: Denn bis
15 her ist es Stand der Technik, dass die derzeit zur Reinigung von unter anderem mit Öl(en) verschmutzten metallischen Oberflächen eingesetzten Reinigungsbäder einen Gehalt an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen bei Verschmutzung von mindestens 0,7 g/L und häufig im Bereich von 0,8 bis 1,2 g/L z.B. bei Automobilanlagen mit Badpflege und mindestens 1,5 g/l und häufig bis zu ca. 6 g/L an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen z.B. bei Auto-
20 mobilanlagen ohne Badpflege aufweisen, aber sogar Gehalte bis zu etwa 20 g/L z.B. bei Allgemeinindustrieanlagen ohne Badpflege aufweisen. Dagegen ist es bei den erfindungsgemäßen Verfahren ohne weiteres in vielen Ausführungsformen möglich, die Reinigungsbäder mit einem Gehalt an Öl(en) einschließlich
25 weiteren Verschmutzungen bei starker Verschmutzung im Bereich von 0,05 bis 1 g/L oder von 0,1 bis 2 g/L je nach Anlagentyp und Nutzung und häufig in der Größenordnung von etwa 0,5 g/L z.B. bei Automobilanlagen mit Badpflege oder in der Größenordnung von etwa 8 g/L an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen z.B. bei Allgemeinindustrieanlagen ohne Badpflege eingesetzt

- werden. Bei den erfindungsgemäßen Verfahren ist es häufig möglich, dass sie mit so geringen Tensid-Gehalten wie im Bereich von 0,1 bis 0,3 g/L oder von 0,1 bis 0,7 g/L verwendet werden. Bei den erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gehalt des Reinigerbades an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen oft im Bereich von 0,05 bis 1 g/L oder/und der Gehalt an Tensiden oft im Bereich von 0,05 bis 0,5 g/L gehalten werden, während bei typischen Reinigungsverfahren des Standes der Technik der Gehalt des Reinigerbades an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen oft im Bereich von 0,7 bis 6 g/L oder/und der Gehalt an Tensiden im Bereich von 0,3 bis 1,5 g/L liegt.
- 10 Daher ist es häufig möglich, das Bad in erfindungsgemäßen Verfahren mit deutlich geringerem Verbrauch an Tensiden und an anderen Badkomponenten als bisher möglich zu fahren, wobei sich auch eine Verlängerung der Badstandzeiten oft um ein Vielfaches oder sogar um mehrere Jahre ergeben kann. Hierbei wird oft auch der chemische Sauerstoffbedarf des Abwassers (CSB-Wert) aus den Spülzonen deutlich verringert, weshalb die Abwasserreinigung deutlich vereinfacht und kostengünstiger gestaltet werden kann. Hierbei wird auch oft der Eintrag an Ölen, Fetten, Seifen und weiteren verschmutzenden Substanzen in die Vorbehandlungszone wie z.B. in die Phosphatierungszone z.B. einer Automobilanlage deutlich verringert und dadurch die Qualität des Vorbehandlungsverfahrens und der Vorbehandlungsschicht deutlich verbessert und vergleichmäßig.

- Überraschenderweise wurden Reinigungsverfahren und Reinigerzusammensetzungen aufgefunden, bei denen im kontinuierlichen Betrieb auf den Einsatz von aufwendigen Membranfiltrationsverfahren zur Badpflege mit kostspieligen Ultrafiltrationsanlagen oder Mikrofiltrationsanlagen, die u.U. Investitionskosten von 1 bis 2 M€ erfordern, verzichtet werden kann. Hierbei kann gegebenenfalls auf den Einsatz von Ölabscheidern umgestiegen werden, wozu üblicherweise nur noch Investitionskosten in der Größenordnung von etwa 10 bis 80 T€ anfallen.

Durch den Ersatz bzw. die Aufgabe einer Membranfiltrationsanlage kann in erheblichem Ausmaß Personal eingespart werden.

