

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 430**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C25D 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2009 E 09721282 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2255026**

54 Título: **Pasivación optimizada a base de Ti/Zr de superficies metálicas**

30 Prioridad:

17.03.2008 DE 102008014465

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

31.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 544 430 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

Pasivación optimizada a base de Ti/Zr de superficies metálicas

5 La presente invención se refiere a un agente acuoso exento de cromo basado en compuestos hidrosolubles de titanio y/o circonio y a un procedimiento de tratamiento de conversión protector contra la corrosión de superficies metálicas. El agente acuoso exento de cromo es adecuado para el tratamiento de distintos materiales metálicos que están unidos conjuntamente en estructuras compuestas, entre otros acero o acero galvanizado o galvanizado con aleación, así como todas las combinaciones de estos materiales. Además, pueden tratarse de forma protectora
10 contra la corrosión superficies de aluminio y sus aleaciones con el agente según la invención. El tratamiento de protección contra la corrosión está pensado, sobre todo, como tratamiento previo para un barnizado de inmersión posterior.

15 La invención comprende además un sustrato metálico que se ha tratado según la sucesión de procedimientos indicados previamente con el agente exento de cromo según la invención, así como su uso, en particular en la fabricación de carrocerías de automóviles.

Los agentes protectores contra la corrosión en forma de una solución acuosa ácida de complejos de flúor son conocidos desde hace mucho tiempo. Se usan de forma creciente como sustitutos de procedimientos de cromación que se usan cada vez menos debido a las propiedades toxicológicas de compuestos de cromo. Generalmente, las soluciones de este tipo de complejos de flúor contienen otros principios activos protectores contra la corrosión que mejoran adicionalmente el efecto protector contra la corrosión y la adherencia del barniz.

20 Por ejemplo, el documento DE-A-19 33 013 describe en un ejemplo de realización una solución de tratamiento en forma de una solución acuosa de hexafluorocirconato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de cobalto y m-nitrobencenosulfonato de sodio que tiene un valor del pH de 5,2. La solución puede usarse para el tratamiento de superficies de cinc, acero o aluminio. El documento EP-A-1 571 237 describe una solución de tratamiento y un procedimiento de tratamiento de superficies que contienen hierro, cinc, aluminio y magnesio. Esta solución tiene un valor del pH en el intervalo de 2 a 6 y contiene de 5 a 5000 ppm de circonio y/o titanio, así como de 0,1 a 100 ppm de fluoruro libre. Adicionalmente, la solución puede contener otros componentes seleccionados de clorato, bromato, nitrito, nitrato, permanganato, vanadato, peróxido de hidrógeno, wolframato, molibdato o, en cada caso, los ácidos correspondientes. También puede haber presencia de polímeros orgánicos. Después del tratamiento con una solución de este tipo, las superficies metálicas se enjuagan con otra solución de pasivación.

25 El documento WO 93/05198 describe un procedimiento "de secado en el sitio" en el que se aplican, en particular sobre superficies de acero galvanizado, agentes exentos de cromo que contienen como componente complejos de flúor de titanio, circonio, hafnio, silicio y boro y como segundo componente cationes de elementos seleccionados de cobalto, magnesio, titanio, cinc, níquel, estaño, circonio, hierro, aluminio y cobre, debiendo estar ambos componentes entre sí en una relación mínima determinada. En los ejemplos de realización está documentado el efecto ventajoso de composiciones que contienen como segundo componente compuestos de cobalto o magnesio.
30

Por el documento WO 07/065645 se deducen también composiciones acuosas que contienen complejos de flúor de, entre otros metales, titanio y/o circonio, estando presentes adicionalmente otros componentes que están seleccionados de: iones nitrato, iones cobre, iones plata, iones vanadio o vanadato, iones bismuto, iones magnesio, iones cinc, iones manganeso, iones cobalto, iones níquel, iones estaño, sistemas tampón para el intervalo de pH de 2,5 a 5,5, ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos donantes, o derivados de dichos ácidos carboxílicos, partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula promedio inferior a 1 µm. El documento WO 07/065645 enseña también que para capturar fluoruro libre en exceso pueden añadirse adicionalmente iones aluminio como "captadores de fluoruro", sin especificar, no obstante, qué caracteriza un exceso de fluoruro libre y en que condiciones pueden usarse iones aluminio como "captadores de fluoruro".
40

El documento EP 1405933 divulga una composición para el tratamiento de superficies de hierro y/o cinc que contiene al menos un metal del grupo de Ti, Zr Hf y Si, así como una fuente de iones flúor, estableciéndose como condición en las relaciones de concentración de estos dos componentes que la cantidad de iones fluoruro libre no exceda 500 ppm. Como "captadores de fluoruro" se mencionan compuestos que contienen los elementos plata, aluminio, cobre, hierro, manganeso, magnesio, níquel, cobalto y cinc.
45

El objetivo de la presente invención consiste ahora en proporcionar un agente acuoso exento de cromo, basado en titanio y/o circonio, para el tratamiento de conversión de superficies metálicas que logre también para un contenido de fluoruro elevado del agente una conversión de pasivación óptima de la superficie metálica tratada, de modo que, por una parte, confiera al componente metálico inmediatamente tratado una protección temporal contra la corrosión suficiente y, por otra parte, interactuando con una capa de imprimación orgánica o un barniz de inmersión orgánico, satisfaga los elevados requerimientos de una protección contra la corrosión permanente, garantizando una adherencia del barniz extraordinariamente buena.
50

65

Hay presencia de un contenido de fluoruro elevado, según la definición del objetivo, en el agente acuoso cuando el número total de átomos de flúor es superior al número de átomos de flúor que pueden acomplejar como máximo los elementos titanio y/o circonio, es decir, cuando la relación molar del número total de átomos de flúor con respecto al número total de átomos de titanio y/o circonio excede el valor de 6.

