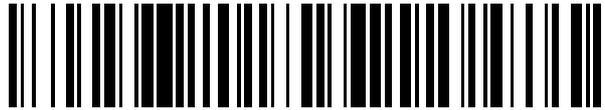


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 576**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/73** (2006.01)

**C23C 22/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2009 E 09781448 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2318566**

54 Título: **Pretratamiento sucesivo anticorrosivo de superficies metálicas en un proceso de múltiples etapas**

30 Prioridad:

**12.08.2008 DE 102008038653**

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

**02.07.2015**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**CZIKA, FRANZ-ADOLF;  
CORNEN, SOPHIE;  
KRÖMER, JENS;  
FRANK, MICHAEL;  
TEUBERT, NICOLE y  
BROUWER, JAN-WILLEM**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 539 576 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Pretratamiento sucesivo anticorrosivo de superficies metálicas en un proceso de múltiples etapas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la optimización del pretratamiento anticorrosivo de superficies metálicas así como para el uso respetuoso con los recursos de agua de lavado en un pretratamiento anticorrosivo de este tipo que comprende una etapa de tratamiento de conversión con una composición acuosa que contiene al menos 50 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua a un valor de pH de 3 a 5,5, en el que una proporción mínima de 10 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo está realizada inmediatamente antes del propio tratamiento de conversión y una parte de la composición acuosa de la etapa de tratamiento de conversión está contenida en la primera etapa de lavado posterior. El uso respetuoso con los recursos del agua de lavado se realiza de acuerdo con la invención por medio de una reconducción en cascada de agua de lavado desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado. Además, la presente invención comprende una pieza metálica que se ha tratado de acuerdo con un procedimiento de este tipo y su uso en un procedimiento para la aplicación de un sistema de múltiples capas, en particular de un sistema de barniz que contiene un aglutinante orgánico, en la fabricación industrial. Igualmente es adecuada una pieza metálica de este tipo para la fabricación de artículos de marca blanca, carcasas electrónicas, en el sector de la construcción y sector de arquitectura, así como para la fabricación de carrocerías en la fabricación de automóviles.

20 Los agentes anticorrosivos que representan una disolución acuosa ácida de compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua, en particular en forma de fluorocomplejos, se conocen desde hace tiempo. Éstos se usan cada vez más como sustituto para procedimientos de cromatización que se usan cada vez menos debido a las propiedades toxicológicas de compuestos de cromo. Por regla general, las disoluciones de este tipo de compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf contienen otros principios activos anticorrosivos que mejoran más la acción anticorrosiva y la adherencia del barniz.

25 En el campo de la fabricación de automóviles especialmente relevante para la presente invención se usan cada vez más distintos materiales metálicos y se ensamblan en estructuras de material compuesto. En la construcción de carrocerías se usan a este respecto ahora como antes predominantemente los más diversos aceros debido a sus propiedades específicas de material, sin embargo también cada vez más metales ligeros que son especialmente importantes para una considerable reducción de peso de toda la carrocería. Para considerar este desarrollo vale desarrollar procedimientos para la aplicación de estas disoluciones de pretratamiento libres de cromo especialmente para la protección de la carrocería o desarrollar más procedimientos existentes.

30 Una secuencia de procedimiento habitual en el pretratamiento anticorrosivo consiste en la limpieza y desengrasado de las superficies metálicas, a lo que siguen una o varias etapas de lavado con distinta calidad de agua antes de que se realice el propio tratamiento de conversión. A este están conectadas posteriormente a su vez una o varias etapas de lavado para la separación de partes constituyentes de la disolución de tratamiento de conversión adheridas a las piezas. Tras la última etapa de lavado que se alimenta básicamente con agua completamente desalinizada ( $\kappa < 5 \mu\text{Scm}^{-1}$ ), sigue el revestimiento con el sistema de aglutinante orgánico que representa normalmente un barnizado electroforético por inmersión.

35 En estos procedimientos ocupa un puesto destacado siempre un manejo respetuoso con los recursos tanto con la disolución de pretratamiento como también con el agua de lavado que se requiere para la separación de residuos solubles de la disolución de pretratamiento sobre la superficie tratada, con al mismo tiempo altos requerimientos de calidad en el pretratamiento anticorrosivo. La limpieza con agua de lavado de las piezas metálicas es esencial en particular para el posterior revestimiento con el sistema de aglutinante orgánico. Los sistemas de aglutinante orgánicos toleran únicamente bajas cantidades de iones extraños que se introducen mediante arrastre con la pieza en el baño de revestimiento. Por ejemplo se requiere para un rendimiento óptimo del primer revestimiento orgánico en la fabricación de automóviles que la conductividad no sobrepase en la última etapa de lavado antes del barnizado electroforético por inmersión un valor de  $30 \mu\text{Scm}^{-1}$ . Esto requiere la alimentación continua de agua completamente desalinizada en las etapas de lavado del pretratamiento, existiendo un interés económico y ecológico en minimizar esta alimentación y estructurando de manera controlada al mismo tiempo los riesgos unidos a ello para una capacidad de funcionamiento continua de la instalación y para una garantía de una alta calidad igualmente permanente del tratamiento de conversión anticorrosivo.

40 El experto conoce en el campo de la fosfatización anticorrosiva distintas estrategias para el tratamiento del agua de lavado que por un lado se refiere al ahorro de agua completamente desalinizada y por otro lado a la recuperación de desechos reciclables de las proporciones de la disolución de fosfatización arrastradas en las etapas de lavado.

