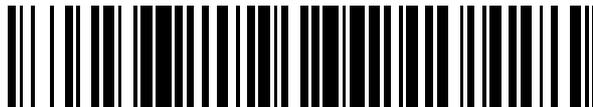


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 893**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2014** **E 14197667 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 3031951**

54 Título: **Control de proceso optimizado en el pretratamiento de metal anticorrosión a base de baños que contienen fluoruro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BROUWER, JAN-WILLEM;
STROMBERG, CHRISTIAN;
PILAREK, FRANK-OLIVER;
KRÖMER, JENS;
RESANO ARTALEJO, FERNANDO JOSE y
HENZE, NATASCHA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 654 893 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

Control de proceso optimizado en el pretratamiento de metal anticorrosión a base de baños que contienen fluoruro

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento anticorrosión, en el que se pone en contacto una serie de elementos constructivos con superficies metálicas de hierro y/o zinc con una solución acuosa de pretratamiento de pasivación que se encuentra en un tanque de sistema que contiene compuestos de los elementos zirconio y/o titanio así como una fuente de iones fluoruro. En el procedimiento de acuerdo con la invención se desecha una parte de esta solución de pretratamiento y se sustituye por una parte en volumen en total de tamaño al
10 menos igual de una o varias soluciones complementarias de este tipo mediante dosificación en el tanque de sistema del pretratamiento. Mientras que el desecho en función de la relación molar de los iones fluoruro con respecto al contenido en zirconio y/o titanio no debe quedar por debajo de un valor predeterminado, para garantizar también, en el caso de prescindir por completo del uso de productos químicos para la regulación de la tasa de decapado o estabilización de la carga iónica, un tratamiento anticorrosión satisfactorio de manera duradera, la dosificación de
15 solución complementaria tiene lugar de tal manera que está garantizado un mantenimiento de la concentración de los elementos zirconio y/o titanio en la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en forma de compuestos solubles en agua.

Las líneas de fabricación modernas, en las que tiene lugar un pretratamiento para el recubrimiento anticorrosión antes de la aplicación de un lacado, no solo se exige una alta velocidad de fabricación relacionada con un alto consumo de material por unidad de tiempo, sino también una alta flexibilidad con respecto a los elementos constructivos que van a tratarse, unido con variaciones con respecto al consumo de productos químicos y el tipo de carga de los baños empleados para ello. De este modo no es poco habitual y una práctica frecuente en la industria de suministros automovilísticos, que se use uno y el mismo baño de pretratamiento para el recubrimiento en serie de
20 diferentes elementos constructivos con diferentes porcentajes de superficie de distintos materiales metálicos. Por el contrario, en las cadenas de lacado de líneas de fabricación de la industria automovilística, se sumergen habitualmente carrocerías de igual construcción a velocidades de banda de 3 - 6 m/min en tanques de paso que contienen 150 - 450 m³ de la solución de pretratamiento y de esta manera se pretratan en serie, de modo que se pretratan hasta 80 carrocerías con en cada caso aproximadamente 100 m² de superficie metálica por hora.

Una supervisión precisa, continua de los procesos de pretratamiento, es en principio decisiva a este respecto para una dosificación óptima de los componentes activos y dado el caso, productos químicos de acción reguladora en el tratamiento superficial de superficies metálicas de elementos constructivos. Este esfuerzo puede realizarse, en líneas de fabricación modernas, solo mediante una supervisión en su mayor parte automatizada y un control de la dosificación de productos químicos de proceso, para mantener una relación óptima de forma duradera de productos químicos en los baños de proceso, para poder satisfacer los principios de la eficiencia de materiales y una calidad de pretratamiento constante.

En especial, desde hace tiempo se conoce y se ha establecido el pretratamiento de pasivación de elementos constructivos metálicos a base de soluciones acuosas de pretratamiento ácidas de metalatos de flúor de los elementos zirconio y/o titanio como alternativas al procedimiento de cromatización que, debido a las propiedades tóxicas de los compuestos de cromo (VI) se usa cada vez menos. Por regla general, a las soluciones de pretratamiento de este tipo se le añaden componentes activos adicionales que mejorarán adicionalmente el efecto anticorrosión y la adherencia de la laca. A modo de ejemplo, se menciona en este caso el documento EP 1 571 237, que divulga una solución de pretratamiento adecuada para diferentes superficies de metal que contienen hasta 5000 ppm de zirconio y/o titanio así como hasta 100 ppm de fluoruro libre. Adicionalmente, la solución puede contener componentes adicionales seleccionados de clorato, bromato, nitrito, nitrato, permanganato, vanadato, peróxido de hidrógeno, wolframato, molibdato o en cada caso los ácidos correspondientes. Así mismo pueden estar presentes polímeros orgánicos. Después del tratamiento con una solución de este tipo, las superficies de metal pueden lavarse de nuevo con una solución de pasivación adicional.

Un baño de pretratamiento para la generación de una capa de conversión de pasivación sobre superficies de metal requiere en el caso individual por lo tanto de una pluralidad de componentes activos que deben dosificarse regularmente posteriormente durante el funcionamiento de un baño de pretratamiento. En el sentido de una eficiencia de material lo más alta posible una necesidad constante consiste en configurar los procedimientos de pretratamiento de manera que se ahorre en recursos, es decir en condiciones en las que puede reducirse el gasto de componentes activos.

El documento DE 10 2008 038653 divulga en este contexto un procedimiento en el que los componentes activos arrastrados con el elemento constructivo en el lavado se devuelven a un pretratamiento en las aguas de lavado antes del verdadero pretratamiento para la generación de una capa por conversión a base de zirconio y/o titanio. En este prelavado, el porcentaje de componentes activos devueltos provoca una pasivación parcial que se termina en el pretratamiento posterior. De esta manera, se logra reducir ya la cantidad de componentes activos real, usada por elemento constructivo que va a tratarse y así aumentar la eficiencia de los materiales.

65

A pesar de estos avances en cuanto a la eficiencia de los materiales, el gasto de mantenimiento de un baño de pretratamiento en el funcionamiento continuo es enormemente grande, dado que la cantidad de los componentes activos debe mantenerse constante naturalmente un intervalo de regulación predeterminado por el tipo de pretratamiento.