5 El objetivo en el que se basa la invención se logra con un agente acuoso exento de cromo adecuado para el tratamiento de conversión de superficies metálicas que contiene

10 (A) uno o más compuestos hidrosolubles que contienen al menos un átomo seleccionado de los elementos titanio y/o circonio, no siendo la concentración total de estos elementos por inferior a $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, pero no siendo superior a $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

(B) uno o más compuestos hidrosolubles como fuente de iones fluoruro que contienen al menos un átomo de flúor,

15 estando presentes en el agente los elementos mencionados de los componentes (A) y (B) correspondientes en una relación molar A : B de 1: z, siendo z un número real y superior a 6 ($z \in \mathbb{R} \mid z > 6$), caracterizado porque el agente adicionalmente contiene

(C) uno o más compuestos hidrosolubles que liberan iones cobre que contienen al menos un átomo de cobre, así como

20 (D) uno o más compuestos hidrosolubles y/o hidrodispersables que liberan iones metálicos, pero que no son fuente de iones fluoruro, que contienen al menos un átomo metálico seleccionado del grupo que consiste en calcio, magnesio, aluminio, boro, cinc, hierro, manganeso y/o wolframio, no siendo la relación molar D : B del número total de los átomos metálicos del componente (D) con respecto al número total de los átomos de flúor del

componente (B) inferior a $\frac{z-6}{4z}$,

25 estando compuesto el componente (D) al menos por compuestos hidrosolubles y/o hidrodispersables que contienen iones aluminio, y no siendo preferente la relación molar D : B del número total de los átomos de aluminio del componente (D) con respecto al número total de los átomos de flúor del componente (B) superior a $\frac{z-6}{z}$.

30 Conservando esta relación molar concreta D : B del número total de átomos metálicos del componente (D) con respecto al número total de los átomos de flúor del componente (B) de al menos $\frac{z-6}{4z}$ se logra que esté presente

35 una cantidad suficiente de "captadores de fluoruro" en el agente según la invención, para que después de la puesta en contacto del agente con una superficie de hierro, preferentemente con una superficie de acero no aleado, con una duración del tratamiento de 90 s y una temperatura del tratamiento de 30 °C, se pueda producir sobre la misma una capa de recubrimiento inferior a 20 mg/m² basada en los elementos del componente (A) seleccionados de titanio y/o circonio.

Los agentes según la invención, en los que no se excede la relación D : B de $\frac{z-6}{4z}$, producen especialmente en su uso en el procedimiento de inmersión una conversión de pasivación suficiente de la superficie metálica.

40 La concentración mínima según la invención de los elementos titanio y/o circonio del componente (A) representa un valor límite con respecto a la formación de la capa de conversión y debe estar presente, por lo tanto, en el agente acuoso. Si la concentración se encuentra por debajo de este valor, no se produce ninguna conversión homogénea de la superficie metálica con formación de una capa pasivada oxídica-hidroxídica mixta que contiene circonio y las capas de recubrimiento basadas en los elementos titanio y/o circonio se encuentran claramente por debajo de 20 mg/m². En tal caso predomina la precipitación de cobre, mientras que la formación de capa de cubierta de pasivación está casi totalmente ausente.

50 Por otra parte, las concentraciones de los elementos titanio y/o circonio según el componente (A) superiores a $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l en el agente acuoso no son económicas y no se obtiene, además, con el tratamiento de componentes metálicos ninguna ventaja adicional con respecto a la protección contra la corrosión. Mejor dicho, las altas concentraciones de este tipo dificultan la procesabilidad y aumentan los costes de operación de los baños de conversión debido a medidas de regeneración y reprocesamiento adicionales que, necesariamente, se producen.

55 Son preferentes especialmente los agentes acuosos exentos de cromo cuyo componente (A) está constituido exclusivamente por compuestos hidrosolubles de circonio.

El cociente D : B de al menos $\frac{z-6}{4z}$ puede también, por lo tanto, considerarse para una composición según la

invención, que independientemente del modo de procedimiento particular en la puesta en contacto de la composición produce una conversión de pasivación suficiente de la superficie metálica, debiendo cumplirse para una conversión suficiente de este tipo adicionalmente la condición de que el cociente D : B sea inferior a un valor para el que, después de la puesta en contacto del agente con una superficie de hierro, preferentemente con una superficie de acero no aleado, con una duración del tratamiento de 90 s y una temperatura del tratamiento de 30 °C, se obtenga sobre la misma una capa de recubrimiento inferior a 20 mg/m² basada en los elementos del componente (A) seleccionado de titanio y/o circonio.

- 5
- 10 Especialmente se ha hallado que los agentes acuosos en los que la relación molar D : B del número total de los átomos metálicos del componente (D) con respecto al número total de los átomos de flúor del componente (B) no es inferior a $\frac{z-6}{3z}$, preferentemente no inferior a $\frac{z-6}{2z}$, son ventajosos para la formación de la capa de conversión.

- 15 El efecto ventajoso consiste en el desplazamiento de la composición de la capa de conversión después del tratamiento de una superficie metálica con el agente según la invención con el fin de lograr capas de recubrimiento más elevadas con respecto a los elementos titanio y/o circonio, especialmente con respecto a la capa de recubrimiento de cobre, de modo que sea la consecuencia una protección contra la corrosión aumentada y propiedades de adhesión mejoradas con respecto a revestimientos de cubierta orgánicos aplicados posteriormente.