45 La solicitud de patente alemana 198 54 431 describe un procedimiento para el ahorro de agua de lavado durante la fosfatización. A este respecto, el residuo del baño de fosfatización y/o el agua de lavado tras la fosfatización se somete a un procedimiento de procesamiento tal como por ejemplo una osmosis inversa, a un procedimiento de intercambio iónico, a una nanofiltración, a una electrodiálisis y/o a una precipitación de metales pesados y la fase

acuosa empobrecida según esto respectivamente en iones metálicos se usa como agua de lavado para el lavado de las piezas metálicas que van a fosfatizarse tras su limpieza.

5 La solicitud de patente alemana 102 36 293 se plantea el objetivo de reconducir a la disolución de fosfatización principios activos de la fosfatización que han accedido a la disolución de limpieza y/o a la primera agua de lavado. Mediante conducción adecuada del procedimiento debe permitirse de manera adicional preferentemente otro ahorro de agua de lavado, de modo que el procedimiento de fosfatización pueda hacerse funcionar casi libre de aguas residuales.

10 La recuperación de agua de lavado desionizada y de agua de lavado liberada de iones de metales pesados para sistemas de agua de lavado con reconducción en cascada de agua de lavado desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado se describe igualmente en la solicitud alemana 102 56 884. En la reconducción de agua de lavado se separan sin embargo los componentes activos de la disolución de fosfatización finalmente del agua de lavado y se reconducen al menos parcialmente de nuevo a la disolución de fosfatización.

15 El estado de la técnica contiene por tanto numerosas sugerencias para el ahorro de agua de lavado y para la reconducción de desechos reciclables del agua de lavado tras la fosfatización a la disolución de fosfatización. Mediante el arrastre general durante el funcionamiento práctico y en particular mediante el paso a modo de cascada de agua de lavado desde las etapas de lavado posteriores hacia las etapas de lavado situadas delante y hasta la disolución de limpieza llegan sin embargo principios activos de la disolución de tratamiento de conversión hasta la primera agua de lavado o hasta la disolución de limpieza.

20 Con respecto a la formación de capa de conversión no cristalina, por ejemplo en disoluciones de tratamiento libres de cromo que se basan en compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf, ni se han probado procedimientos de este tipo con reconducción en cascada de agua de lavado ni se han sometido a estudio con respecto a la influencia de componentes activos en el agua de lavado para determinar la calidad de la capa. Por la publicación científica de Stromberg *et. al* en *Electrochimica Acta* 52 (2006) 804-815 se sabe sin embargo que si bien los pesos de capa durante el tratamiento de superficies de acero galvanizadas con disoluciones acuosas ácidas de  $H_2ZrF_6$  aumentan con la duración del tratamiento, sin embargo al mismo tiempo se obtiene como resultado un grado óptimo de la duración del tratamiento para la protección contra la corrosión, conduciendo evidentemente una exposición adicional de la superficie metálica más allá del grado óptimo temporal a un sobredecapado de la superficie y con ello a una protección reducida contra la corrosión. Para un procedimiento de pretratamiento bien ajustado con composiciones acuosas que se basan en compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf parece desventajosa por tanto la presencia de componentes activos justamente de estas disoluciones de tratamiento de conversión en las etapas de lavado. Consecuentemente se propone en la solicitud alemana 10 2007 006 450 un procedimiento justamente para la separación de componentes activos del agua de lavado de un pretratamiento anticorrosivo, en el que se separan del agua de lavado fluorocomplejos solubles en agua de zirconio por medio de una precipitación con una disolución de lechada de cal y el agua de lavado así liberada de componentes activos se realimenta al sistema de agua de lavado.

40 Un procedimiento anticorrosivo de múltiples etapas se expone en el documento WO 2004/101850, en el que se da a conocer una fosfatización de cinc que contiene bajas cantidades de titanio o zirconio disuelto y un lavado posterior que se basa en hexafluorotitanatos y/o hexafluorozirconatos.

45 El objetivo de la presente invención consiste ahora en optimizar la acción anticorrosiva de un pretratamiento acuoso que contiene los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua a un valor de pH de 3 a 5,5 en un transcurso del procedimiento para el pretratamiento y establecer a este respecto un procedimiento lo más cuidadoso posible con los recursos.

50 Sorprendentemente se ha encontrado que en un procedimiento para el pretratamiento anticorrosivo de superficies metálicas que comprende una etapa de tratamiento de conversión (D) con una composición acuosa (1) que contiene en total al menos 50 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua a un valor de pH de 3 a 5,5 se obtiene una protección contra la corrosión optimizada cuando la superficie metálica recorre sucesivamente al menos las siguientes etapas de tratamiento:

- 55 (C) lavado previo con agua que contiene en total al menos 10 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua  
 (D) tratamiento de conversión con la composición acuosa (1)  
 (E) lavado posterior con agua que contiene una parte de la composición acuosa (1) de la etapa de tratamiento  
 60 (D)

conteniendo la composición acuosa (1) de la etapa de tratamiento de conversión (D) una proporción de flúor unida en forma de fluorocomplejos de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf o en exceso y no unida en forma de fluoruro libre y encontrándose el valor de pH en la etapa de lavado previo (C) en un intervalo de 5 a 7,0.

