

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 193**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/78** (2006.01)

**C23C 22/76** (2006.01)

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23G 1/12** (2006.01)

**C23G 5/028** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2015 PCT/EP2015/057035**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150387**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2015 E 15712948 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3126542**

54 Título: **Pretratamiento de dos pasos de aluminio que comprende baño de decapado y pasivación**

30 Prioridad:

**03.04.2014 DE 102014206407**

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

**24.04.2018**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**Henkelstrasse 67**

**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**VAN DE CAPPELLE, MATHIEU;**

**KRÜGERMANN, INA;**

**JOHN-SCHILLINGS, THOMAS;**

**SOLDATI, ANDREA y**

**BENDER, ANDREAS RICHARD**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 665 193 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Pretratamiento de dos pasos de aluminio que comprende baño de decapado y pasivación

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de componentes elaborados a partir de aluminio, que comprende un paso de pretratamiento y un barnizado posterior. La pasivación del paso de pretratamiento incluye la puesta en contacto de los componentes con una composición acuosa ácida a base de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti. El baño de decapado y la pasivación están coordinados entre sí de tal manera que puede realizarse una redosificación de componentes activos de la solución de pasivación respecto a partes esenciales de la solución de decapado.

15 En el estado de la técnica se conoce una pluralidad de procedimientos de pretratamiento de componentes elaborados a partir de aluminio, en particular de materiales de banda, para proporcionar una protección contra la corrosión y como imprimación de adherencia para barniz, que se basan en composiciones ácidas. A este respecto, la superficie de aluminio se libera habitualmente en una primera etapa de la capa de óxido natural o causada por el proceso de elaboración por baño de decapado o decapaje. El baño de decapado comprende no únicamente la eliminación de la capa de óxido, sino que también incluye habitualmente el baño de decapado del propio componente elaborado a partir de aluminio para poner a disposición una superficie metálica reproducible y homogénea para una pasivación posterior. Más recientemente, en la fabricación en serie industrial de componentes elaborados a partir de aluminio se demandan cada vez más pretratamientos en los que pueda prescindirse por completo de la utilización de compuestos del elemento cromo para una compatibilidad ambiental y sostenibilidad mejoradas.

25 El escrito de publicación internacional WO 00/68458 A1 describe un procedimiento adecuado de tres pasos para el pretratamiento de componentes elaborados a partir de aluminio, que consta de baño de decapado ácido, un enjuague y una pasivación ácida a base de los elementos Zr y/o Ti, constando el enjuague entre el baño de decapado y la pasivación preferentemente de varias etapas de enjuague, dentro de las cuales el agua de enjuague se guía a modo de cascada contra la dirección de transporte del componente.

30 A partir de este estado de la técnica, el objetivo de la presente invención consiste ahora en optimizar el paso de pretratamiento para los componentes elaborados a partir de aluminio en el caso del barnizado posterior en cuanto a las medidas técnicas del procedimiento para mantener un resultado satisfactorio del pretratamiento en el funcionamiento continuo de un tal paso de pretratamiento y, aparte de eso, reducir la complejidad del paso de pretratamiento.

35 Este objetivo se resuelve en un procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de componentes elaborados a partir de aluminio, que comprende un paso de pretratamiento y un barnizado posterior por que el componente en el paso de pretratamiento primero se pone en contacto con una solución de decapado acuosa, que presenta un valor de pH de 1 a 3, un contenido de ácido libre en puntos de al menos 8 y un contenido total de fluoruro de al menos 40 mmol/l, y a continuación con una solución de pasivación acuosa, que presenta un valor de pH de 1 a 3, un contenido de ácido libre en puntos por debajo de 8 y un contenido total de fluoruro de menos de 60 mmol/l, pero al menos 5 mmol/l y menos de 10 mmol/l, pero contiene al menos 0,1 mmol/l de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti con respecto al respectivo elemento, realizándose la puesta en contacto con la solución de pasivación, en el paso de pretratamiento, inmediatamente después de la puesta en contacto con la solución de decapado.

50 Componentes elaborados a partir de aluminio que se tratan contra la corrosión de acuerdo con la presente invención son aquellos cuya superficie formada por sustratos metálicos es al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 %, más preferentemente al menos el 95 % de las superficies del sustrato son aluminio y/o sus aleaciones, constando las aleaciones del metal aluminio, de acuerdo con la invención, en más del 50 % en át. del elemento aluminio. Además, resulta preferente que las superficies del sustrato de aluminio no contengan ninguna capa de conversión con un peso de capa de más de 10 mg/m<sup>2</sup> con respecto a dichos elementos extraños cuyo constituyente en el sustrato de aluminio se encuentre por debajo del 1 % en át.