Überraschenderweise wurden Reinigungsverfahren und Reinigerzusammensetzungen aufgefunden, die vergleichsweise einfach anzuwenden sind und deren Verbrauchskosten je nach den Ausgangsbedingungen durch den bisher nicht erforderlichen Zusatz von kationischen organischen Verbindungen geringfügig höher sind oder infolge sinkenden Verbrauchs an chemischen Stoffen aufgrund gesteigerter Reinigungsleistung Verbrauchskosten von etwa gleicher oder sogar geringerer Höhe als bisher erfordern. Dennoch können bei manchen größeren Anlagen unter Umständen jährliche Kosten in der Größenordnung von ca. 100 000 € eingespart werden.

Bei kontinuierlichen Anlagen mit Ölabscheidern wird bei Verwendung des Reinigungsverfahrens mit einer erfindungsgemässen Reinigerzusammensetzung oft auf Dauer ein niedriger Gehalt an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen ohne besondere Aufwendungen erzielt als bei Verfahren nach dem Stand der Technik, insbesondere, weil dieser Gehalt oft etwa um den Faktor 2 durch Verwendung des Zusatzes von kationischen organischen Verbindungen gesenkt werden kann.

Bei diskontinuierlichen Anlagen wird bei Verwendung des Reinigungsverfahrens mit einer erfindungsgemässen Reinigerzusammensetzung bei starker Verschmutzung oft nicht das Bad ausgetauscht (kein teurer Badverwurf), sondern die entsprechende Menge an kationischen organischen Verbindungen zu der mindestens ein erfindungsgemäßes nichtionisches Tensid haltigen wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung zugesetzt, so dass das Öl und andere Verschmutzungen demulgieren und als Öl-haltige Phase abgeschöpft wird. Die Qualität des so gewonnenen Öls ist oft so hoch, dass es vielfach sogar thermisch verwertet (verbrannt) werden kann, insbesondere, wenn der Wassergehalt etwa unter 20 Gew.-% statt wie sonst bei ca. 30 bis 50 Gew.-% liegt. Hier-

durch sind erhebliche Kosteneinsparungen und Vereinfachungen im Vergleich zu Reinigungsverfahren nach dem Stand der Technik möglich.

Die nach dem Verfahren mit der erfindungsgemäßen Reinigerzusammensetzungen gereinigten Substrate können zum Phosphatieren, insbesondere zum
5 Alkaliphosphatieren wie z.B. zum Eisenphosphatieren, zum Manganphosphatieren oder zum Zinkphosphatieren oder/und für das Beschichten mit mindestens einer Behandlungs- oder Vorbehandlungszusammensetzung auf Basis von Silan/Siloxan/Polysiloxan, Titan-/Zirkonium-Verbindung, Eisenoxid/Kobaltoxid, Chromat, Oxalat, Phosphonat/Phosphat oder/und organischem Poly-
10 mer/Copolymer oder/und für das Beschichten mit mindestens einer Zusammensetzung auf Basis von einer im wesentlichen organischen polymeren Zusammensetzung, mit einem Schweißprimer, mit einer galvanischen Beschichtung, mit einer Emaille-Beschichtung, mit einer Anodisierung, mit einer CVD-Beschichtung, mit einer PVD-Beschichtung oder/und mit einer temporären Korrosionsschutzbeschichtung verwendet werden.
15

Erfindungsgemäße Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Im Folgenden wird die Erfindung an ausgewählten Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne auf diese beschränkt zu sein.

In Vorversuchen im Labor wurden etliche verschiedenartige demulgierend wirkende Tenside, vorwiegend nichtionische Tenside auf der Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit einem Endgruppenverschluss je Alkylgruppe, auf ihre Reinigungsleistung, auf ihre demulgierende Wirkung und auf ihre Schaumbildungsneigung geprüft. Gleichzeitig wurden in diesen Vorversuchen im Labor verschiedene demulgierend wirkende kationische Tenside auf ihre demulgierende
20 Wirkung und auf die Schaumbildungsneigung geprüft. Alle hierbei geprüften demulgierend wirkenden nichtionischen Tenside auf der Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit einem Endgruppenverschluss je Alkylgruppe erwiesen sich
25 als von etwas mehr oder etwas weniger stark demulgierender Wirkung, zeigten

aber auch in der Reinigungsleistung und in der Schaumbildungsneigung geringe, aber deutliche Unterschiede von Molekül zu Molekül. Dennoch waren alle diese vorausgewählten und geprüften demulgierend wirkenden nichtionischen Tenside auf der Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit einem Endgruppen-
5 verschluss je Alkylgruppe gegenüber der Vielzahl weiterer möglicherweise einsetzbare Tenside besonders gut geeignet.