65

Además puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención en una secuencia de procedimiento preferente que garantice adicionalmente un uso minimizado de agua de lavado de manera que el agua de lavado se reconduzca en cascada desde la última etapa de lavado hacia la primera etapa de lavado, ajustándose un estado estacionario con respecto a la concentración de los componentes activos en las etapas de lavado posterior y previo debido al arrastre de partes de la composición acuosa (1) en las etapas de lavado posteriores con reconducción a modo de cascada simultánea de agua de lavado a las etapas de lavado previo. Una reconducción en cascada de este tipo ha de ajustarse de manera que en el estado estacionario en la etapa de lavado previo (C) se realiza la concentración de acuerdo con la invención de componentes activos de no menos de 10 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua. Por tanto, la presente invención comprende en una forma de realización preferente un procedimiento para el pretratamiento anticorrosivo de superficies metálicas en una secuencia de procedimiento que comprende una etapa de tratamiento de conversión (D) con una composición acuosa (1) que contiene en total al menos 50 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua a un valor de pH de 3 a 5,5, conteniendo la composición acuosa (1) de la etapa de tratamiento de conversión (D) una proporción de flúor unida en forma de fluorocomplejos de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf o en exceso y no unida en forma de fluoruro libre, caracterizado por que la superficie metálica recorre sucesivamente las siguientes etapas de tratamiento:

(A) eventualmente desengrasado y limpieza

(B) eventualmente lavado con agua para uso industrial que contiene eventualmente una parte de la composición acuosa de la etapa de desengrasado y limpieza (A)

(C) lavado previo con agua con un valor de pH de 5 a 7,0 que contiene en total al menos 10 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua y eventualmente una parte de la composición acuosa de la etapa de lavado (B)

(D) tratamiento de conversión con la composición acuosa (1) que contiene una parte de la composición acuosa de la etapa de lavado previo (C)

(E) primer lavado posterior con agua que contiene una parte de la composición acuosa de la etapa de tratamiento (D)

(F) eventualmente segundo lavado posterior con agua que contiene una parte de la composición acuosa de la etapa de lavado posterior (E),

alimentándose la última etapa de lavado con agua desionizada y realizándose una reconducción en cascada de medio acuoso desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado de manera que están contenidos en total al menos 10 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo (C), excluyéndose la etapa de tratamiento (D) de la reconducción en cascada y no alimentándose medio acuoso indirecta y directamente a la etapa de tratamiento (D) desde la última etapa de lavado.

Las superficies metálicas en el sentido de la presente invención son superficies de cinc, acero galvanizado y galvanizado en aleación, aluminio y sus aleaciones así acero o hierro. Para estas superficies metálicas o piezas metálicas que están ensambladas a partir de estos materiales, puede obtenerse una protección contra la corrosión eficaz con mínimo consumo de agua de lavado. En particular para superficies de acero y hierro se obtiene como resultado en la secuencia de procedimiento de acuerdo con la invención una protección contra la corrosión significativamente mejorada en comparación con un procedimiento sin reconducción en cascada del agua de lavado. En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren por tanto en particular aquellas superficies metálicas o piezas metálicas ensambladas que representan o presentan al menos parcialmente superficies de acero y/o hierro, de manera especialmente preferente aquellas que representan o presentan exclusivamente superficies de acero y/o hierro. La secuencia de procedimiento unida al procedimiento de acuerdo con la invención que consiste en que la pieza metálica que va a tratarse pase sucesivamente al menos las etapas de tratamiento (C), (D) y (E), condiciona que respectivamente una parte de la composición acuosa de la respectiva etapa de tratamiento se arrastre en la etapa de tratamiento respectivamente posterior. Este denominado arrastre ("*drag-over*") se basa en que la película de líquido adherida a la pieza metálica tratada accede a la etapa de tratamiento respectivamente posterior. Este traslado de medio adherido acuoso a la etapa de tratamiento respectivamente siguiente puede variar sin embargo dependiendo de la forma y el tipo de las piezas que van a tratarse. Así, las carrocerías de automóviles presentan adicionalmente geometrías complejas que arrastran tendencialmente más disolución de tratamiento que lo que es el caso mediante agua adherida pura. Generalmente, el experto que asesora una cadena de procedimiento de este tipo y controla los respectivos parámetros del baño, se refiere a piezas creadas de manera fuerte y frágil. Un valor típico del arrastre para el pretratamiento de carrocerías de automóviles se encuentra a aproximadamente 100 ml de medio acuoso por m<sup>2</sup> de la pieza tratada. La realización del procedimiento preferente de acuerdo con la invención con reconducción en cascada del agua de lavado se garantiza por tanto mediante un funcionamiento continuo del propio procedimiento, en el que las respectivas proporciones de la composición acuosa de la etapa de tratamiento previa se arrastran en la respectivamente siguiente. Lógicamente, los baños de las etapas de tratamiento de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse una vez, de modo que ya en la puesta en marcha de una cadena de procedimiento para el pretratamiento anticorrosivo y en el tratamiento de una primera serie de piezas metálicas, las condiciones técnicas se encuentran de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención. Igualmente puede aprovecharse el tratamiento de una primera serie de piezas metálicas en una secuencia de procedimiento y en caso de un procesamiento como en el procedimiento de acuerdo con la invención en primer lugar para arrastrar las respectivas composiciones acuosas de las etapas de

tratamiento con reconducción en cascada del agua de lavado hasta que todos los parámetros técnicos del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a las composiciones de las etapas de tratamiento se encuentren cumplidos. Una primera serie de este tipo de piezas pretratadas presentará una peor protección contra la corrosión, en particular en superficies de acero y/o hierro, en tanto que la composición requerida de la etapa de tratamiento (C) del procedimiento de acuerdo con la invención no se haya conseguido aún. Básicamente es ventajoso para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención ajustar previamente, ya antes del tratamiento de una primera serie de piezas, la concentración mínima de componentes activos en el lavado previo (C) en el funcionamiento en cascada sin arrastre mediante piezas metálicas tratadas por medio de una adición continua de una cantidad correspondiente de compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf o bien a la última etapa de lavado previo (C) y primera etapa de lavado posterior (E) o exclusivamente a la primera etapa de lavado posterior (E). En el funcionamiento de acuerdo con la invención puede controlarse entonces únicamente la proporción de los componentes activos en la etapa de lavado previo (C) y puede realizarse eventualmente mediante adaptación de la dosificación de una composición de manera correspondiente a la etapa de tratamiento de conversión (D) tal como se ha descrito anteriormente. Generalmente, debido al arrastre que se produce adicionalmente de la disolución de tratamiento de conversión se consigue sin embargo la concentración de acuerdo con la invención de los componentes activos en la etapa de lavado (C).