Además, en el funcionamiento continuo de un baño de pretratamiento tiene lugar un enriquecimiento de componentes disueltos en agua, que o bien se decapan a partir de superficies de metal de los elementos constructivos tratados, representan reactivos de los componentes activos o se arrastran de etapas de tratamiento previas, tales como, por ejemplo, una etapa de purificación de química húmeda, al baño de pretratamiento. Un baño de pretratamiento pretende por lo tanto, en función de la naturaleza material de los elementos constructivos que van a tratarse, el tipo de pretratamiento así como las etapas de tratamiento previas y el control de proceso técnico de procedimiento, un equilibrio estacionario, pretendiéndose a este respecto, entre otras cosas, concentraciones de equilibrio para determinados componentes que pueden repercutir de manera desventajosa en el resultado del pretratamiento. Es decir, no es suficiente suministrar posteriormente componentes activos únicamente. Más bien, se necesita con frecuencia también el uso de productos químicos de acción reguladora para impedir que empeore la calidad del pretratamiento durante el funcionamiento.

De este modo, el documento DE 10 2008 014465 informa en cuanto al tratamiento anticorrosión de elementos constructivos metálicos por medio de soluciones de pretratamiento de metalatos de flúor de los elementos zirconio y/o titanio, de modo que es decisivo el mantenimiento de una relación molar óptima de iones fluoruro con respecto a elementos de los elementos zirconio y/o titanio en el pretratamiento en serie, es decir, en el funcionamiento continuo. Además, en ese documento se propone para una calidad buena constante del pretratamiento anticorrosión, dosificar determinadas cantidades de captadores de fluoruro al baño de pretratamiento. Los captadores de fluoruro representan por consiguiente productos de acción reguladora y se seleccionan en el caso especial preferentemente de compuestos que liberan iones aluminio, iones calcio y/o iones hierro. En este contexto, se establece en el mismo a su vez que un porcentaje relativo alto de iones aluminio en el baño de pretratamiento inhibe la formación de capa de conversión a base de titanio y/o circonio en particular sobre superficies de acero de los elementos constructivos, de modo que resultan deposiciones de capa tendencialmente menores y con ello una protección contra la corrosión insuficiente.

Cada adición de un captador de fluoruro como producto químico de acción reguladora para el mantenimiento del rendimiento del pretratamiento debe llevar por consiguiente a concentraciones previsibles con exactitud de los componentes activos en el baño de pretratamiento, por otro lado, no puede garantizarse que el pretratamiento en serie de elementos constructivos tenga lugar en condiciones de proceso óptimas, en concreto, manteniendo los límites de parámetro de sustancias hallados empíricamente. En este caso existe adicionalmente la dificultad de determinar con técnica de medición directamente la cantidad de fluoruro total o fluoruro libre, dado que los métodos convencionales se basan en la determinación de electrodos selectivos de iones y por lo tanto en equilibrios químicos que se ajustan lentamente. La derivación del tamaño real para el ajuste del tamaño teórico por medio de captadores de fluoruro está sujeta por lo tanto a una indeterminación temporal, que en función del proceso de fabricación, puede encontrarse en el orden de magnitud del tiempo de tratamiento del elemento constructivo metálico. Una calidad constante del pretratamiento anticorrosión en serie por medio de soluciones acuosas ácidas de pretratamiento de metalatos de flúor de los elementos zirconio y/o titanio, puede garantizarse por lo tanto solo con un alto gasto analítico y técnico de procedimiento y no en último lugar el uso de cantidades considerables de productos químicos reguladores. El documento WOA-2013/126632 divulga soluciones complementarias para soluciones de conversión que contienen Zr. La solución complementaria contiene compuestos de circonio que contienen flúor y libres de flúor. Un aparte de la solución de conversión consumida se desecha. El objetivo de la presente invención consiste por lo tanto en simplificar considerablemente, en el tratamiento anticorrosión en serie de elementos constructivos que presentan superficies metálicas por medio de soluciones acuosas ácidas de pretratamiento de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio, el gasto técnico de procedimiento para la supervisión y el control de los parámetros relevantes para el proceso y al mismo tiempo aumentar claramente la eficiencia de materiales en cuanto al uso de los productos químicos de baño reguladores. Además, el objetivo consistía en optimizar el proceso de manera que tenga lugar una conversión protectora antes de la corrosión a base de los elementos zirconio y/o titanio en particular sobre las superficies de hierro de los elementos constructivos tratados en serie, que entonces, en interacción con un recubrimiento de imprimación orgánico o una laca de inmersión orgánica, cumple los altos requisitos en cuanto a una protección contra la corrosión permanente.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para el tratamiento anticorrosión de una pluralidad de superficies metálicas de elementos constructivos en serie que presentan zinc y/o hierro, en el que cada uno de estos elementos constructivos se pone en contacto con una solución acuosa de pretratamiento de pasivación que se encuentra en un tanque de sistema a una temperatura inferior a 50 °C, en el que la solución acuosa de pretratamiento de pasivación contiene uno o varios compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio y uno o varios compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, y la puesta en contacto tiene lugar durante un tiempo tal que sobre las superficies metálicas de zinc y/o hierro resulta una deposición de capa de al menos 0,1 mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio, sin embargo ninguna de estas superficies metálicas presenta una deposición de capa de más de 0,7 mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio, y en el que durante el tratamiento anticorrosión de los elementos constructivos en

serie se desecha una parte de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación del tanque de sistema y se sustituye por una parte en volumen en total al menos del mismo tamaño de una o varias soluciones complementarias mediante dosificación en el tanque de sistema de manera que resulta un mantenimiento de la concentración de los elementos zirconio y/o titanio en la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en forma de compuestos solubles en agua, caracterizado además por que se mantiene una concentración de los elementos zirconio y/o titanio en la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en forma de compuestos solubles en agua de al menos 0,05 mmol/l, pero de, en conjunto, menos de 0,8 mmol/l en el tanque de sistema, y la relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro (en adelante "cantidad total de flúor"), con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos solubles en agua (en adelante "cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio") en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias es menor que la misma relación en la solución acuosa de pretratamiento de pasivación, sin embargo no es inferior a 4,5, y el desecho de solución acuosa de pretratamiento de pasivación en litros por metro cuadrado de superficies metálicas de zinc y hierro tratado en serie adopta al menos el siguiente valor, es decir es mayor o igual al siguiente valor:

$$VW = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (1)$$

VW: desecho de solución de pretratamiento en l/m²;

c_B^{Me} : concentración de zirconio y/o titanio en la solución de pretratamiento en mmol/l;

Z_E : relación molar de la cantidad total de flúor con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias con la condición de que es válido lo siguiente:

$$Z_E < \frac{2,8 \text{ mmol l}^{-1}}{c_B^{Me}} + 6$$

El procedimiento de acuerdo con la invención provoca que a través del desecho regulado del porcentaje de fluoruro libre en la solución de pretratamiento no se supere ningún valor para el comience ya un cambio estructural de la capa de conversión, que regularmente va acompañado de un empeoramiento de las propiedades anticorrosión y de adherencia de laca.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el desecho de solución de pretratamiento para alcanzar el mismo fin, adopta al menos el siguiente valor:

$$VW = \frac{3 \cdot (Z_E - 2,4)}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (1')$$

de manera especialmente preferente adopta al menos el siguiente valor:

$$VW = \frac{7 \cdot (Z_E - 2,4)}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (1'')$$

El desecho es de acuerdo con la invención el volumen de líquido de solución de pretratamiento normalizado a la superficie unitaria (1 m²) de los elementos constructivos que van a tratarse, que abandona el tanque de sistema durante el pretratamiento en serie mediante arrastre pasivo o debido a un rebosamiento continuo o discontinuo por metro cuadrado de elemento constructivo tratado.