Danach wurde das am besten geeignete demulgierend wirkende nichtionische Tensid auf der Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit einem Endgruppen-
10 verschluss zusammen mit dem am besten geeigneten demulgierend wirkenden kationischen Tensid in einer industriellen Phosphatierungsanlage im kontinuierlichen Betrieb eingesetzt. Ersteres gehört zu den erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden nichtionischen Tensiden.

In dieser industriellen Phosphatierungsanlage mit anschließender Lackierung für großformatige Komponenten bestehen die Reinigungszone vor der Phosphatierung aus zwei Zonen: 1. alkalische Tauchentfettung und 2. alkalische Spritzent-
15 fettung. In beiden Entfettungsbädern wird im Wesentlichen die gleiche wässrige Reinigerzusammensetzung verwendet.

Vor der Umstellung auf ein optimiertes Verfahren mit einem erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden nichtionischen Tensid und mit einem erfindungsgemä-
20 ßen kationischen Tensid stellten sich in diesen Bädern bei kontinuierlichem Betrieb über drei bis sieben Wochen Gehalte an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen von mehr als 3 g/L pro Bad ein, insbesondere im Bad der Tauchentfettung, wobei diese Gehalte bis zu 10 g/L erreichen konnten. Über diese Zeit wurden die Bäder zwar mit Reinigergerüst und mit einem nichtioni-
25 schen demulgierend wirkenden Tensid und ohne Zusatz weiterer Tenside dosiert und nachdosiert, aber nicht vollständig erneuert. Aber es wurden auch andere Tenside durch die Abreinigung der zu reinigenden Bauteile eingetragen. Die Nachdosierung war wegen des Austrags an Reinigerkomponenten aus den Bädern erforderlich. Bei Ölgehalten in der Größenordnung von etwa 5 g/L an

Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen an nahm die Reinigerleistung allmählich ab und führte zu unzureichender Entfettung und ungleichmäßiger Ausbildung der nachfolgend aufgetragenen Phosphatschicht. Daher konnte die geforderte hohe Lackqualität nicht mehr mit der erforderlichen Sicherheit erreicht werden. Die Reinigungsbäder enthielten keine Zusätze an demulgierend wirkenden kationischen Tensiden, die absichtlich zugegeben worden waren und nicht gegebenenfalls aus der Verschmutzung der Bäder stammen.

Dann wurde dem Reinigungsbad, das auf einer Neutralreinigerformulierung basiert, unter anderem ein erfindungsgemäßes demulgierend wirkendes nichtionisches Tensid auf der Basis von ethoxylierten nicht-propoxylierten Alkylalkoholen mit einer Alkylgruppe mit durchschnittlich 9,5 bis 12,5 Kohlenstoffatomen, mit durchschnittlich 7,5 bis 14,5 EO-Gruppen und mit einem Endgruppenverschluss zugesetzt. Das verwendete erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tensid erwies sich als hervorragend geeignet bezüglich seiner starken Reinigungsleistung, seiner hohen demulgierenden Wirkung und seiner geringen Schaumbildungsneigung. Auch durch die Umstellung der Fahrweise der Reinigungszonen auf Badzusammensetzungen, die nach Auftreten eines Gehalts an Öl(en) einschließlich weiterer Verschmutzungen wie z.B. Fetten, weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen oder/und anionischen organischen Verbindungen im Bad im Bereich von 2,5 bis 4 g/L Öl(en) einschließlich der weiteren Verschmutzungen mit einem Zusatz an einem erfindungsgemäßen kationischen, demulgierend wirkenden Tensid als quaternäre Ammoniumverbindung nach der Allgemeinen Formel (I) mit einer Benzylgruppe konnte die jeweilige Badstandzeit je nach dem Fahrverhalten verdoppelt, teilweise sogar mindestens vervierfacht werden, bis das gesamte Bad ausgewechselt und dadurch erneuert wurde. Auch durch den Zusatz dieses demulgierend wirkenden kationischen Tensids hatte sich das Öl einschließlich der weiteren Verschmutzungen zum großen Teil auf der Badoberfläche als Öl-reiche Phase einschließlich Fetten und weiteren unpolaren organischen Verschmutzungen angereichert. Die Öl-reiche Phase enthielt nur noch 2 bis 30 Gew.-% wässrige Phase einschließ-