Por etapa de tratamiento ha de entenderse de acuerdo con la presente invención en el sentido más amplio una etapa de procedimiento para la aplicación de una composición acuosa sobre una pieza metálica para un fin técnico definido. Mientras que en la etapa de tratamiento (D) se realiza el tratamiento de conversión convencional que contiene como componentes activos compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf, entonces las etapas de tratamiento conectadas previamente sirven para el desengrasado y la limpieza de las piezas así como para la liberación de residuos de la etapa de limpieza y de un tratamiento que prepara el tratamiento de conversión (D) convencional en el lavado previo (C). Lo mismo se aplica para las etapas de tratamiento conectadas posteriormente al tratamiento de conversión convencional, que producen un tratamiento de repaso en el primer lavado posterior (E) y al mismo tiempo la liberación de la superficie metálica de residuos del tratamiento de conversión. En las respectivas etapas de tratamiento se prefiere a este respecto la aplicación en el procedimiento de inmersión o pulverización, pudiendo presentar cada etapa de tratamiento independientemente entre sí uno de estos dos tipos de aplicación. En particular se prefiere sin embargo un procedimiento de acuerdo con la invención, en el que la pieza metálica se lleve a contacto en todas las etapas de tratamiento en el procedimiento de inmersión con las respectivas composiciones acuosas.

La reconducción en cascada realizada en el procedimiento preferente de acuerdo con la invención de medio acuoso desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado incluye la descarga de una parte del medio acuoso desde la respectiva etapa de tratamiento hasta la etapa de tratamiento respectivamente conectada previamente de manera correspondiente a la secuencia de procedimiento, excluyéndose de la reconducción en cascada sin embargo la etapa de tratamiento (D) que contiene la composición (1) para un tratamiento de conversión convencional. La reconducción en cascada se refiere según esto de acuerdo con la invención únicamente a agua de lavado con distinta composición y función. Por tanto, en la etapa de tratamiento (D) no se alimenta agua de lavado de manera activa. Una descarga realizada eventualmente de la composición acuosa (1) desde la etapa de tratamiento (D) hasta la etapa de lavado previo (C) sirve únicamente para la adaptación y seguimiento de la concentración de acuerdo con la invención de los componentes activos en la etapa de lavado previo, en particular durante la puesta en marcha del procedimiento de acuerdo con la invención. La reconducción en cascada, a diferencia del arrastre inevitable ("*drag over*") de partes de líquido de acuerdo con la secuencia de procedimiento (A) a (F) es una medida técnica especial para la reconducción activa de volúmenes desde las etapas de lavado posterior hasta las etapas de lavado previo, o sea de manera opuesta a la secuencia de procedimiento de acuerdo con la invención. Para el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere una reconducción en cascada de este tipo de medio acuoso desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado, que se realiza continuamente y en particular con un flujo de volumen constante.

El agua de lavado reconducida por medio de la reconducción en cascada, que se acumula en la primera etapa de lavado, o bien puede emitirse preferentemente a su vez por medio del establecimiento de un rebosadero en el sistema de aguas residuales o puede procesarse desde el rebosadero por medio de ultrafiltración conectada previamente y posterior procedimiento de intercambio iónico y/u osmosis inversa y puede realimentarse a la última etapa de lavado, de modo que para este caso existe un circuito de agua de lavado cerrado.

Una ventaja del procedimiento preferente de acuerdo con la invención consiste por tanto en que debido a la reconducción en cascada de agua de lavado desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado debe descargarse menos agua residual de las etapas de tratamiento individuales para el tratamiento de superficies metálicas y de manera correspondiente debe alimentarse menos agua nueva. Esto cuida los recursos y aumenta la rentabilidad.

De acuerdo con la presente invención se muestra además sorprendentemente que un contenido en disolución de tratamiento de conversión, que se genera mediante arrastre y reconducción en cascada preferentemente en la primera etapa de lavado posterior (E) y la etapa de lavado previo (C), actúa ventajosamente sobre la formación del

revestimiento de conversión, de modo que tanto la acción anticorrosiva como la adherencia del barniz, en particular sobre superficies de acero y/o hierro, se mejoran claramente.

5 Para ello se prefiere que en el procedimiento de acuerdo con la invención estén contenidos en total al menos 20 ppm, preferentemente al menos 50 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo (C). Esto puede obtenerse, tal como se ha mencionado ya anteriormente, debido a que la reconducción en cascada de agua de lavado con arrastre al mismo tiempo existente de partes de la disolución de tratamiento de conversión en las etapas de lavado posterior está ajustada de manera correspondiente. Si el contenido en elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua se encuentra en total por debajo de 10 ppm, no puede detectarse ninguna mejora de las propiedades de corrosión de las piezas metálicas tratadas y únicamente ha de registrarse el ahorro de cantidades considerables de agua de lavado. Por encima de un contenido de en total 20 ppm con respecto a los elementos mencionados anteriormente y en particular por encima de en total 50 ppm está mejorada considerablemente la acción anticorrosiva que se obtiene en el procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con una secuencia de procedimiento que lleva a cabo únicamente la reconducción en cascada hasta la primera etapa de lavado posterior (E).