Un pretratamiento en serie de acuerdo con la presente invención existe cuando se pone en contacto una pluralidad de elementos constructivos con solución de pretratamiento que se encuentra en el tanque de sistema, teniendo lugar la puesta en contacto de los elementos constructivos individuales uno tras otro y por lo tanto separados entre sí en el tiempo. El tanque de sistema es a este respecto el recipiente en el que se encuentra la solución de pretratamiento para el fin del pretratamiento de pasivación en serie.

El intervalo que va a ajustarse en el procedimiento de acuerdo con la invención para la deposición de capa con respecto a los elementos Zr y/o Ti, puede determinarse por medio de análisis de fluorescencia de rayos X (RFA) después de calibración por medio de superficies de metal recubiertas con soluciones de molaridad conocida de H₂ZrF₆ y H₂TiF₆ en el procedimiento *Dry-in-Place*. Las soluciones de molaridad conocida se aplican para la producción de la chapa de muestra de calibración en un grosor de película húmeda definido y la película húmeda se seca por completo. La determinación de la deposición de capa real de acuerdo con la presente invención puede realizarse por medio de esta chapa de muestra de calibración tanto después del secado de las superficies pretratadas y lavadas de los elementos constructivos o después del pretratamiento y del primer lavado, por ejemplo después del lavado de una carrocería inmediatamente después del pretratamiento al pasar un denominado anillo de sujeción en húmedo, en el que se aplica agua de lavado mediante varias válvulas de rociado.

Los compuestos en el sentido de la presente invención son "solubles en agua", cuando su solubilidad en agua desionizada con una conductividad de no más de $1 \mu\text{Scm}^{-1}$ a una temperatura de 20°C asciende al menos a 1 g/l .

5 Tal como se deduce de la solución del objetivo, el mantenimiento de la concentración de los elementos zirconio y/o titanio puede tener lugar mediante dosificación de una o varias soluciones complementarias en el tanque de sistema. En el volumen total dosificado de la solución complementaria o de las soluciones complementarias, la relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos disueltos en agua con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos disueltos en agua, no será inferior a 4,5. Por debajo de este
 10 valor, la dosificación de una cantidad necesaria de compuestos disueltos en agua de los elementos zirconio y/o titanio no tendrá lugar de manera practicable, dado que los compuestos tienden a formar soluciones coloidales y por lo tanto precipitados escasamente solubles, de modo que una dosificación que sirve para el mantenimiento de los componentes activos en la solución de pretratamiento de la solución complementaria de este tipo, apenas puede tener lugar de manera fiable. En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la relación molar de la cantidad total de flúor con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias, por lo tanto, no es inferior a 5,0, de manera especialmente preferente no es inferior a 5,5. Al contrario, se prefiere que la misma relación en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias en procedimientos de acuerdo con la invención, sea menor que
 15 $\frac{0,4 \text{ mmol l}^{-1}}{0,05} + 6$ o alternativamente menor que 9,25, de modo que el desecho necesario de solución de pretratamiento presente un límite superior de este tipo, en el que los procedimientos de acuerdo con la invención puedan hacerse funcional esencialmente para todas las soluciones de pretratamiento abarcadas de manera aun económicamente útil.

En adelante, para la simplificación lingüística, se remite únicamente a una solución complementaria y no obstante estará abarcado el caso de que se dosifiquen varias soluciones complementarias de composición igual o diferente al tanque de sistema para compensar el desecho y para el mantenimiento de la concentración de zirconio y/o titanio. Es decir, cuando a continuación se hace referencia a una solución complementaria y en especial a una propiedad extensiva o específica de la misma, está siempre incluida la suma de todas las soluciones complementarias dosificadas y las propiedades extensivas o específicas promediadas de las mismas en consideración sumaria.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención realiza, debido al desecho controlado de solución de baño y la dosificación posterior que acompaña a esto de solución complementaria, que el enriquecimiento en fluoruro libre en la solución de pretratamiento se limite de tal manera que se impide una repercusión desventajosa sobre el recubrimiento de conversión a base de los elementos zirconio y/o titanio. Cabe destacar además que el procedimiento de acuerdo con la invención hace innecesaria una dosificación de captadores de fluoruro, es decir, compuestos que se unen a los fluoruros libres y por lo tanto reducen su concentración, dado que la concentración de fluoruro libre se controla por completo a través del desecho de la solución de baño. El desecho mínimo ha de ajustarse para las condiciones previas predeterminadas en cuanto a la concentración de componentes activos en la solución de pretratamiento y la deposición de capa prevista de como máximo $0,7 \text{ mmol/m}^2$ con respecto a los
 35 elementos zirconio y titanio de acuerdo con el término hallado de manera semiempírica (1) o los términos semiempíricos preferidos (1') y (1''). Estos términos para el desecho mínimo dependen únicamente de la concentración concreta de zirconio y/o titanio en la solución de pretratamiento y de la relación de los elementos flúor en forma de compuestos disueltos en agua con respecto a la cantidad total de zirconio y/o titanio en forma de compuestos disueltos en agua en la solución complementaria. De manera correspondiente, para el mantenimiento de las condiciones de procedimiento óptimas en el pretratamiento se requiere únicamente la determinación de la concentración de los componentes activos en forma de los elementos zirconio y/o titanio, que de todos modos ha de controlarse para una formación de capa de conversión suficiente. La monitorización de la cantidad de fluoruro libre en la solución de pretratamiento es innecesaria en el procedimiento de acuerdo con la invención.