- 20 El agente exento de cromo y basado en compuestos de titanio y/o de circonio es preferentemente, entonces, según la invención, cuando la relación molar D : B no excede un valor para el que, después de la puesta en contacto del agente con una superficie de hierro, preferentemente con una superficie de acero no aleado, con una duración del tratamiento de 90 s y una temperatura del tratamiento de 30 °C, se obtenga como resultado sobre la misma una capa de recubrimiento inferior a 20 mg/m² basada en los elementos del componente (A) seleccionado de titanio y/o circonio. En este contexto pudo mostrarse que las capas de conversión homogéneas cerradas solo se forman en capas de recubrimiento de los elementos titanio y/o circonio de aproximadamente 20 mg/m². En caso de una conversión insuficiente de la superficie metálica predomina en caso de presencia de iones cobre en el agente acuoso exento de cromo la deposición sin corriente de cobre metálico. Una capa de recubrimiento metálica predominante es, no obstante, inadecuada para crear una producción contra la corrosión suficiente y, especialmente, para proporcionar una adhesión suficiente a las capas de cubiertas orgánicas. Los resultados óptimos con respecto a la protección contra la corrosión se logran entonces de los agentes según la invención cuando estos producen por una parte una formación de la capa de conversión inorgánica total y homogénea y por otra parte la deposición local de cobre en defectos de la capa de conversión. Pudo determinarse para ello empíricamente que las capas pasivadas de este tipo presentan preferentemente una capa de recubrimiento basada en los elementos titanio y/o circonio del componente (A) de al menos 20 mg/m², de modo particularmente preferente de al menos 40 mg/m², no excediendo simultáneamente la capa de recubrimiento basada en cobre según el componente (C) preferentemente 100 mg/m², de modo particularmente preferente 80 mg/m², pero estando presentes preferentemente al menos 10 mg/m² de cobre depositados. De forma correspondiente, son preferentes los agentes según la invención para los que la relación molar A : C del número total de átomos del elemento titanio y/o circonio del componente (A) con respecto al número total de átomos de cobre del componente (C) no es inferior a 1 : 3, preferentemente no inferior a 2 : 3. Si la relación A : C se encuentra por debajo del intervalo preferente en el agente según la invención, puede tener lugar una conversión inorgánica suficiente de la superficie metálica, pero las capas de recubrimiento basadas en cobre se encuentran mayoritariamente por encima de 100 mg/m². En el caso extremo, es decir cuando se encuentra por debajo claramente de la relación preferente, la conversión basada en titanio y/o circonio se suprime ampliamente y la consecuencia son recubrimientos que pueden limpiarse de cobre metálico amorfo.

- Por el contrario, son preferentes los agentes según la invención en los que la relación molar A : C del número total de átomos de los elementos titanio y/o circonio del componente (A) con respecto al número total de átomos de cobre del componente (C) no supera un valor para el que, después de la puesta en contacto del agente con una superficie de hierro, preferentemente con una superficie de acero no aleado, con una duración del tratamiento de 90 s y una temperatura del tratamiento de 30 °C, se tenga como resultado sobre la misma una capa de recubrimiento inferior a 20 mg/m² basada en los elementos del componente (A) seleccionados de titanio y/o circonio o más de 100 mg/m² basada en el elemento cobre del componente (C).

- 55 Los compuestos hidrosolubles según la invención que corresponden a los componentes (A)-(D) se caracterizan porque están en equilibrio químico en solución acuosa con especies iónicas que contienen los elementos mencionados en cada caso o con especies iónicas de los elementos mencionados mismos. El equilibrio químico existente en la solución acuosa entre especie iónica y compuesto hidrosoluble sin disociar correspondientes a los componentes (A)-(D) debe poder detectarse cualitativamente a este respecto con procedimientos convencionales, es decir, la especie iónica debe estar presente en la fase acuosa como tal al menos en una cantidad que pueda determinarse analíticamente. Los compuestos hidrodispersables según la invención correspondientes al componente

(D) se caracterizan solo por su construcción ionógena y contienen al menos uno de los elementos mencionados correspondientes según el componente (D) como componente iónico en una matriz inorgánica. La proporción de la especie iónica en la fase acuosa se fija previamente, a este respecto, mediante el producto de solubilidad del compuesto hidrodispersable.

5 Los compuestos hidrosolubles preferentes del componente (A) son compuestos que se disocian en solución acuosa en aniones de complejos de flúor de los elementos titanio y/o circonio. Dichos compuestos preferentes son, por ejemplo, H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 y $(NH_4)_2ZrF_6$ y los compuestos análogos de titanio. Los compuestos de este tipo que contiene flúor según el componente (A) son simultáneamente compuestos hidrosolubles según la invención según el componente (B) y viceversa. También pueden usarse según la invención compuestos exentos de flúor de los elementos titanio y/o circonio como compuestos hidrosolubles según el componente (A), por ejemplo $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$ o $TiO(SO_4)$.

15 Los compuestos hidrosolubles preferentes del componente (B), que también actúan como fuente de iones fluoruro son, además de los metalatos de flúor ya indicados, hidrofluoruros, fluoruros alcalinos, fluoruro de amonio y/o bifluoruro de amonio.

20 Los compuestos hidrosolubles preferentes del componente (C), que liberan iones cobre, son todas las sales de cobre hidrosolubles que no contienen iones cloruro. Son especialmente preferentes sulfato de cobre, nitrato de cobre y acetato de cobre.

25 Los compuestos hidrosolubles del componente (D), que liberan iones metálicos, pero que no representan una fuente de iones fluoruro, que contienen al menos un átomo metálico seleccionado del grupo que consiste en calcio, aluminio y/o hierro, son de modo particularmente preferente solo los que liberan iones aluminio y/o hierro y especialmente los que liberan exclusivamente iones aluminio.

30 A los mismos pertenecen todas las sales hidrosolubles de los metales mencionados anteriormente según el componente (D) que no contienen iones fluoruro ni iones cloruro. Se pueden mencionar a modo de ejemplo en este punto compuestos según el componente (D): citrato de calcio, nitrato de aluminio, nitrato de hierro (III) y sulfato de hierro (II).

35 Los compuestos hidrodispersables preferentes del componente (D) son compuestos a base de silicatos que contienen aluminio, de modo particularmente preferente compuestos de silicatos de aluminio con una relación de átomos de aluminio con respecto a átomos de silicio de al menos 1 : 3. En particular, los silicatos de aluminio de la fórmula estructural $(Na, K)_x(Ca, Mg)_{1-x}Al_{2-x}Si_{2+x}O_8$ (con $0 \leq x \leq 1$) son preferentes, siendo el compuesto con respecto a su morfología cristalina preferentemente una zeolita.

40 Básicamente, son preferentes los compuestos hidrodispersables del componente (D) cuyo diámetro de partícula promedio no exceda 100 nm, de modo particularmente preferente 20 nm.