20 A su vez se prefiere que la proporción de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo (C) no ascienda a más del 20 %, preferentemente no más del 10 % con respecto a la proporción del respectivo elemento en la etapa de tratamiento de conversión (D), dado que en caso contrario se eleva la tendencia a la formación de lodo en la etapa de lavado (C) que debe contrarrestarse con otras medidas técnicas, justificándose éstas mediante ninguna mejora clara en la protección contra la corrosión y en la adherencia del barniz de las piezas metálicas tratadas en el procedimiento de acuerdo con la invención.

25 El contenido en componentes activos que está constituido por las partes constituyentes de la composición acuosa (1) de la etapa de tratamiento (D) en la primera etapa de lavado posterior (E) es en el procedimiento de acuerdo con la invención, debido al arrastre continuo de disolución de tratamiento de conversión por medio de las piezas metálicas tratadas y a la reconducción en cascada al mismo tiempo existente de agua de lavado desde esta etapa de lavado posterior (E), al menos de igual magnitud que el contenido en estos componentes activos en la última etapa de lavado previo (C). Debido a los valores de pH tendencialmente más altos en la última etapa de lavado previo (C), la proporción de compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf se encuentra sin embargo en la mayoría de los casos aproximadamente más bajo que en la primera etapa de lavado posterior (E). Los valores de pH en la última etapa de lavado previo (C) tendencialmente más altos en comparación con la primera etapa de lavado posterior se basan en el arrastre de partes constituyentes de la etapa de limpieza y desengrasado que está constituida preferentemente por un sistema de agente de limpieza alcalino. A la inversa se arrastran en la primera etapa de lavado posterior (E) preferentemente partes constituyentes de la composición acuosa ácida (1).

40 La composición acuosa de la etapa de tratamiento de conversión (D) contiene para una conversión protectora contra la corrosión más rápida y más eficaz de la superficie metálica preferentemente en total más de 100 ppm, de manera especialmente preferente en total más de 400 ppm, sin embargo preferentemente en total no más de 1500 ppm, de manera especialmente preferente en total no más de 1000 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua.

45 La formación de lodo, que debido al agua de lavado reconducida se origina conjuntamente también mediante cantidades considerables de iones hierro y eventualmente también iones cinc y aluminio, que acceden a su vez por medio del ataque decapante sobre la pieza metálica durante el tratamiento de conversión a la etapa de tratamiento (D) y desde allí se arrastran en las etapas de lavado posterior, puede suprimirse en una forma de realización preferente también en gran parte. Para ello se prefiere realizar la reconducción en cascada de medio acuoso desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado de manera que al menos una parte del medio que contiene los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua y que va a reconducirse de la etapa de lavado posterior (E) no se realimenta directamente a la etapa de lavado previo (C) y esta parte del medio que va a reconducirse

- a) se ajusta a un valor de pH superior a 5,0, preferentemente superior a 5,5,
- b) se separa un precipitado que se forma del agua de lavado y
- 55 c) eventualmente el agua de lavado liberada en la etapa b) del precipitado se somete o bien a un procedimiento de intercambio iónico o a una osmosis inversa,

60 y se realimenta el agua de lavado tratada de esta manera como parte del medio que va a reconducirse igualmente a la etapa de lavado previo (C).

La separación de hidróxidos metálicos insolubles del medio que va a reconducirse de las etapas de lavado posterior permite de esta manera un ajuste preciso de la proporción de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo (C).

65 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan en la etapa de tratamiento de conversión (D) composiciones acuosas (1) con una proporción de flúor unida en forma de fluorocomplejos de los elementos B, Si,

Ti, Zr y/o Hf o en exceso y no unida en forma de fluoruro libre. Una proporción de flúor en exceso y no unida en forma de fluoruro libre significa que están contenidos más iones fluoruros en las disoluciones que los que se requieren para la complejación de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf. Mediante el uso de compuestos solubles en agua que contienen flúor de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf se ejerce un ataque decapante reforzado sobre la pieza metálica que tiene como consecuencia una conversión más rápida y más completa de la superficie metálica.

Dado que las composiciones acuosas que contienen flúor se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención, están definidos determinados intervalos de pH para las composiciones acuosas de la etapa de lavado previo y de la primera etapa de lavado posterior, para los cuales se proporciona una estabilidad suficiente de la respectiva composición de la etapa de lavado que contiene los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua y un tratamiento anticorrosivo óptimo de las piezas metálicas. Así se ajusta en la etapa de lavado previo (C) un intervalo de pH de 5,0 a 7,0, preferentemente de 5,8 a 6,2, mientras éste en la etapa de lavado posterior (E) se encuentra preferentemente en el intervalo de 4,0 y 5,5 y en particular en el intervalo de 4,8 y 5,2. Las alcalinidades más altas en las etapas de lavado originan o bien la precipitación de hidróxidos de los metales pesados, que se arrastran durante el tratamiento de la pieza metálica de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención en las etapas de lavado, por ejemplo hierro, o conducen a que los componentes activos en forma de los compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf se precipiten de manera conjunta parcial o completamente y con ello ya no se encuentren a disposición en el procedimiento de acuerdo con la invención.