55 En el procedimiento de acuerdo con la invención, componentes adecuados elaborados a partir de aluminio están seleccionados, por ejemplo, de productos semielaborados como chapa, fleje, bobina o alambre, o de objetos de fabricación complejos tridimensionales que, a su vez, están moldeados y/o ensamblados a partir de material de banda o chapas o se han preparado en procedimientos de colada a presión.

60 En el sentido de la presente invención, un paso de pretratamiento es un paso de procedimiento separado de la aplicación del barnizado, que comprende las etapas de procedimiento, separadas temporalmente una de otra, de barnizado y pasivación, con la ayuda de respectivamente composiciones líquidas almacenadas en tanques del sistema independientemente entre sí en forma de la solución de baño de decapado o de la solución de pasivación. En una forma de realización preferente, los componentes elaborados a partir de aluminio se pretratan en serie en el paso de pretratamiento del procedimiento de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención, como pretratamiento en serie se considera la puesta en contacto de una pluralidad de componentes elaborados a partir de

aluminio con la solución de baño de decapado y la solución de pasivación almacenadas respectivamente en un tanque del sistema sin que después de cada pretratamiento de un componente individual elaborado a partir de aluminio se realice un intercambio completo con nueva fórmula de las soluciones de baño de decapado y de pasivación almacenadas en los tanques del sistema del paso de pretratamiento.

La transición del componente desde el baño de decapado a la pasivación se realiza «inmediatamente». De acuerdo con la invención, esto significa que la pasivación sigue al baño de decapado sin que esté intercalada una humectación del componente con otra composición líquida que no represente ninguna solución de pasivación en el sentido de la presente invención. Además, en un procedimiento preferente de acuerdo con la invención, entre el baño de decapado y la pasivación no tiene lugar ninguna tal etapa de procedimiento en la que, por la puesta a disposición y el aprovechamiento de medios técnicos, se pretenda un secado o una eliminación de la película líquida acuosa que se adhiere sobre la superficie del componente, en particular por el suministro de energía térmica, aplicación de una corriente de aire o por desprendimiento mecánico de la película líquida. En un procedimiento especialmente preferente de acuerdo con la invención, la pasivación posterior inmediatamente al baño de decapado se realiza de manera «húmedo sobre húmedo», es decir, de tal manera que una película húmeda, que se adhiere sobre la superficie del componente, de una composición líquida que representa una solución de decapado en el sentido de la presente invención se transfiera a la solución de pasivación del paso de pretratamiento.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, durante un pretratamiento continuo de una serie de componentes elaborados a partir de aluminio, está garantizado que, en el caso de una reconcentración del baño de decapado por la dosificación de ácidos y compuestos que representan una fuente de iones de fluoruro, en el paso de pasivación inmediatamente posterior tienen que añadirse por dosificación en esencia únicamente compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti. Solamente la transferencia de componentes activos de la solución de decapado por la película húmeda que se adhiere inevitablemente al componente provoca que los mismos componentes activos en la solución de pasivación, que tanto se consumen como se arrastran ahí, se sustituyan al menos parcialmente sin que resulten o se asuman simultáneamente desventajas significativas en cuanto al resultado del pretratamiento por la transferencia de sales de aluminio que proceden del proceso de decapado en la solución de pasivación. Para un aprovechamiento efectivo de la transferencia con el fin de compensar los componentes activos consumidos en la pasivación, resulta ventajoso si la relación de superficie pretratada por minuto de componentes que no transfieren líquidos elaborados a partir de aluminio en metros cuadrados respecto al volumen almacenado de solución de pasivación en metros cúbicos asciende al menos a 10, más preferentemente al menos a 50. Los componentes que no transfieren líquidos están caracterizados por que no transfieren más de 1 litro de solución de decapado por metro cuadrado de la superficie de componente decapado a la solución de pasivación, por ejemplo, productos planos como bandas, chapas o alambres.

En el contexto de la presente invención, el contenido de ácido libre en puntos se determina al diluirse 10 ml de la solución de decapado en 50 ml y titularse con 0,1 N de sosa cáustica con un valor de pH de 3,6. El consumo de ml de sosa cáustica indica la puntuación. En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el baño de decapado presenta un contenido de ácido libre de al menos 12 puntos, de manera que se garantiza un desgaste de decapado suficiente para la posterior pasivación y en su mayor parte independiente del tipo del material de aluminio que va a tratarse, por ejemplo, en el tratamiento en serie de componentes individuales elaborados respectivamente a partir de diferentes materiales de aluminio o en el tratamiento en serie de componentes individuales elaborados a partir de una mezcla de diferentes materiales de aluminio. A la inversa, el contenido de ácido libre en puntos preferentemente no debería ser mayor de 16 para poder mantener la carga de sal metálica en el baño de decapado a un nivel moderado aún con un esfuerzo aceptable desde el punto de vista técnico del procedimiento.