lich Builder und Tensiden sowie sogar 70 bis 98 Gew.-% im Wesentlichen aus Öl(en) und weiteren Bestandteilen der Öl-haltigen Phase. Die Öl-reiche Phase konnte dann z.B. nach einem Tag abgeschöpft werden. Das Bad hatte nach dem Abschöpfen der Öl-reichen Phase etwa noch 0,5 bis 1 g/L Öl(e) einschließlich der weiteren Verschmutzungen. Hierbei musste nach Abtrennen der Öl-reichen Phase erneut das in der Badzusammensetzung grundsätzlich enthaltene mindestens eine erfindungsgemäße demulgierend wirkende nichtionische Tensid nachdosiert werden, da diese Tenside mit der Öl-reichen Phase teilweise entfernt wurden. Dagegen wurde das demulgierend wirkende kationische Tensid nicht gleich nachdosiert, sondern erst dann, wenn sich die Gehalte an Öl(en) einschließlich weiteren Verschmutzungen im Bad wieder nach mehreren Wochen auf 2,5 bis 4 g/L eingestellt hatten. Dieses kationische Tensid war entsprechend den Bedingungen für die demulgierende Fahrweise speziell ausgewählt worden und war eine quaternäre Ammoniumverbindung der Allgemeinen Formel (I) mit einer Benzylgruppe.

Die Kombination der beiden erfindungsgemäßen demulgierend wirkenden Tenside hat sich hervorragend bewährt: Bei dieser Anlage mussten weder die Prozessparameter der Reinigungszonen, noch die Konzentrationen der im Wesentlichen auch bisher schon verwendeten Reinigungszusammensetzungen stärker geändert werden.

Hierbei wurde es auch möglich, das zweite Entfettungsbad erst nach einem längeren Nutzungszeitraum (z.B. nach 6 Monaten) zu erneuern als das erste Entfettungsbad (z.B. nach 4 Monaten), das die Verschmutzungen deutlich stärker abfängt als das zweite Entfettungsbad.

Durch die erfindungsgemäße Fahrweise musste die Tensid-Konzentration der Reinigungsbäder nicht mehr bei sehr hohen Gehalten an Öl(en) oder/und weiteren Verschmutzungen erhöht werden und der Chemikalienverbrauch sank dadurch ein wenig, aber vor allem durch die Erneuerung der Bäder in deutlich längeren Abständen. Seit der Umstellung der Fahrweise der Reinigungsbäder tra-

ten keine Beeinträchtigungen bei der Phosphatierung und Lackierung mehr auf, die auf die Reinigung zurückgeführt werden können. Die Entsorgungskosten der Reinigungsbäder sind drastisch gesunken, weil die Entsorgungszyklen deutlich verlängert wurden und weil keine stark belasteten Reinigungsbäder mehr ent-
5 sorgt werden mussten. Auch der Anteil der nach mindestens einer Lackierung erforderlichen Nacharbeit, z.B. durch Schleifen von Hand und vielfach danach auch durch erneutes Phosphatieren und Lackieren, ist dadurch wesentlich gesenkt worden, was ebenfalls hohe Prozesskosten einzusparen hilft.