50 Dado que, tal como ya se expuso, puede prescindirse de la dosificación de captadores de fluoruro a la solución de pretratamiento, su porcentaje en el volumen dosificado de acuerdo con la invención de la solución complementaria es bajo por motivos de eficiencia de materiales. Por consiguiente, los procedimientos de acuerdo con la invención son procedimientos preferidos para los que la relación molar de la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en cada caso con respecto a la cantidad total de uno de los elementos calcio, magnesio, aluminio, boro, hierro, manganeso o wolframio en forma de compuestos solubles en agua en el volumen total dosificado de la solución complementaria es superior a $5 : 1$, de manera especialmente preferente superior a $10 : 1$.

Una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que ya con concentraciones relativamente bajas de componentes activos para la protección contra la corrosión y la adherencia a una imprimación orgánica aplicada posteriormente, se consiguen deposiciones de capa suficientes de zirconio y/o titanio. En este contexto, para la eficiencia de materiales se prefieren aquellos procedimientos de acuerdo con la invención en los que la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en el tanque de sistema contiene en conjunto menos de $0,65 \text{ mmol/l}$, de manera especialmente preferente menos de $0,55 \text{ mmol/l}$, en particular preferentemente en conjunto menos de $0,325 \text{ mmol/l}$ de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio. Una baja concentración de componentes activos lleva también a que el porcentaje estacionario de estos compuestos,
 65

introducido mediante arrastre en un lavado posterior, sea bajo. Esto es regularmente así mismo ventajoso, dado que un tiempo de contacto adicional de los elementos constructivos con composiciones que contienen componentes activos, lleva con frecuencia a un empeoramiento de las propiedades anticorrosión, de modo que el lavado ha de mantenerse habitualmente en su mayor parte libre de porcentajes arrastrados a partir del tanque de sistema del pretratamiento. En las formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención, esto no es necesario o puede prescindirse de medidas especiales para la reducción de los porcentajes de componentes activos en el tanque de sistema del lavado, por ejemplo el ajuste de un rebosamiento elevado, es decir desecho de solución de lavado.

Para un procedimiento de acuerdo con la invención especialmente económico y para garantizar que está contenida una cantidad suficiente de fluoruro libre en la solución de pretratamiento del tanque de sistema para una formación de capa de conversión que va a tener lugar en condiciones de proceso habituales, se prefiere cuando el desecho de solución acuosa de pretratamiento de pasivación no es mayor que el siguiente valor en litros por metro cuadrado de elemento constructivo metálico tratado en serie:

$$VV = \frac{7(Z_E - 2,4)}{0,4 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (2)$$

VV: desecho de solución de pretratamiento en l/m²;

c_B^{Me} : concentración de zirconio y/o titanio en la solución de pretratamiento en mmol/l;

Z_E : relación molar de la cantidad total de flúor con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias.

Además, para una buena estabilidad y conversión de las superficies metálicas de los elementos constructivos es ventajoso, cuando el valor de pH de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en un procedimiento de acuerdo con la invención preferida no es inferior a 3,0, de manera especialmente preferente no es inferior a 3,5, sin embargo preferentemente no es superior a 5,0, de manera especialmente preferente no es superior a 4,5.

El "valor de pH" de acuerdo con la presente invención corresponde al logaritmo negativo de la actividad de los iones hidronio a 20°C y puede determinarse por medio de electrodos de vidrio sensibles al pH.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente a temperaturas relativamente bajas, de modo que pueden desprejarse las pérdidas por evaporación en el tanque de sistema de la solución de pretratamiento. Por consiguiente, en un procedimiento de acuerdo con la invención preferida la temperatura de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación no es superior a 45 °C, de manera especialmente preferente no es superior a 40 °C, de manera especialmente preferente no es superior a 35 °C.

El desecho previsto en el procedimiento de acuerdo con la invención de solución de pretratamiento puede tener lugar durante el tratamiento anticorrosión de la pluralidad de elementos constructivos debido al proceso solo de manera casi continua o de manera discontinua. El proceso de acuerdo con la invención del tratamiento en serie requiere que con cada elemento constructivo tratado, una cierta cantidad de solución de pretratamiento abandone irrevocablemente el tanque de sistema. El porcentaje arrastrado con cada elemento constructivo tratado en el desecho depende de su naturaleza según sea discreta y por lo tanto discontinua y de las condiciones de tratamiento concretas y la geometría de los elementos constructivos. Además, el porcentaje arrastrado en el desecho solo está accesible debido a una regulación, por ejemplo mediante rotación o vuelco de los elementos constructivos al sumergirse en la solución de pretratamiento o al sacar los elementos constructivos al levantar los elementos constructivos a partir del tanque de sistema del pretratamiento. Las medidas técnicas de procedimiento de este tipo son sin embargo costosas y habitualmente se no justifican por ninguna plusvalía especial. Sin embargo, los procedimientos en el estado de la técnica se hacen funcionar en principio de modo que los elementos constructivos solución de pretratamiento se reparten de manera exhaustiva, no según las reglas, y habitualmente se arrastran menos de 50 ml por metro cuadrado de superficie tratada. Cuando en adelante se orienta a un desecho casi discontinuo o discontinuo, se menciona únicamente el volumen desalimentado activamente de solución de pretratamiento y ha de tenerse en cuenta que el porcentaje arrastrado pasivamente en el desecho se desecha siempre de manera discontinua con cada elemento constructivo tratado.

De acuerdo con la invención, el desecho de solución acuosa de pretratamiento de pasivación tiene lugar por lo tanto preferentemente tanto mediante arrastre de solución de pretratamiento con cada elemento constructivo de la serie de elementos constructivos que van a tratarse como también mediante desalimentación activa de solución de pretratamiento en cada caso a partir del tanque de sistema del pretratamiento.

Para un desecho discontinuo, el volumen de solución de pretratamiento que va a desalimentarse activamente puede adaptarse a la deposición de capa desprendida en la etapa de pretratamiento sobre los elementos constructivos con respecto a los elementos zirconio y/o titanio, para desalimentar, para una deposición de capa que ha de conseguirse de zirconio y/o titanio, si bien tanto como sea necesario, pero no más de lo necesario de solución de pretratamiento y de esta manera proceder de la manera más económica posible.