En otra forma de realización preferente del procedimiento, para la separación selectiva de iones hierro del agua de lavado que contiene flúor que va a reconducirse, se realiza la reconducción en cascada de medio acuoso desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado de manera que al menos una parte del medio que contiene los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua y que va a reconducirse de la etapa de lavado posterior (E) no se realimenta directamente a la etapa de lavado previo (C) y esta parte del medio que va a reconducirse

- a) se ajusta con una disolución alcalina, que no contiene iones calcio, a un valor de pH superior a 5,0, preferentemente superior a 5,5,
- b) se separa un precipitado que se forma del agua de lavado

y se realimenta el agua de lavado tratada de esta manera como parte del medio que va a reconducirse a continuación igualmente a la etapa de lavado previo (C). Esta parte del medio que va a reconducirse ya no contiene sin embargo iones hierro, de modo que se suprime en gran parte la formación de lodo en la etapa de lavado previo (C). La proporción de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua, que representan fluoro-complejos, permanece en el medio acuoso de este tratamiento alcalino sin embargo en gran parte de manera no influenciada. Sin embargo ha de tenerse en cuenta que la alcalinidad de la parte del medio acuoso que va a reconducirse preferentemente no conduce a que se abandone el intervalo de pH óptimo para la etapa de lavado (C). Preferentemente se realiza el ajuste del valor de pH en la etapa a) de la separación selectiva de iones hierro del agua de lavado que contiene flúor que va a reconducirse a valores no superiores a 8,0, preferentemente no superiores a 7,0 y de manera especialmente preferente no superiores a 6,0.

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención con reconducción en cascada de agua de lavado se realiza la precipitación completa de los metales pesados y de los componentes activos de una parte del agua de lavado que va a reconducirse a la etapa de lavado previo (C), que mediante arrastre de la etapa de tratamiento de conversión (D) contiene una proporción de flúor unida en forma de fluorocomplejos de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf o en exceso y no unida en forma de fluoruro libre, con ayuda de una disolución acuosa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Para ello se mezcla una parte del medio que va a reconducirse de la etapa de lavado posterior (E), que no se realimenta directamente a la etapa de lavado previo (C),

- a) con una cantidad de una disolución acuosa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que no contiene más del 0,1 % en peso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  no disuelto tal que el valor de pH del agua de lavado aumenta hasta un valor en el intervalo de más de 5,0, preferentemente más de 5,5 y de no más de 7,0,
- b) se separa un precipitado que se forma del agua de lavado

y el agua de lavado tratada de esta manera como parte del medio que va a reconducirse se realimenta a continuación igualmente a la etapa de lavado previo (C).

Un valor de pH de aproximadamente 9 a aproximadamente 11, tal como es habitual éste en una precipitación clásica con lechada de cal según el estado de la técnica, se evita por tanto en este procedimiento de acuerdo con la invención. Se ha mostrado que a pesar de este bajo valor de pH en el intervalo de 5,0 a 7,0 y de la cantidad de hidróxido de calcio añadida correspondientemente baja precipitan en gran parte metales pesados, tales como iones hierro, y los componentes activos en el agua de lavado que comprende fluorocomplejos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf, preferentemente de los elementos Ti y/o Zr y en particular Zr en un precipitado que se forma. La separación del lodo precipitado del agua de lavado es posible con técnicas convencionales tales como filtración o centrifugación y procedimientos de sedimentación. Por ejemplo pueden usarse para ello filtros de bolsa o filtro de gravilla. El agua de lavado liberada de esta manera de compuestos de metales pesados solubles y de los

componentes activos puede someterse ahora eventualmente a un procedimiento en sí conocido que proporciona en gran parte agua con bajo contenido en sal o desalinizada. Esto puede ser un procedimiento de intercambio de iones o una osmosis inversa, que se conocen como tal en el estado de la técnica para la desalinización del agua.

5 Preferentemente, la parte del agua de lavado que va a reconducirse de la etapa de lavado posterior (E), que no se realimenta directamente a la etapa de lavado previo (C), se mezcla para la precipitación completa de los metales pesados y de los componentes activos en la etapa a) con una cantidad de disolución acuosa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tal que la modificación de la conductividad eléctrica de la parte del agua de lavado que va a reconducirse no ascienda a más de 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , preferentemente no más de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Si este es el caso, entonces puede prescindirse  
10 eventualmente de una amplia desalinización del agua de lavado o pueden usarse los procedimientos de desalinización convencionales de manera económica.

Igualmente se prefiere que la disolución acuosa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  contenga del 0,001 % al 0,14 % en peso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para la precipitación completa de los metales pesados y de los componentes activos en la etapa a). Este intervalo de concentración es especialmente favorable para mantener, con dosificación automática con pH controlado, los valores límite pretendidos de acuerdo con la invención del valor de pH y de la conductividad eléctrica en aquella parte del agua de lavado que va a reconducirse de la etapa de lavado posterior (E) que no se realimenta directamente a la etapa de lavado previo (C).  
15

20 La separación completa de hidróxidos de metales pesados insolubles y componentes activos de una parte del agua de lavado que va a reconducirse de las etapas de lavado posterior permite, mediante una determinación de las respectivas proporciones del agua de lavado que va a reconducirse que se realimentan directa o indirectamente a la etapa de lavado previo (C), un ajuste preciso de la proporción de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo (C) a los valores máximos preferentes de no más del 20 %  
25 %, en particular no más del 10 % con respecto a la proporción del respectivo elemento en la etapa de tratamiento de conversión (D).