Patentansprüche

1. Wässrige alkalische Reinigerzusammensetzung zur Reinigung von metallischen Oberflächen, die mindestens ein demulgierend wirkendes nichtionisches Tensid enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine demulgierend wirkende nichtionische Tensid auf der Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit ein oder zwei Alkylgruppen mit durchschnittlich jeweils 7,5 bis 16,5 Kohlenstoffatomen und mit durchschnittlich 5,5 bis 18,5 EO-Gruppen je Alkylgruppe sowie mit ein oder zwei Endgruppenverschlüssen ist, von denen mindestens ein Endgruppenverschluss eine Isopropyl-, Isobutyl-, Tertiärbutyl- oder/und Benzylgruppe ist, wobei das Tensid nicht propoxyliert ist.
5
2. Reinigerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid, mindestens ein amphiphiles Tensid, mindestens ein kationisches Tensid, mindestens ein kationisches Polymer, mindestens ein Reinigergerüst (Builder), mindestens einen Korrosionsinhibitor oder/und mindestens ein weiteres Additiv sowie gegebenenfalls entsprechende Gegenionen zu den amphiphilen Tensiden, kationischen Tensiden oder/und kationischen polymeren Verbindungen enthält.
15
3. Reinigerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich noch mindestens ein ethoxyliert-propoxyliertes nichtionisches Tensid mit einem Trübungspunkt unter 20 °C enthält.
20
4. Reinigerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine kationische Tensid eine quaternäre Ammoniumverbindung mit ein oder zwei aromatischen oder/und substituierten aromatischen Gruppen ist.
- 25 5. Reinigerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine kationische organische Verbindung ungefähr oder mindestens in einem solchen Gehalt in der Reinigerzusammensetzung vorliegt, wie zu ihrer weitgehenden oder vollständigen chemi-

schen Reaktion mit den in der Reinigerzusammensetzung vorhandenen unpolaren organischen Verbindungen oder/und anionischen organischen Verbindungen erforderlich ist.

5 6. Reinigerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte an dem mindestens einen demulgierend wirkenden Tensid auf Basis von ethoxylierten Alkylalkoholen mit Endgruppenverschluss und die Gehalte an der mindestens einen kationischen organischen Verbindung ungefähr oder mindestens so gewählt werden, dass die Reinigerzusammensetzung im schwach anionischen Bereich, schwach kationisch
10 oder ladungsneutral arbeitet.

7. Reinigerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an kationischen organischen Verbindungen im Bad – insbesondere bei diskontinuierlichem Betrieb – in einer Menge unmittelbar vor ihrer chemischen Reaktion enthält, bei der das stöchiometrische Verhältnis von kationischen organischen Verbindungen zu anionischen organischen Verbindungen im Bad im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1
15 gehalten wird.

8. Reinigerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt aller Wirkstoffe im Bad ohne
20 Verschmutzungen im Bereich von 0,5 bis 300 g/L liegt.

9. Verschmutztes, eine wässrige alkalische Reinigerzusammensetzung enthaltendes Bad, dadurch gekennzeichnet, dass sie das mindestens eine demulgierend wirkende nichtionische Tensid nach Anspruch 1 und eine Verschmutzung enthält.

25 10. Wässriges Konzentrat für eine wässrige alkalische Reinigerzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass es das mindestens eine demulgierend wirkende nichtionische Tensid nach Anspruch 1 in einer um den Faktor 5 bis

5000 höheren Konzentration als in der hieraus herstellbaren wässrigen alkalischen Reinigerzusammensetzung enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/063089

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/26034 A (HENKEL CORP [US]) 18 June 1998 (1998-06-18) page 7; claims -----	1-10
A	DE 32 47 431 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 28 June 1984 (1984-06-28) page 6; claims -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/063089