45 Se demuestra que una proporción relativamente elevada de aluminio, especialmente la proporción relativa de cationes de aluminio, en el agente según la invención inhibe de forma creciente la formación de capa de conversión basada en titanio y/o circonio, de modo que en el tratamiento de superficies de hierro, preferentemente de superficies de acero no aleado con un agente exento de cromo de este tipo se logra según la tendencia capas de recubrimiento más reducidas basadas en los elementos titanio y/o circonio, que pueden ser insuficientes para lograr una protección suficiente contra la corrosión.

50 Además, son preferentes los agentes exentos de cromo según la invención en los que la cantidad total de átomos de flúor correspondientes al componente (B) está limitada a 3 g/l, preferentemente a 2 g/l y de modo particularmente preferente a 1 g/l. Un contenido de flúor más elevado es, debido al contenido observable también presente de compuestos según el componente (D), poco rentable y aumenta los costes de operación de los baños de conversión debido a medidas de regeneración y reprocesamiento adicionales que, necesariamente, se producen.

55 La siguiente invención se caracteriza además porque el agente exento de cromo para lograr un tratamiento de pasivación eficaz no debe contener compuestos poliméricos adicionales. Cantidades reducidas de polímeros orgánicos tales como derivados de poli(acrilatos), poli(alcoholes vinílicos), polivinilfenoles, polivinilpirrolidinas o copolímeros de bloque constituidos por componentes estructurales de los polímeros mencionados anteriormente pueden, sin embargo, ser útiles para la estabilidad de los agentes según la invención que contienen compuestos hidrodispersables según el componente (D). Por lo tanto, es preferente que la cantidad total de polímeros orgánicos en el agente según la invención sea inferior a 50 ppm, preferentemente inferior a 10 ppm y de modo particularmente preferente inferior a 1 ppm. En una forma de realización especial, el agente según la invención no contiene ningún polímero orgánico.

65 Una proporción de aniones fosfato en el agente según la invención proporciona en el tratamiento de superficies metálicas, generalmente, capas de conversión que contienen fosfato, que contienen una proporción elevada de cationes metálicos unidos de los sustratos decapados correspondientes, especialmente cationes cinc y hierro. Las

capas pasivadas de este tipo poseen también propiedades protectoras contra la corrosión que, no obstante, son significativamente diferentes de capas de conversión basadas en titanio y/o circonio basadas en agentes según la invención exentos de fosfato. Además, el efecto sinérgico en la construcción de la capa de conversión en presencia de iones cobre según el componente (B), que se determina sobre todo en agentes exentos de fosfato según la invención y allí producen una protección contra la corrosión aumentada y propiedades adhesivas mejoradas a las capas de cubierta orgánicas, se acentúa en agentes según la invención que contienen fosfato de forma menos intensa. Una desventaja adicional de agentes según la invención que contienen fosfato consiste en la formación aumentada de lodo debido a la precipitación local de fosfatos poco solubles.

5 En otra forma de realización preferente, el agente según la invención contiene, por lo tanto, menos de 5 ppm de, y de modo particularmente ningún, oxoanión de fósforo.

10 El valor del pH del agente según la invención es preferentemente no inferior a 2,5, de modo particularmente preferente no inferior a 3,5, no excediéndose, sin embargo, un valor del pH de 5, de modo particularmente preferente de 4,5. Preferentemente, el valor del pH se ajusta al intervalo ácido mencionado de modo que se usen como 15 componente (A) o componente (B) los complejos de flúor de los elementos titanio y/o circonio al menos parcialmente en forma de un ácido. No obstante, también puede ajustarse por medio de otro ácido, por ejemplo ácido nítrico y ácido sulfúrico. Adicionalmente se puede usar, si se desea, el agente según la invención a valores del pH más elevados, ajustando el valor del pH mediante adición de hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos, amoníaco o 20 aminas orgánicas de forma correspondiente.

En otra forma de realización preferente del agente según la invención está presente, para el ajuste del contenido de ácido total, adicionalmente un sistema de tampón que presenta al menos un equilibrio protolítico con un valor de pK 25 en el intervalo de 2,5 a 5. Como sistema de tampón para el intervalo de pH mencionado es especialmente adecuado un tampón de ácido acético/acetato. Otro sistema de tampón adecuado está basado en hidrogenofoalato de potasio. Un refuerzo del contenido total de ácido mediante la adición de un sistema de tampón aumenta la estabilidad del agente según la invención y facilita la fijación del pH del agente. El ajuste del agente según la invención a un valor del pH definido es necesario al usar el mismo, por ejemplo, como baño de inmersión en un procedimiento en continuo para el tratamiento protector contra la corrosión de componentes metálicos para mantener una calidad 30 constante de la capa de conversión.

Se demuestra que es suficiente una capacidad tamponadora en la que el valor del pH del agente según la invención se encuentre en el intervalo de pH preferente de 2,5 a 5 en caso de una introducción de 1 eq. de ácido o de lejía por 35 litro de solución preferentemente no se modifica más de 0,2 unidades.

Una capacidad tamponadora de este tipo del agente según la invención existe también cuando la cantidad de ácido total con respecto al contenido total de flúor no es preferentemente inferior a 5 puntos, de modo particularmente preferente no inferior a 6 puntos, pero preferentemente no superior a 10 puntos por 100 ppm de flúor. Adicionalmente a los componentes ya mencionados del agente según la invención, la solución de tratamiento acuosa puede contener compuestos que se usan en la fosfatación formadora de capa como los denominados "aceleradores". Estos aceleradores tienen la propiedad de atrapar átomos de hidrógeno que se producen en el 40 ataque de decapado del ácido sobre la superficie metálica. Esta reacción, denominada también "despolarización" facilita el ataque de la solución de tratamiento ácida sobre la superficie metálica y acelera, con ello, la formación de la capa de protección contra la corrosión. A continuación se indica una lista no exclusiva de aceleradores preferentes en los intervalos de concentración preferentes correspondientes:

	0,05 a 2 g/l	iones m-nitrobenenosulfonato,
	0,1 a 10 g/l	hidroxilamina en forma libre o enlazada,
	0,05 a 2 g/l	iones m-nitrobenzoato,
50	0,05 a 2 g/l	p-nitrofenol,
	0,1 a 70 mg/l	peróxido de hidrógeno en forma libre o enlazada,
	0,05 a 10 g/l	N-óxidos orgánicos
	0,1 a 3 g/l	nitroguanidina
	1 a 500 mg/l	iones nitrito
55	1 a 1.000 mg/l	iones nitrato
	0,5 a 5 g/l	iones clorato

El agente según la invención de la presente invención puede fabricarse en el sitio de aplicación disolviendo los componentes (A)-(D) mencionados en agua y ajustando el valor del pH. Este modo de proceder no es en la práctica, 60 sin embargo, habitual. En lugar de ello se tienen a disposición en la práctica habitualmente concentrados acuosos, a partir de los cuales se fabrica en el sitio de aplicación mediante dilución con agua y los ajustes necesarios del valor del pH el agente exento de cromo listo para su uso. De forma correspondiente, un concentrado acuoso, que al diluirlo con agua en un factor de aproximadamente 10 a aproximadamente 100, en particular en un factor en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 y, en caso necesario, después de ajustar el valor del pH, 65 proporciona una solución acuosa ácida exenta de cromo según la presente descripción de la invención, también pertenece al objeto de la presente invención.

Por motivos de estabilidad se ajustan a menudo concentrados de este tipo de modo que al diluirlos con agua el valor del pH no se encuentra inmediatamente en el intervalo necesario. En este caso, después de la dilución con agua, debe corregirse el valor del pH hacia arriba o hacia abajo. El ajuste del valor del pH se realiza como se ha descrito ya anteriormente mediante adición de ácidos o bases adecuados.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de conversión protector contra la corrosión de superficies metálicas, en el que se pone en contacto la superficie metálica purificada con el agente acuoso exento de cromo según la invención.

Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante inmersión en la solución de tratamiento ("procedimiento de inmersión") o mediante pulverización ("procedimiento de pulverización") con el agente exento de cromo. La temperatura del agente según la invención se encuentra, a este respecto, en el intervalo de 15 a 60 °C, en particular en el intervalo de 25 a 50 °C. La duración necesaria del tratamiento representa, a este respecto, un intervalo de tiempo adaptado a la convección en la instalación de baño y típico para la composición del componente metálico que se va a tratar. El tiempo de contacto con el agente exento de cromo es, no obstante, preferentemente de al menos 30 s, de modo particularmente preferente de al menos 1 minuto, no debiendo exceder, sin embargo, 10 minutos, de modo particularmente preferente 5 minutos. Después de este contacto se enjuaga preferentemente con agua, especialmente con agua totalmente desalinizada.

Las superficies metálicas que se van a tratar se liberan previamente de residuos de aceite y grasa en una etapa de purificación. Simultáneamente se produce una superficie metálica reproducible que garantiza una calidad de la capa uniforme después del tratamiento de conversión con el agente según la invención. Preferentemente se trata, a este respecto, de una purificación alcalina con productos comerciales conocidos por el experto.

Como superficies metálicas sirven en el sentido de la presente invención superficies de hierro, acero, hierro y acero galvanizado y galvanizado con aleación que pueden obtenerse con las denominaciones comerciales Galfan[®], Galvalume[®], Galvannealed[®]. A las superficies metálicas que pueden tratarse previamente de forma protectora contra la corrosión con el agente según la invención pertenecen también aluminio y cinc, así como las aleaciones correspondientes con una proporción de aleación de aluminio o cinc de al menos el 50 % en peso. Preferentemente las superficies metálicas que se van a tratar con el procedimiento según la invención son superficies metálicas "en blanco". Por superficies metálicas "en blanco" se entiende superficies metálicas que no portan ningún recubrimiento protector contra la corrosión. El procedimiento según la invención es, por lo tanto, la primera o la única etapa de tratamiento que proporciona una capa de protección contra la corrosión, que a su vez puede servir como base para una barnizado posterior. Tampoco es un tratamiento posterior de una capa de protección contra la corrosión producida previamente tal como, por ejemplo, una capa de fosfato.

Según la invención no es necesaria según este otro aspecto de la invención ninguna medida e incluso, preferentemente, debe evitarse, mediante la cual se seque la superficie metálica después del contacto con el agente exento de cromo y antes del recubrimiento con un barniz de inmersión, por ejemplo un barniz de electroinmersión catódico. Un secado no premeditado puede producirse, no obstante, en caso de detención de la instalación, cuando la superficie metálica que se va a tratar, por ejemplo una carrocería de automóvil o una parte de la misma, se encuentre al aire entre el baño con el agente según la invención y el baño de barniz de inmersión. Este secado no premeditado, sin embargo, no es perjudicial.

Se denomina barniz de inmersión, según la invención, a las dispersiones acuosas de polímeros orgánicos que se aplican en el procedimiento de inmersión, tanto sin corriente exterior, es decir de autodeposición sobre la superficie metálica, como también aquellas en las que se realiza mediante la aplicación de una fuente de tensión el recubrimiento con el barniz de la fase acuosa.

Además, la presente invención comprende un sustrato metálico que se ha tratado según el procedimiento descrito anteriormente con el agente según la invención, presentando la superficie del sustrato metálico un revestimiento de titanio y/o circonio preferentemente no inferior a 20 mg/m² y preferentemente no superior a 150 mg/m². A este respecto, especialmente, son preferentes aquellos sustratos metálicos en los que la capa de revestimiento con respecto al cobre no exceda 100 mg/m², preferentemente 80 mg/m², pero que están presentes al menos 10 mg/m² de cobre depositados.

El uso según la invención de sustratos metálicos de este tipo en procesos industriales para el refinado de superficies mediante la aplicación posterior de un sistema de varias capa está abarcado por la presente invención.