Ejemplos de realización:

30 Para la demostración del procedimiento de acuerdo con la invención para el pretratamiento de superficies metálicas y del aumento unido a ello de la protección contra la corrosión, así como de la mejora de la adherencia del barniz se trataron chapas de acero a escala de laboratorio en dos cadenas de procedimiento P1 y P2 con distinta composición de las etapas de tratamiento individuales, haciéndose funcionar las cadenas de procedimiento no en cascada y limitándose el arrastre de disolución de tratamiento de conversión de la etapa (D) (tabla 1). Tras realizar el pretratamiento se dotaron las chapas de un barniz electroforético por inmersión y se sometieron a estudio con respecto a la corrosión y a la adherencia del barniz.  
35

La cadena de procedimiento P1 simula a este respecto un estado estacionario del procedimiento de acuerdo con la invención con reconducción en cascada del agua de lavado. En comparación con esto, la cadena de procedimiento P2 simula un estado estacionario de una primera etapa de lavado posterior (E) accionada en el rebosadero sin reconducción en cascada en las etapas de lavado previo, en el que justamente se separan tantos componentes activos en el rebosadero por intervalo de tiempo como se introducen por intervalo de tiempo mediante arrastre, siendo despreciable la proporción de compuestos solubles en agua de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en la etapa de lavado posterior (E).  
40  
45

De la tabla 2 se deduce ahora que con reconducción en cascada de agua de lavado que contiene componentes activos del tratamiento de conversión no se obtiene como resultado un empeoramiento de la protección contra la corrosión y de la adherencia del barniz en el procedimiento de acuerdo con la invención (B1-B4). Sin embargo se esperaba un empeoramiento de este tipo, dado que el mero alargamiento de la duración de tratamiento optimizada con una disolución de conversión conduce a que si bien se obtienen como resultado pesos de capa más altos con respecto a los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf, sin embargo las piezas metálicas presentan habitualmente defectos de capa debido a un sobredecapado en la disolución de tratamiento de conversión, que reducen a su vez la estabilidad contra la corrosión. Lo mismo podría esperarse para el procedimiento de acuerdo con la invención, dado que tanto en la etapa de lavado previo (C) como en la etapa de lavado posterior (E) están contenidas cantidades considerables de componentes activos, por ejemplo de aproximadamente 75 ppm de Zr en forma de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  (véase la tabla 1, P1).  
50  
55

Tabla 1  
Resultados del ensayo de clima alternante según VDA 621-415 sobre chapas de acero y de acero galvanizado

Etapa	Composición de la etapa de tratamiento	
	P1	P2
A	Desengrasado alcalino: Ridoline 1574 (3 %) y Ridosol 1270 (0,3 %) en agua para uso industrial a pH = 10,5 - 11 durante 300 segundos y T = 55 °C - 60 °C	

Tabla 1  
Resultados del ensayo de clima alternante según VDA 621-415 sobre chapas de acero y de acero galvanizado

Etapa	Composición de la etapa de tratamiento	
	P1	P2
B	Lavado con agua para uso industrial a T = 20 °C durante 90 segundos conductividad específica 500 - 900 $\mu\text{Scm}^{-1}$	
C	Agua completamente desalinizada con contenido al 10 % del baño de la etapa D a pH = 6 durante 90 segundos	Agua completamente desalinizada durante 90 segundos conductividad específica < 100 $\mu\text{Scm}^{-1}$
D	750 ppm de Zr como $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ 20 ppm de Cu como $\text{CuNO}_3$ 25 ppm de Si como $\text{SiO}_2$ pH = 4 durante 90 segundos	
E*	Agua completamente desalinizada con contenido al 10 % del baño de la etapa D a pH = 5 durante 90 segundos	Agua completamente desalinizada durante 90 segundos conductividad específica < 200 $\mu\text{Scm}^{-1}$
F	Agua completamente desalinizada durante 90 segundos conductividad específica < 50 $\mu\text{Scm}^{-1}$	
G	Barnizado electroforético por inmersión: Cathoguard® 500 (empresa BASF), espesor de capa de barniz 18 mm - 22 mm	

\* a todas las 25 chapas (superficie metálica tratada de aproximadamente 1 m<sup>2</sup>) se les aplicó de nuevo la etapa de tratamiento (E).

Sorprendentemente se muestra además que tanto la protección contra la corrosión como también la adherencia del barniz en un procedimiento de acuerdo con la invención se mejora claramente de manera especial en superficies de acero y aluminio en comparación con un procedimiento sin componentes activos en el lavado previo y lavado posterior (tablas 2 y 3).

5

Tabla 2  
Resultados del ensayo de clima alternante según VDA 621-415 en chapas de acero y de acero galvanizado

N.º	Sustrato	Corrosión * U/2 en mm	Desengrasado * U/2 en mm	Valor K de desprendimiento de piedras # [0-5]
V1	CRS	2,8	2,9	5
B1	CRS	1,0	1,0	2,5
V2	EG	3,2	3,2	3,5
B2	EG	3,1	3,1	4
V3	HDG	3,7	3,7	4,5
B3	HDG	4,0	4,0	4,5

Herramienta de rayado: Clemens; evaluación del ensayo VDA tras 70 días

\* según la norma DIN EN ISO 4628-8

# según la norma DIN EN ISO 20567-1

La optimización especialmente marcada de los resultados de protección contra la corrosión en acero con un alto ahorro de agua al mismo tiempo existente en el procedimiento de acuerdo con la invención con reconducción en cascada muestra en medida especial las ventajas del procedimiento en el que se basa la invención.