En el funcionamiento discontinuo, se prefieren a este respecto aquellos procedimientos, en los que el desecho discontinuo VW_d de solución acuosa de pretratamiento de pasivación tiene lugar después del pretratamiento de un número determinado n de elementos constructivos i , adoptando el desecho discontinuo al menos el siguiente valor en litros para un número n de elementos constructivos i tratados en serie:

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} \cdot S_i^{Zn} + x_i^{Fe} \cdot S_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_d^n \quad (3)$$

VW_d : desecho discontinuo en litros;

VW_d^n : desecho mediante arrastre mediante n elementos constructivos en litros con la condición de que es válido lo siguiente:

$$VW_d^n \leq \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} \cdot S_i^{Zn} + x_i^{Fe} \cdot S_i^{Fe}) \cdot A_i$$

x_i^{Zn} : porcentaje de superficies de zinc con respecto a la superficie total de zinc y hierro del i ésimo elemento constructivo tratado en serie;

x_i^{Fe} : porcentaje de superficies de hierro con respecto a la superficie total de zinc y hierro del i ésimo elemento constructivo tratado en serie;

S_i^{Zn} : deposición de capa en mmol/m^2 con respecto a los elementos zirconio y/o titanio sobre las superficies de zinc con pretratamiento anticorrosión del i ésimo elemento constructivo tratado en serie; y

S_i^{Fe} : deposición de capa en mmol/m^2 con respecto a los elementos zirconio y/o titanio sobre las superficies de hierro con pretratamiento anticorrosión del i ésimo elemento constructivo tratado en serie;

A_i : superficie total de las superficies metálicas de zinc y hierro del i ésimo elemento constructivo tratado en serie; y

n : número natural positivo $\{n \in \mathbb{N} \mid n \geq 1\}$

Como límite superior preferido para la solución de pretratamiento desalmentada de manera discontinua se prefieren procedimientos de acuerdo con la invención, en los que el desecho discontinuo en litros para un número n de elementos constructivos i tratados en serie no supera el valor

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{0,4 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} \cdot S_i^{Zn} + x_i^{Fe} \cdot S_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_d^n \quad (4)$$

en la que para la relación molar de la cantidad total de flúor con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en la solución complementaria se cumple la siguiente condición:

$$Z_E < \frac{0,4 \text{ mmol l}^{-1}}{c_B^{Me}} + 6$$

Naturalmente, el desecho que va a ajustarse de acuerdo con la invención puede efectuarse también de manera casi discontinua. Para este modo de funcionamiento se prefiere cuando el desecho tiene lugar mediante desalimentación activa de solución acuosa de pretratamiento de pasivación y la sustitución de la solución de pretratamiento desechada con solución complementaria de manera continua durante el pretratamiento de los elementos constructivos en serie, de manera especialmente preferente mediante alimentación de un flujo volumétrico constante de solución complementaria sustituida en el tanque de sistema del pretratamiento, realizándose el desecho continuo de solución acuosa de pretratamiento de pasivación preferentemente en su mayoría mediante un rebosamiento de un tanque de sistema abierto.

"En su mayor parte" significa en este contexto que más del 50%, preferentemente más del 80% de la parte accesible de una regulación de la solución de pretratamiento desechada, a la que no pertenece la parte del desecho inevitable provocada por el efecto añadido de los elementos constructivos o la película húmeda adherida sobre los elementos constructivos, se elimina mediante un rebosamiento a partir del tanque de sistema. Es decir, el rebosamiento representa un tipo especialmente preferido del desecho mediante desalimentación activa. Como alternativa, el desecho continuo puede realizarse también mediante desalimentación de un flujo volumétrico constante a partir del tanque de sistema.

En un procedimiento de acuerdo con la invención preferida, el desecho continuo adopta al menos el siguiente valor en litros por metro cuadrado de superficies metálicas de zinc y hierro tratado en serie, para desalmentar, para una deposición de capa de zirconio y/o titanio que ha de alcanzarse, si bien tanto como sea necesario, pero no más de lo necesario de solución de pretratamiento y de esta manera proceder de la manera más económica posible:

$$VW_C = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{Zn} \cdot \bar{S}^{Zn} + \bar{x}^{Fe} \cdot \bar{S}^{Fe}) \cdot \bar{A} - \overline{VW}_a \quad (5)$$

VW_C : desecho continuo en litros;

\overline{VW}_a : desecho promediado mediante arrastre en litros con la condición de que es válido lo siguiente:

5

$$\overline{VW}_a \leq \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{Zn} \cdot \bar{S}^{Zn} + \bar{x}^{Fe} \cdot \bar{S}^{Fe}) \cdot \bar{A};$$

\bar{x}^{Zn} : porcentaje promediado de superficies de zinc con respecto a la superficies totales de zinc y hierro de una serie de elementos constructivos tratados;

10 \bar{x}^{Fe} : porcentaje promediado de superficies de hierro con respecto a la superficies totales de zinc y hierro de una serie de elementos constructivos tratados;

\bar{S}^{Zn} : deposición de capa promediada en mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio sobre las superficies de zinc con pretratamiento anticorrosión de los elementos constructivos tratados en serie; y

15 \bar{S}^{Fe} : deposición de capa promediada en mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio sobre las superficies de hierro con pretratamiento anticorrosión de los elementos constructivos tratados en serie

\bar{A} : superficie promediada de los elementos constructivos en m².

20 En este sentido ha de observarse que para los valores medios respectivos, se hace el promedio siempre a través de las mismas superficies metálicas tratadas, siendo la unidad más pequeña, a través de la que puede promediarse, el elemento constructivo respectivo que va a tratarse.

Como límite superior preferido para solución de pretratamiento desalimentada de manera continua se prefieren procedimientos de acuerdo con la invención en los que el desecho continuo en litros por metro cuadrado de superficies metálicas de zinc y hierro tratado en serie no supera el valor

25

$$VW_C = \frac{Z_E - 2,4}{0,4 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{Zn} \cdot \bar{S}^{Zn} + \bar{x}^{Fe} \cdot \bar{S}^{Fe}) \cdot \bar{A} - \overline{VW}_a \quad (6),$$

en los que para la relación molar de la cantidad total de flúor con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en la solución complementaria se cumple la siguiente condición:

30

$$Z_E < \frac{0,4 \text{ mmol l}^{-1}}{c_B^{Me}} + 6$$

35 El desecho y la deposición de capa son variables dependientes entre sí, de modo que tanto en el funcionamiento casi continuo como discontinuo, es suficiente la medición de la deposición de capa real (S,S_i) al conocer la concentración de baño de zirconio y/o titanio, para fijar, a través del ajuste del desecho continuo o discontinuo el estado teórico en cuanto a la deposición de capa para elementos constructivos adicionales y sustrato adherente de laca protector de manera óptima frente a la corrosión. Es decir, el procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar para la parte del desecho, que ha de alimentarse activamente, una regulación efectiva que requiere únicamente la monitorización de la cantidad de zirconio y/o titanio en la solución de pretratamiento y sobre las superficies de hierro y zinc. Las deposiciones de capa (S,S_i) con respecto a los elementos zirconio y/o titanio puede determinarse a este respecto directamente después del pretratamiento del elemento constructivo por medio de análisis de fluorescencia de rayos X sobre la superficie de metal tratada respectiva tal como se describió anteriormente. En una forma de realización preferida, el desecho discontinuo se lleva a cabo inmediatamente después del primer lavado, efectuándose el primer lavado preferentemente por medio de un denominado anillo de sujeción en húmedo mediante rociado de los elementos constructivos con la primera agua de lavado, alimentándose el agua de lavado a su vez preferentemente al menos en parte como parte de la solución complementaria en la solución de pretratamiento. De este modo se garantiza que la determinación de la deposición de capa tenga lugar lo más próxima posible en el tiempo al pretratamiento real, de modo que puede tener lugar casi inmediatamente un ajuste óptimo de la solución de pretratamiento a través de la regulación del desecho por medio de la deposición de capa. En este contexto se prefiere también que el desecho tenga lugar de manera casi continua o cuando sea de manera discontinua, en la medida de lo posible, después de cada pretratamiento de solo un bajo número n de elementos constructivos.

55 En una forma de realización simplificada y por lo tanto preferida de los procedimientos de acuerdo con la invención, en los que el desecho tiene lugar al menos en parte mediante desalimentación activa continua o discontinua de solución de pretratamiento, puede ajustarse el desecho en cada caso al menos siguiente:

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M\#}(Z_E - 6)} \cdot 0,1 \text{ mmol m}^{-2} \cdot \sum_1^n (x_i^{Zn} + x_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_d^n \quad (3')$$

de manera especialmente preferente al menos:

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M\#}(Z_E - 6)} \cdot 0,3 \text{ mmol m}^{-2} \cdot \sum_1^n (x_i^{Zn} + x_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_d^n \quad (3'')$$

en particular preferentemente al menos:

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M\#}(Z_E - 6)} \cdot 0,7 \text{ mmol m}^{-2} \cdot \sum_1^n (x_i^{Zn} + x_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_d^n \quad (3''')$$

o al menos:

$$VW_C = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M\#}(Z_E - 6)} \cdot 0,1 \text{ mmol m}^{-2} \cdot \bar{A} - \overline{VW}_C \quad (5')$$

de manera especialmente preferente al menos:

$$VW_C = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M\#}(Z_E - 6)} \cdot 0,3 \text{ mmol m}^{-2} \cdot \bar{A} - \overline{VW}_C \quad (5'')$$

en particular preferentemente al menos:

$$VW_C = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M\#}(Z_E - 6)} \cdot 0,7 \text{ mmol m}^{-2} \cdot \bar{A} - \overline{VW}_C \quad (5''').$$

La simplificación en el ajuste del desecho al menos necesario discontinuo o continuo (VW_C , VW_d) consiste en que el ajuste tiene lugar independientemente de la deposición de capa, teniéndose en cuenta sin embargo que el porcentaje de fluoruro libre se encuentra en los intervalos límite aún no desventajosos, que garantizan aún una formación de capa de conversión suficiente o un empeoramiento aún no desventajoso de la misma.

En una forma de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención se forma al menos el 80% de las superficies del elemento constructivo de superficies de los sustratos hierro, zinc y aluminio, representando de manera especialmente preferente al menos el 50% de las superficies del elemento constructivo superficies metálicas de los sustratos hierro y/o zinc, seleccionándose a su vez preferentemente al menos el 10%, de manera especialmente preferente al menos el 20%, de las superficies metálicas del elemento constructivo de superficies del sustrato hierro. Como superficies de los sustratos hierro, zinc y aluminio son válidas también sus aleaciones siempre que su constituyente de aleación principal se forme por el elemento sustrato respectivo.

Al procedimiento de acuerdo con la invención pueden seguirle etapas de procedimiento adicionales seguirse etapas de procedimiento adicionales para el tratamiento superficial. En un procedimiento preferido, después de la puesta en contacto con la solución acuosa de pretratamiento de pasivación con o sin etapas de lavado interpuestas un recubrimiento con un sistema aglutinante orgánico, sigue preferentemente un recubrimiento de laca en polvo o lacado por inmersión, de manera especialmente preferente un lacado por electroinmersión, en particular preferentemente un lacado por electroinmersión catódico. En el caso del lacado por inmersión posterior, en particular de un lacado por electroinmersión posterior, después de la puesta en contacto con la solución acuosa de pretratamiento de pasivación y antes del lacado por inmersión no tiene lugar preferentemente ninguna etapa de secado, caracterizándose una etapa de secado por la realización de medidas técnicas para secar las superficies del elemento constructivo, por ejemplo mediante suministro de energía térmica o mediante suministro de una corriente de aire seco.

Después del tratamiento de acuerdo con la invención de los elementos constructivos en serie, es decir, después de la puesta en contacto por medio de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación, y antes de un posible recubrimiento con un sistema aglutinante orgánico, no sigue, en una forma de realización preferida, ninguna etapa de tratamiento adicional con una solución acuosa, en el que la solución contiene más del 10 % del porcentaje de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio, en particular ninguna etapa de tratamiento adicional tal que sirva para formar sobre al menos una superficie de metal del elemento constructivo un recubrimiento que contiene elementos metálicos o semimetálicos ajenos al sustrato con una deposición de capa de más de 0,1 mmol/m² con respecto a estos elementos ajenos al sustrato. Tal como ya se ha mencionado, un tratamiento posterior de este tipo es con frecuencia perjudicial para la pasivación

generada anteriormente por medio de la solución de pretratamiento. "Ajeno al sustrato" en este contexto es cualquier elemento que no sea un elemento de aleación principal del sustrato en cuestión.

5 En un procedimiento de acuerdo con la invención preferido adicional, inmediatamente después de la puesta en
contacto con la solución acuosa de pretratamiento de pasivación, tiene lugar una etapa de lavado mediante la
puesta en contacto de los elementos constructivos con una solución de lavado que se encuentra en un tanque de
sistema, desechándose durante el tratamiento anticorrosión de los elementos constructivos en serie una parte de la
solución de lavado y sustituyéndose por una parte en volumen de tamaño al menos igual de una solución de lavado
10 complementaria, que contiene en conjunto menos de 10^{-5} mol/l de compuestos solubles en agua de los elementos
zirconio y/o titanio y preferentemente menos de 10^{-4} mol/l de compuestos solubles en agua, que representan una
fuente de iones fluoruro, con respecto al elemento flúor. También en este caso se garantizará que se tolera un
enriquecimiento de componentes activos a partir de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en la
solución de lavado solo hasta un cierto grado, dado que, de lo contrario, no puede descartarse por completo un daño
de la capa pasiva.