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
EP 0054895	A	30-06-1982	CA 1160534 A1	17-01-1984			
			DE 3048642 A1	15-07-1982			
			JP 1681706 C	31-07-1992			
			JP 3045120 B	10-07-1991			
			JP 58109598 A	29-06-1983			
			US 4443363 A	17-04-1984			
			<hr/>				
DE 2556527	A1	30-06-1977	NONE				
<hr/>							
DE 4014859	A	14-11-1991	AT 116681 T	15-01-1995			
			AU 7769091 A	27-11-1991			
			CA 2082517 A1	10-11-1991			
			DK 527824 T3	19-06-1995			
			WO 9117233 A1	14-11-1991			
			EP 0527824 A1	24-02-1993			
			ES 2066441 T3	01-03-1995			
			JP 5506689 T	30-09-1993			
			PT 97594 A	28-02-1992			
			US 5308401 A	03-05-1994			
			<hr/>				
			DE 3315951	A1	08-11-1984	BR 8402023 A	11-12-1984
						CA 1225409 A1	11-08-1987
DK 94584 A	03-11-1984						
EP 0124815 A2	14-11-1984						
ES 8504917 A1	16-07-1985						
JP 1863771 C	08-08-1994						
JP 5076519 B	22-10-1993						
JP 59207997 A	26-11-1984						
US 4548729 A	22-10-1985						
ZA 8403244 A	24-12-1984						
<hr/>							
WO 9826034	A	18-06-1998	AU 7400498 A	03-07-1998			
			CA 2273258 A1	18-06-1998			
			JP 10183388 A	14-07-1998			
<hr/>							
DE 3247431	A1	28-06-1984	EP 0116151 A1	22-08-1984			
			US 4609488 A	02-09-1986			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063089

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D1/72 C11D1/835 C23G1/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D C23G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 054 895 A (HOECHST AG [DE]) 30. Juni 1982 (1982-06-30) Ansprüche; Beispiele 7,8,10	1-10
X	DE 25 56 527 A1 (HOECHST AG) 30. Juni 1977 (1977-06-30) Seite 4 - Seite 5; Ansprüche; Beispiele	1-10
Y	DE 40 14 859 A (HENKEL KGAA [DE]) 14. November 1991 (1991-11-14) Seite 3; Ansprüche; Beispiele	1-10
Y	DE 33 15 951 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 8. November 1984 (1984-11-08) Seite 4; Ansprüche; Beispiel 8 Seite 6	1-10
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Januar 2009	30/01/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Pffannenstein, Heide

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063089

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98/26034 A (HENKEL CORP [US]) 18. Juni 1998 (1998-06-18) Seite 7; Ansprüche -----	1-10
A	DE 32 47 431 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 28. Juni 1984 (1984-06-28) Seite 6; Ansprüche -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/063089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung			
EP 0054895	A	30-06-1982	CA	1160534 A1	17-01-1984			
			DE	3048642 A1	15-07-1982			
			JP	1681706 C	31-07-1992			
			JP	3045120 B	10-07-1991			
			JP	58109598 A	29-06-1983			
			US	4443363 A	17-04-1984			

DE 2556527	A1	30-06-1977	KEINE					

DE 4014859	A	14-11-1991	AT	116681 T	15-01-1995			
			AU	7769091 A	27-11-1991			
			CA	2082517 A1	10-11-1991			
			DK	527824 T3	19-06-1995			
			WO	9117233 A1	14-11-1991			
			EP	0527824 A1	24-02-1993			
			ES	2066441 T3	01-03-1995			
			JP	5506689 T	30-09-1993			
			PT	97594 A	28-02-1992			
			US	5308401 A	03-05-1994			

			DE 3315951	A1	08-11-1984	BR	8402023 A	11-12-1984
CA	1225409 A1	11-08-1987						
DK	94584 A	03-11-1984						
EP	0124815 A2	14-11-1984						
ES	8504917 A1	16-07-1985						
JP	1863771 C	08-08-1994						
JP	5076519 B	22-10-1993						
JP	59207997 A	26-11-1984						
US	4548729 A	22-10-1985						
ZA	8403244 A	24-12-1984						

WO 9826034	A	18-06-1998	AU	7400498 A	03-07-1998			
			CA	2273258 A1	18-06-1998			
			JP	10183388 A	14-07-1998			

DE 3247431	A1	28-06-1984	EP	0116151 A1	22-08-1984			
			US	4609488 A	02-09-1986			