10

Tabla 3  
Resultados de la corrosión filiforme según la norma DIN EN 3665 en chapas de aluminio (valores medios de 5 mediciones individuales)

N.º	Sustrato	Fibra más larga + [mm]	Infiltración ++ [mm]
V4	Al 6016 GB	6,2	1,4
B4	Al 6016 GB	4,0	1,0

herramienta de rayado: Sikkens; evaluación según Daimler Chrysler PAPP PWT 3002

+ en cada caso 5 mm de los extremos de trazas de rayado no se consideraron;

++ tras 42 días

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el pretratamiento anticorrosivo de superficies metálicas en una secuencia de procedimiento que comprende una etapa de tratamiento de conversión (D) con una composición acuosa (1) que contiene en total al menos 50 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua a un valor de pH de 3 a 5,5, recorriendo la superficie metálica sucesivamente al menos las siguientes etapas de tratamiento:
- (C) lavado previo con agua que contiene en total al menos 10 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua
- (D) tratamiento de conversión con la composición acuosa (1)
- (E) lavado posterior con agua que contiene una parte de la composición acuosa (1) de la etapa de tratamiento (D),
- caracterizado por que la composición acuosa (1) de la etapa de tratamiento de conversión (D) contiene una proporción de flúor unida en forma de fluorocomplejos de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf o en exceso y no unida en forma de fluoruro libre y el valor de pH en la etapa de lavado previo (C) se encuentra en un intervalo de 5 a 7,0.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que están contenidos en total al menos 20 ppm, preferentemente en total al menos 50 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo (C).
3. Procedimiento de acuerdo con una o las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo (C) no asciende a más del 20 %, preferentemente no más del 10 % con respecto a la proporción del respectivo elemento en la etapa de tratamiento de conversión (D).
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el valor de pH en la etapa de lavado previo (C) se encuentra en un intervalo de 5,8 a 6,2.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el valor de pH en la etapa de lavado posterior (E) se encuentra en un intervalo de 4,0 a 5,5, preferentemente de 4,8 a 5,2.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la superficie metálica recorre sucesivamente las siguientes etapas de tratamiento:
- (A) eventualmente desengrasado y limpieza
- (B) eventualmente lavado con agua para uso industrial que contiene eventualmente una parte de la composición acuosa de la etapa de desengrasado y limpieza (A)
- (C) lavado previo con agua que contiene en total al menos 10 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua y eventualmente una parte de la composición acuosa de la etapa de lavado (B)
- (D) tratamiento de conversión con la composición acuosa (1) que contiene una parte de la composición acuosa de la etapa de lavado previo (C)
- (E) primer lavado posterior con agua que contiene una parte de la composición acuosa de la etapa de tratamiento (D)
- (F) eventualmente segundo lavado posterior con agua que contiene una parte de la composición acuosa de la etapa de lavado posterior (E),
- en el que la última etapa de lavado se alimenta con agua desionizada y se realiza una reconducción en cascada de medio acuoso desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado de manera que están contenidos en total al menos 10 ppm de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua en la etapa de lavado previo (C), estando excluida la etapa de tratamiento (D) de la reconducción en cascada y no alimentándose medio acuoso indirecta y directamente a la etapa de tratamiento (D) de la última etapa de lavado.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la reconducción en cascada de medio acuoso desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado se realiza de manera que al menos una parte del medio que va a reconducirse y que contiene los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf en forma de compuestos solubles en agua de la etapa de lavado posterior (E) no se realimenta directamente a la etapa de lavado previo (C) y esta parte del medio que va a reconducirse
- a) se ajusta a un valor de pH superior a 5,0,
- b) se separa un precipitado que se forma del agua de lavado y
- c) eventualmente el agua de lavado liberada en la etapa b) del precipitado se somete o bien a un procedimiento de intercambio iónico o a una osmosis inversa

y el agua de lavado tratada de esta manera se realimenta como parte del medio que va a reconducirse igualmente a la etapa de lavado previo (C).

5 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la composición acuosa (1) de la etapa de tratamiento (D) contiene una proporción de flúor unida en forma de fluorocomplejos de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf o en exceso y no unida en forma de fluoruro libre, caracterizado por que la parte del medio que va a reconducirse de la etapa de lavado posterior (E), que no se realimenta directamente a la etapa de lavado previo (C), se ajusta en la etapa a) con una disolución alcalina que no contiene iones calcio a un valor de pH superior a 5,0, a continuación se separa un precipitado que se forma del agua de lavado y el agua de lavado tratada de esta manera se realimenta como parte del medio que va a reconducirse a la etapa de lavado previo (C).  
10

15 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la composición acuosa (1) de la etapa de tratamiento (D) contiene una proporción de flúor unida en forma de fluorocomplejos de los elementos B, Si, Ti, Zr y/o Hf o en exceso y no unida en forma de fluoruro libre, caracterizado por que la parte del medio que va a reconducirse de la etapa de lavado posterior (E), que no se realimenta directamente a la etapa de lavado previo (C), se mezcla en la etapa a) con una cantidad de una disolución acuosa de  $\text{Ca(OH)}_2$ , que no contiene más del 0,1 % en peso de  $\text{Ca(OH)}_2$  no disuelto, tal que el valor de pH del agua de lavado aumenta hasta un valor en el intervalo de más de 5,0 y no más de 7,0.

20 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores 6 a 9, caracterizado por que la reconducción en cascada de medio acuoso desde la última etapa de lavado hasta la primera etapa de lavado se realiza de manera continua y preferentemente con un flujo de volumen constante.

25 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las superficies metálicas representan al menos parcialmente superficies de hierro y/o acero.