15 Por motivos económicos, se prefiere sin embargo que en la etapa de lavado, el desecho de la solución de lavado por
superficie total de los elementos constructivos tratados en serie ascienda a menos de 2 litros/m². Debido a la
concentración de baño relativamente baja de zirconio y/o titanio en la solución acuosa de pretratamiento de
pasivación, puede mantenerse sin embargo siempre este límite superior, sin que fueran necesarias adicionalmente
medidas para el tratamiento de la solución de lavado.

20 Se prefiere además cuando al menos una parte de la solución de lavado desechada se alimenta como solución
complementaria en el tanque de sistema del pretratamiento acuoso de pasivación, siendo necesaria regularmente
además la dosificación de una solución complementaria concentrada para el mantenimiento de la concentración del
baño de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio en la solución acuosa de pretratamiento
de pasivación.

25 Es decir, los compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio, en el contexto de la presente
invención tanto para la provisión en la solución de pretratamiento como también en las soluciones complementarias
no están limitados a ninguna clase de compuestos determinada, se prefieren sin embargo oxifluoruro de los
elementos respectivos, de manera especialmente preferente los ácidos de flúor así como sus sales. Pero también
puede emplearse carbonato de zirconio básico o sulfato de titanilo, debiendo hacerse reaccionar estos compuestos
después, no obstante, debido a la relación predeterminada de acuerdo con la invención de fluoruros disueltos en
agua con respecto a compuestos disueltos en agua de los elementos zirconio y/o titanio con una cantidad
35 correspondiente de compuestos que liberan fluoruro, para poder formar una solución complementaria adecuada.

40 Compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, y en este sentido pueden tomarse
como base para el procedimiento de acuerdo con la invención, son por ejemplo ácido fluorhídrico, bifluoruro de
amonio y fluoruro de sodio o precisamente los oxifluoruros y ácidos de flúor mencionados anteriormente de los
elementos zirconio y/o titanio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento anticorrosión de una pluralidad de superficies metálicas de elementos constructivos en serie que presentan zinc y/o hierro, en el que cada uno de estos elementos constructivos se pone en contacto con una solución acuosa de pretratamiento de pasivación que se encuentra en un tanque de sistema a una temperatura inferior a 50 °C, en el que la solución acuosa de pretratamiento de pasivación contiene uno o varios compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio y uno o varios compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, y la puesta en contacto tiene lugar durante un tiempo tal que sobre las superficies metálicas de zinc y/o hierro resulta una deposición de capa de al menos 0,1 mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio, sin embargo ninguna de estas superficies metálicas presenta una deposición de capa de más de 0,7 mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio, y en el que durante el tratamiento anticorrosión de los elementos constructivos en serie, se desecha una parte de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación del tanque de sistema y se sustituye por una parte en volumen en total al menos del mismo tamaño de una o varias soluciones complementarias mediante dosificación en el tanque de sistema de manera que resulta un mantenimiento de la concentración de los elementos zirconio y/o titanio en la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en forma de compuestos solubles en agua, caracterizado por que se mantiene una concentración de los elementos zirconio y/o titanio en la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en forma de compuestos solubles en agua de al menos 0,05 mmol/l, pero de, en conjunto, menos de 0,8 mmol/l en el tanque de sistema, y la relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos solubles en agua en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias es menor que la misma relación en la solución acuosa de pretratamiento de pasivación, sin embargo no es inferior a 4,5, y el desecho de solución acuosa de pretratamiento de pasivación en litros por metro cuadrado de superficies metálicas de zinc y hierro tratado en serie adopta al menos el siguiente valor:

$$VW = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_F^{Me} (Z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (1)$$

VW: desecho de solución de pretratamiento en l/m²;

c_F^{Me} : concentración de zirconio y/o titanio en la solución de pretratamiento en mmol/l;

Z_E : relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos solubles en agua en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias con la condición de que es válido lo siguiente:

$$Z_E < \frac{2,8 \text{ mmol l}^{-1}}{c_F^{Me}} + 6$$

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que para la relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos solubles en agua en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias se cumple la siguiente condición:

$$Z_E < \frac{0,4 \text{ mmol l}^{-1}}{c_F^{Me}} + 6$$

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el desecho de solución acuosa de pretratamiento de pasivación no es mayor que el siguiente valor en litros por metro cuadrado de elemento constructivo metálico tratado en serie:

$$VW = \frac{7(Z_E - 2,4)}{0,4 \text{ mmol l}^{-1} - c_F^{Me} (Z_E - 6)} \cdot 10^{-1} \text{ mmol m}^{-2} \quad (2)$$

VW: desecho de solución de pretratamiento en l/m²;

c_F^{Me} : concentración de zirconio y/o titanio en la solución de pretratamiento en mmol/l;

Z_E : relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos solubles en agua en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias.

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos solubles en

agua en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias no es inferior a 5,0, preferentemente no es inferior a 5,5.

5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación molar de la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos solubles en agua en cada caso con respecto a la cantidad total de uno de los elementos calcio, magnesio, aluminio, boro, hierro, manganeso o wolframio en cada caso en forma de compuestos solubles en agua en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias es superior a 5 : 1.

6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa de pretratamiento de pasivación en el tanque de sistema en conjunto contiene menos de 0,55 mmol/l, preferentemente en conjunto menos de 0,325 mmol/l de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio.

7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el valor de pH de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación no es inferior a 3,0, preferentemente no es inferior a 3,5, sin embargo no es superior a 5,0, preferentemente no es superior a 4,5.

8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación no es superior a 45 °C, preferentemente no es superior a 40 °C, de manera especialmente preferente no es superior a 35 °C.