Además, los materiales, componentes y estructuras compuestas metálicas que se van a someter a tratamiento de conversión correspondiente a la presente invención se usan en la fabricación de productos semiacabados, en la fabricación de automóviles en la fabricación de carrocerías, en la construcción de barcos, en el sector de la construcción y en el sector de la arquitectura, así como en la fabricación de electrodomésticos y de carcasas electrónicas.

Los ejemplos de realización siguientes muestran las ventajas técnicas del procedimiento según la invención o del nuevo agente exento de cromo según la invención.

5 El agente exento de cromo acuoso y la sucesión de procedimientos correspondiente para el tratamiento de conversión de superficies metálicas se probó en chapas de ensayo de acero laminado en frío (CRS ST1405, empresa Sidca, o MBS 25, empresa Chemetall).

10 A continuación se describe la sucesión de procedimientos para el tratamiento según la invención de la chapa de ensayo tal como es habitual principalmente también en la fabricación de carrocerías de automóvil.

15 Para el pretratamiento se purificó y se desengrasó de forma alcalina la chapa en primer lugar a 60 °C durante 5 min. Para ello se usaron mezclas que contenían tensioactivo de productos comerciales de la solicitante: mezclas que contenían el 3 % de Ridoline® 1574A y el 0,3 % de Ridosol® 1270. A continuación se siguió con un proceso de lavado con agua de uso industrial seguido por otro lavado con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$), antes de tratar la chapa de acero laminada en frío con un agente exento de cromo a 30 °C durante 90 s.

20 Para evaluar la calidad del tratamiento de conversión se sometieron las chapas de acero recién tratadas a un "ensayo de agua de uso industrial". En el "ensayo de agua de uso industrial" se prueba y se valora el recubrimiento de conversión después del tratamiento con el agente según la invención. Para ello, en primer lugar, las chapas de acero recién tratadas secadas por soplado se sumergen inmediatamente después a 20 °C durante 30 s en agua de uso industrial y a continuación se secan al aire.

25 Se denomina agua de uso industrial según la presente invención al agua que presenta un intervalo de valores predeterminado para valores de referencia seleccionados entre la conductividad, valor del pH, contenido de iones cloruro y nitrato, así como contenido de cobre. En general, el agua de uso industrial para el uso según la invención en el "ensayo de agua de uso industrial" debe cumplir las exigencias según la directiva de la UE 98/83/EG, siendo especialmente los valores de referencia enumerados en la tabla siguiente de parámetros químicos para el agua de uso industrial obligatorios para la realización del "ensayo de agua de uso industrial".

Parámetro	Valores de referencia
Conductividad	500-900 μScm^{-1} a 20 °C
Valor del pH	6,5-7,5
Cloruro	< 250 ppm
Nitrato	< 50 ppm
Cobre	< 0,1 ppm
Resto de metales pesados	< 500 ppb

30 Después del tratamiento de la chapa de acero según el "ensayo de agua de uso industrial" tal como se ha descrito anteriormente se realiza la valoración de la formación de herrumbre roja según la escala siguiente:

- 35 0: nada de herrumbre roja visible
 1: muy poca/casi nada de herrumbre roja (< 10 %)
 2: poca herrumbre roja (< 20 %)
 3: formación clara de herrumbre roja (< 30 %)
 4: predominio de herrumbre roja (< 50 %)

40 La herrumbre roja, a este respecto, define los productos de corrosión rojos producidos de hierro, normalmente óxido de hierro. La formación de herrumbre roja se produce mediante la exposición de hierro a una atmósfera húmeda casi instantáneamente. Así, es suficiente una película fina de agua de uso industrial sobre una superficie de hierro para iniciar la formación de herrumbre roja. La formación de herrumbre roja se paraliza, no obstante, en atmósfera seca, de modo que es posible una buena valoración de la homogeneidad de una formación de capa de conversión protectora de la corrosión en superficies de hierro por medio de la formación de herrumbre inducida. Si la superficie tratada con agente exento de cromo produce una capa de conversión cerrada homogénea, la formación de herrumbre roja es mínima o no es visible para el ojo humano. Por el contrario, en el "ensayo de agua de uso industrial" en defectos macroscópicos debidos a la formación de capa insuficiente o en conjunto por capas pasivadas demasiado finas se forma herrumbre roja de forma claramente reconocible.

45 En la tabla 1 se indican agentes basados en circonio exentos de cromo para el pretratamiento de protección contra la corrosión de superficies metálicas que se usan en acero laminado en frío que corresponde al procedimiento descrito anteriormente.

55 Solo los ejemplos E3-E6 son según la invención.

Los componentes correspondientes (A)-(D) según la terminología de la presente invención son:

- (A) H_2ZrF_6
 (B) $\text{H}_2\text{ZrF}_6, (\text{NH}_4)\text{HF}_2$
 (C) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 (D) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [Tablas 1, 3] o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [Tabla 2]

5 Según la tabla 1 es evidente, en primer lugar, que los agentes exentos de cromo que no contienen iones cobre (EC1), proporcionar ciertamente una capa de recubrimiento suficiente $> 20 \text{ mg/m}^2$ sobre la superficie de acero, pero una capa de conversión de este tipo no puede evitar totalmente la aparición de herrumbre roja. Por el contrario, la presencia de iones cobre en el agente (E1) introduce tanto circonio como también cobre en la capa pasivada, 10 lográndose capas de recubrimiento de circonio que superan claramente las capas de recubrimiento logradas con composiciones exentas de cobre (EC1). Este efecto sinérgico y la deposición simultánea de cobre provocan que en el "ensayo de agua de uso industrial" tenga lugar poca formación de herrumbre roja o se evite totalmente. El efecto sinérgico que consiste en acelerar la formación de la capa de conversión, es independiente, en una relación molar constante de proporción de circonio con respecto a la proporción de cobre (A : C), de la cantidad total de circonio (E2). Al menos con respecto a la formación de herrumbre roja según el "ensayo de agua de uso industrial", las 15 proporciones más elevadas de cobre depositado en la capa de conversión se comportan de forma indiferente, como puede observarse en los ejemplos según la invención E1 y E2.

Otro aspecto de la presente invención consiste en el contenido total de fluoruro con respecto a la proporción de 20 "captadores de fluoruro" (componente D), que no debe superar según la invención un determinado valor. Para ello, es evidente en comparación con los ejemplos EC2 y E1 que un contenido de fluoruro duplicado (componente B) para una proporción constante de iones hierro (EC2) produce una inhibición total de la formación de la capa de conversión (capa de recubrimiento de Zr: $< 1,5 \text{ mg/m}^2$) y se deposita únicamente cobre metálico en la superficie de acero (capa de recubrimiento de Cu: 67 mg/m^2). La relación molar mínima según la invención D : B de hierro 25 "captador de fluoruro" con respecto a la cantidad total de flúor de 1 : 7,6 se encuentra claramente por debajo de la relación real 1 : 22.

En particular, para el agente exento de cromo según la invención que contiene exclusivamente aluminio como 30 "captador de fluoruro" (componente D), determina el contenido relativo con respecto a la proporción de flúor de aluminio la calidad de la formación de la capa de conversión. La tabla 2 enumera para ello agentes exentos de cromo con proporciones de circonio crecientes (componente A) y simultáneamente proporciones decrecientes de iones cobre (componente C), presentando el ejemplo según la invención correspondiente una relación molar D : B de aluminio con respecto a flúor de 1 : 4. A este respecto, para el tratamiento de chapas de acero se obtiene como resultado únicamente resultados satisfactorios con respecto al "ensayo de agua de uso industrial", cuando se usan 35 los agentes según la invención E3-E5. Si no se alcanza el valor de referencia para la relación molar de D : B en el agente exento de cromo, tal como se muestra ya en la tabla 1 en EC2, se inhibe la formación de la capa de conversión, de modo que según el "ensayo de agua de uso industrial" se determina una formación de herrumbre roja significativa (EC1-EC3).

40 Simultáneamente, cabe destacar que el efecto sinérgico de iones cobre se reduce claramente, tan pronto como la relación molar de circonio con respecto a cobre en el agente según la invención aumenta intensamente (E6). En este caso tanto la capa de recubrimiento lograda con respecto al circonio como también al cobre se reduce de modo que se forma en el "ensayo de agua de uso industrial" perceptiblemente herrumbre roja (E6).

45 Los resultados de la tabla 3 de superficies de acero sometidas al tratamiento de conversión en la adherencia del barniz y el ensayo de caída de piedra determinan que tanto para un contenido de cobre relativo muy elevado (E7) como también reducido (E11) en el agente exento de cromo se influye positivamente en la adherencia del barniz. Para todos agentes según la invención en los que la relación molar A : C varía entre 1 : 14 y 37 : 1, los agentes exentos de cobre (EC7) son superiores para el tratamiento de conversión, siempre que el contenido total de circonio 50 (componente A) en el agente sea suficiente, para lograr una conversión de la superficie en caso de una relación molar ajustada óptimamente de D : B de "captadores de fluoruro" con respecto al contenido de flúor (EC6).

Ensayo	Componentes				z	Relaciones molares		*Capa de recubrimiento en mg/m ²	"Ensayo de agua de uso industrial"
	A Zr / mM	B F / mM	C Cu / mM	D Fe / mM		A : C	D : B		
EC1	10,6	65,8	-	3,0	6,21	-	1 : 22	26,6 / -	1-2
EC2	5,2	65,8	0,8	3,0	12,65	6,5 : 1	1 : 22	<1,5 / 67	3
E1	5,2	32,9	0,8	3,0	6,37	6,5 : 1	1 : 11	65 / 74	0-1
E2	10,6	65,8	1,6	3,0	6,21	6,5 : 1	1 : 22	61 / 121	0-1

* La capa de recubrimiento se determinó mediante análisis de fluorescencia por rayos X (FRX)

Tab.1

Influencia del contenido de flúor en el agente exento de cromo que contiene iones hierro (III) (D) sobre la formación de la capa de conversión sobre acero (MBS 25, empresa Chemetall), así como sobre la formación de herrumbre roja en "el ensayo de agua de uso industrial"

Tab.2
Influencia del contenido de flúor en el agente exento de cromo que contiene iones aluminio (D) sobre la formación de la capa de conversión sobre acero (MBS 25, empresa Chemetall), así como sobre la formación de herrumbre roja en el "ensayo de agua de uso industrial"

Ensayo	Componentes				z	Relaciones molares			# "Ensayo de agua de uso industrial" Herrumbre roja sí / no
	A Zr / mM	B F / mM	C Cu / mM	D Al / mM		A : C	D : B	D : B	
EC3	2,6	25,3	0,47	1,6	9,7	5,5 : 1	1 : 16	> 1 : 10	sí
E3	2,6	25,3	0,47	6,3	9,7	5,5 : 1	1 : 4	> 1 : 10	no
EC4	7,7	73,7	0,31	4,7	9,6	25 : 1	1 : 16	> 1 : 11	sí
E4	7,7	73,7	0,31	18,5	9,6	25 : 1	1 : 4	> 1 : 11	no
EC5	8,2	79,0	0,12	5,0	9,6	68 : 1	1 : 16	> 1 : 11	sí
E5	8,2	79,0	0,12	19,8	9,6	68 : 1	1 : 4	> 1 : 11	no
E6	11,0	105,3	1,6·10 ²	26,4	9,6	687 : 1	1 : 4	> 1 : 11	sí

"Ensayo de agua de uso industrial" modificado limitado a una formación de herrumbre roja > 10 % = "sí"

Tab.3
Influencia de las relaciones molares de circonio con respecto a cobre (A : C) en el agente exento de cromo sobre la infiltración corrosiva y el ensayo de caída de piedra de acero (CRS ST1405, empresa Sidca) barnizado por electroinmersión¹ y tratado con el agente exento de cromo