9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el desecho de solución acuosa de pretratamiento de pasivación tiene lugar mediante arrastre de solución de pretratamiento con cada elemento constructivo de la serie de elementos constructivos que van a tratarse y mediante desalimentación activa de solución de pretratamiento en cada caso a partir del tanque de sistema del pretratamiento.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el desecho tiene lugar mediante desalimentación activa de solución acuosa de pretratamiento de pasivación de manera discontinua después del pretratamiento de un número determinado n de elementos constructivos i, adoptando el desecho discontinuo al menos el siguiente valor en litros para un número n de elementos constructivos i tratados en serie:

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M^E}(Z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} \cdot S_i^{Zn} + x_i^{Fe} \cdot S_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_a^n$$

VW_d : desecho discontinuo en litros;

VW_a^n : desecho mediante arrastre mediante n elementos constructivos en litros con la condición de que es válido lo siguiente:

$$VW_a^n \leq \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M^E}(Z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} \cdot S_i^{Zn} + x_i^{Fe} \cdot S_i^{Fe}) \cdot A_i$$

x_i^{Zn} : porcentaje de superficies de zinc con respecto a la superficie total de zinc y hierro del íésimo elemento constructivo tratado en serie;

x_i^{Fe} : porcentaje de superficies de hierro con respecto a la superficie total de zinc y hierro del íésimo elemento constructivo tratado en serie;

S_i^{Zn} : deposición de capa en mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio sobre las superficies de zinc con pretratamiento anticorrosión del íésimo elemento constructivo tratado en serie; y

S_i^{Fe} : deposición de capa en mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio sobre las superficies de hierro con pretratamiento anticorrosión del íésimo elemento constructivo tratado en serie;

A_i : superficie total de las superficies metálicas de zinc y hierro del íésimo elemento constructivo tratado en serie;

y

n: número natural positivo {n ∈ N | n ≥ 1}.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que el desecho discontinuo en litros para un número n de elementos constructivos i tratados en serie no supera el valor

$$VW_d = \frac{Z_E - 2,4}{0,4 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{M^E}(Z_E - 6)} \cdot \sum_i^n (x_i^{Zn} \cdot S_i^{Zn} + x_i^{Fe} \cdot S_i^{Fe}) \cdot A_i - VW_a^n$$

y para la relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de

compuestos solubles en agua en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias se cumple la siguiente condición:

$$Z_E < \frac{0,4 \text{ mmol l}^{-1}}{c_B^{Me}} + 6$$

5 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el desecho mediante desalimentación activa de solución acuosa de pretratamiento de pasivación y la sustitución de la solución de pretratamiento desechada con una o varias soluciones complementarias tiene lugar de manera continua durante el pretratamiento de los elementos constructivos en serie, preferentemente mediante alimentación de un flujo volumétrico constante de solución complementaria sustituida en el tanque de sistema del pretratamiento, realizándose el desecho continuo de solución acuosa de pretratamiento de pasivación preferentemente en su mayoría mediante un rebosamiento de un tanque de sistema abierto.

10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que el desecho continuo adopta al menos el siguiente valor en litros por metro cuadrado de superficies metálicas de zinc y hierro tratado en serie:

$$VW_C = \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{Zn} \cdot \bar{S}^{Zn} + \bar{x}^{Fe} \cdot \bar{S}^{Fe}) \cdot \bar{A} - \overline{VW}_a$$

VW_C : desecho continuo en litros;

20 \overline{VW}_a : desecho promediado mediante arrastre en litros con la condición de que es válido lo siguiente:

$$\overline{VW}_a \leq \frac{Z_E - 2,4}{2,8 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{Zn} \cdot \bar{S}^{Zn} + \bar{x}^{Fe} \cdot \bar{S}^{Fe}) \cdot \bar{A};$$

25 \bar{x}^{Zn} : porcentaje promediado de superficies de zinc con respecto a la superficies totales de zinc y hierro de una serie de elementos constructivos tratados;

\bar{x}^{Fe} : porcentaje promediado de superficies de hierro con respecto a la superficies totales de zinc y hierro de una serie de elementos constructivos tratados;

30 \bar{S}^{Zn} : deposición de capa promediada en mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio sobre las superficies de zinc con pretratamiento anticorrosión de los elementos constructivos tratados en serie; y

\bar{S}^{Fe} : deposición de capa promediada en mmol/m² con respecto a los elementos zirconio y/o titanio sobre las superficies de hierro con pretratamiento anticorrosión de los elementos constructivos tratados en serie

\bar{A} : superficie promediada de los elementos constructivos en m².

35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que el desecho continuo en litros por metro cuadrado de superficies metálicas de zinc y hierro tratado en serie no supera el valor

$$VW_C = \frac{Z_E - 2,4}{0,4 \text{ mmol l}^{-1} - c_B^{Me}(Z_E - 6)} \cdot (\bar{x}^{Zn} \cdot \bar{S}^{Zn} + \bar{x}^{Fe} \cdot \bar{S}^{Fe}) \cdot \bar{A}$$

40 y para la relación molar de la cantidad total de flúor en forma de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, con respecto a la cantidad total de los elementos zirconio y/o titanio en forma de compuestos solubles en agua en el volumen total dosificado de las soluciones complementarias se cumple la siguiente condición:

$$Z_E < \frac{0,4 \text{ mmol l}^{-1}}{c_B^{Me}} + 6$$

45 15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que después de la puesta en contacto con la solución acuosa de pretratamiento de pasivación con o sin etapas de lavado interpuestas sigue un lacado por inmersión, preferentemente un lacado por electroinmersión, de manera especialmente preferente un lacado por electroinmersión catódico.

50 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que después de la puesta en contacto con la solución acuosa de pretratamiento de pasivación no sigue ninguna etapa de tratamiento adicional con una solución acuosa, en el que la solución contiene más del 10 % del porcentaje de la solución acuosa de pretratamiento de pasivación de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio, en particular no sigue ninguna etapa de tratamiento adicional de este tipo, que sirve para formar sobre al menos una superficie de metal del

elemento constructivo un recubrimiento que contiene elementos metálicos o semimetálicos ajenos al sustrato con una deposición de capa de más de 0,1 mmol/m² con respecto a estos elementos ajenos al sustrato.

- 5 17. Procedimiento de acuerdo una o ambas de las reivindicaciones 15-16, caracterizado por que inmediatamente después de la puesta en contacto con la solución acuosa de pretratamiento de pasivación tiene lugar una etapa de lavado mediante la puesta en contacto de los elementos constructivos con una solución de lavado que se encuentra en un tanque de sistema, desechándose durante el tratamiento anticorrosión de los elementos constructivos en serie una parte de la solución de lavado y sustituyéndose por una parte en volumen de tamaño al menos igual de una solución de lavado complementaria, que contiene en conjunto menos de 10⁻⁵ mol/l de compuestos solubles en agua
- 10 de los elementos zirconio y/o titanio y preferentemente menos de 10⁻⁴ mol/l de compuestos solubles en agua, que representan una fuente de iones fluoruro, con respecto al elemento flúor.