Ensayo	Componentes				Relaciones molares			* Ensayo de corrosión VDA	
	A Zr / mM	B F / mM	C Cu / mM	D Fe / mM	z	A : C	D : B	l/2 mm	#Valor de K (0,5-5)
EC6	0,22	3,3	0,79	3	15	1 : 3,5	1 : 1,1	5,0	4,5
EC7	1,1	8,6	-	3	7,82	∞	1 : 2,9	4,2	4,5
E7	0,55	5,3	7,7	3	9,64	1 : 14	1 : 1,8	3,0	4,0
E8	1,1	8,6	0,79	3	7,82	1,4 : 1	1 : 2,9	1,0	2,5
E9	1,1	8,6	0,31	3	7,82	3,5 : 1	1 : 2,9	1,6	3
E10	5,5	35,0	0,79	3	6,36	7 : 1	1 : 11,7	1,9	3
E11	1,1	8,6	0,03	3	6,21	37 : 1	1 : 2,9	3,7	4

¹ KTL, Cathoguard 310, espesor de capa 20 - 22 µm

* según la norma DIN 621415, 10 ciclos

según la norma DIN 55996-1

REIVINDICACIONES

1. Un agente acuoso exento de cromo para el tratamiento de conversión protector contra la corrosión de superficies metálicas que contiene

(A) uno o más compuestos hidrosolubles que contienen al menos un átomo seleccionado de los elementos titanio y/o circonio, no siendo la concentración total de estos elementos inferior a $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, pero no siendo superior a $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

(B) uno o más compuestos hidrosolubles como fuente de iones fluoruro que contienen al menos un átomo de flúor,

estando presentes en el agente los elementos mencionados de los componentes (A) y (B) correspondientes en una relación molar A : B de 1 : z, siendo z un número real y superior a 6, caracterizado porque el agente adicionalmente contiene

(C) uno o más compuestos hidrosolubles que liberan iones cobre que contienen al menos un átomo de cobre, así como

(D) uno o más compuestos hidrosolubles y/o hidrodispersables que liberan iones metálicos, pero que no son una fuente de iones fluoruro, que contienen al menos un átomo metálico seleccionado del grupo que consiste en calcio, aluminio y/o hierro, no siendo la relación molar D : B del número total de los átomos metálicos del

componente (D) con respecto al número total de los átomos de flúor del componente (B) inferior a $\frac{z-6}{4z}$,

estando compuesto el componente (D) por al menos un compuesto hidrosoluble y/o hidrodispersable que contiene al menos un átomo de aluminio y no siendo la relación molar del número total de iones aluminio del componente (D)

con respecto al número total de los átomos de flúor del componente (B) superior a $\frac{z-6}{z}$.

2. Agente según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar D : B del número total de átomos metálicos del componente (D) con respecto al número total de los átomos de flúor del componente (B) no es inferior a un valor para el que, después de la puesta en contacto del agente con una superficie de hierro con una duración del tratamiento de 90 s y una temperatura de tratamiento de 30 °C, se obtiene como resultado sobre la misma una capa de recubrimiento inferior a 20 mg/m² basada en los elementos del componente (A) seleccionados de titanio y/o circonio.

3. Agente según una de las reivindicaciones anteriores o las dos, caracterizado porque la relación molar D : B del número total de los átomos metálicos del componente (D) con respecto al número total de los átomos de flúor del

componente (B) no es inferior a $\frac{z-6}{3z}$, preferentemente no inferior a $\frac{z-6}{2z}$.

4. Agente según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar A : C del número total de átomos de los elementos titanio y/o circonio del componente (A) con respecto al número total de átomos de cobre del componente (C) no es inferior a 1 : 3, preferentemente no inferior a 2 : 3.

5. Agente según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las relaciones D : B y A : C no exceden en cada caso valores para los que, después de la puesta en contacto del agente con una superficie de hierro, preferentemente con una superficie de acero no aleado, con una duración del tratamiento de 90 s y una temperatura de tratamiento de 30 °C, se obtiene como resultado sobre la misma una capa de recubrimiento inferior a 20 mg/m² basada en los elementos del componente (A) seleccionados de titanio y/o circonio.

6. Agente según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente (D) está compuesto por al menos un compuesto hidrodispersable a base de silicatos que contiene aluminio, preferentemente por silicato de aluminio con una relación de átomos de aluminio con respecto a los de silicio de al menos 1 : 3.

7. Agente según una o varias reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido total de átomos de flúor correspondientes al componente (B) no excede 3 g/l, preferentemente 2 g/l, de modo particularmente preferente 1 g/l.

8. Agente según una o varias reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido total de oxoaniones de fósforo es inferior a 1 ppm.

9. Agente según una o varias reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el valor de pH del agente no es inferior a 2,5, preferentemente no es inferior a 3,5, pero no excede un valor de 5, preferentemente de 4,5.

10. Agente según la reivindicación 8, caracterizado porque para ajustar el contenido de ácido total está contenido adicionalmente un sistema tampón que presenta al menos un equilibrio de protólisis con un valor de pK en el intervalo de 2,0 a 5,0.

5 11. Un procedimiento de tratamiento de conversión protector contra la corrosión de superficies metálicas, que se seleccionan de superficies de hierro, acero, hierro y acero galvanizado o galvanizado con aleación, aluminio y/o cinc, así como las aleaciones correspondientes con una proporción de aleación de aluminio y/o cinc de al menos el 50 % en átomos, caracterizado porque la superficie metálica se pone en contacto con el agente acuoso exento de cromo según una o varias de las reivindicaciones anteriores.

10 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque después de la puesta en contacto del agente con la superficie metálica y antes de otro recubrimiento con un barniz de inmersión la superficie metálica no se seca.

15 13. Sustrato metálico que se ha tratado según una de las reivindicaciones 11 y 12 o las dos y presenta en su superficie un recubrimiento de titanio y/o de circonio no inferior a 20 mg/m², pero no superior a 150 mg/m².

20 14. Uso de un sustrato metálico según la reivindicación 13 para la fabricación de electrodomésticos, carcasas electrónicas, productos semiacabados, carrocerías en la fabricación de automóviles, así como en el sector de la construcción y en el sector de la arquitectura.