Además del ajuste de un contenido de ácido libre en la solución de decapado como parámetro de regulación para la puesta a disposición de las superficies óptimamente decapadas en el procedimiento de acuerdo con la invención de los componentes elaborados a partir de aluminio, se ha comprobado la presencia de una cierta capacidad de tampón o de un cierto almacenamiento de ácido para una guía de procedimiento estable durante el tratamiento en serie. Para ello, resulta importante el contenido de ácido total, y en la solución de decapado del procedimiento de acuerdo con la invención este se encuentra preferentemente a al menos 15 puntos, pero preferentemente a no más de 20 puntos. De acuerdo con la invención, el contenido de ácido total se determina análogamente al ácido libre, con la diferencia de que se titula hasta un valor de pH de 8,5.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de decapado presenta preferentemente un valor de pH por debajo de 2,0. Incluso entonces está asegurado de manera regular que pueda realizarse un baño de decapado suficiente en el paso de pretratamiento.

Con respecto al ácido que va a usarse en la solución de decapado del paso de pretratamiento para el ajuste del contenido de ácido, se ha comprobado que el ácido sulfúrico resulta preferente. Correspondientemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, resulta preferente el uso de soluciones de decapado cuyo contenido de ácido total en puntos se forme hasta el 80 %, más preferentemente hasta el 90 %, más preferentemente hasta el 95 %, por ácido sulfúrico.

Otra condición previa para un efecto de decapado suficiente de los componentes elaborados a partir de aluminio en la solución de decapado del paso de pretratamiento del procedimiento de acuerdo con la invención es la presencia de fluoruros que, como formadores de complejos para iones de aluminio, por una parte, decapan especialmente bien capas de cobertura oxidicas y, por otra parte, estabilizan la alta carga de iones de aluminio en la solución de decapado. En este caso, resulta preferente si el contenido total de fluoruro en la solución de decapado asciende al menos a 60 mmol/l. En el contexto de la presente invención, el contenido total de fluoruro se determina mediante un electrodo sensible a iones de fluoruro según la norma DIN 38 405-D-4-1.

Sorprendentemente, se ha demostrado que la presencia de compuestos solubles en agua que forman capa en la pasivación de los elementos Zr y/o Ti en el baño de decapado no resulta desventajosa y, por eso, se ha ofrecido una posibilidad sencilla de poder sustituirse al menos parcialmente la solución de pasivación en el paso de pretratamiento por la manera de procedimiento de acuerdo con la invención, en la que la transición de los componentes que van a pretratarse desde el baño de decapado a la pasivación se realice «inmediatamente» por transferencia desde la solución de decapado. En todo caso, hay que fijarse en que los componentes activos de la pasivación no provoquen ninguna formación de capa en el baño de decapado como componentes que van a transferirse desde la solución de decapado. Esto resultaría desventajoso para la posterior pasivación, en la que la capa de conversión formada en condiciones de formación de capa no óptimas en la solución de decapado a base de los elementos Zr y/o Ti vuelve a disolverse en parte y se forma de nuevo y, por lo tanto, resulta una pasivación menos efectiva de los componentes. Se ha comprobado que, para corresponder con este perfil de requisitos, en un procedimiento preferente de acuerdo con la invención, la solución de decapado debe contener al menos 7 mmol/l de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti con respecto al respectivo elemento con el fin de poder aprovechar de manera significativa la transferencia para la sustitución de los porcentajes consumidos en la solución de pasivación de estos componentes. Por otra parte, el porcentaje de estos componentes en la solución de decapado no debería sobrepasar ningún valor para el que se haga posible una formación de capa de conversión a base de los elementos Zr y/o Ti. En este sentido, de acuerdo con la invención, resulta preferente si en las soluciones de decapado de este tipo no están contenidos más de 30 mmol/l de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti con respecto al respectivo elemento. En este contexto, para evitar una formación parcial de capa a base de los elementos Zr y/o Ti en el baño de decapado, resulta preferente además si la relación molar del porcentaje total de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, con respecto al respectivo elemento, respecto al contenido total de fluoruro en la solución de decapado es inferior a 0,1.

En un procedimiento preferente de acuerdo con la invención, la solución de decapado contiene adicionalmente un compuesto orgánico tensioactivo, más preferentemente un tensioactivo no iónico, ascendiendo el porcentaje de sustancia orgánica tensioactiva en la solución de decapado preferentemente al menos a 0,1 mmol/l. Generalmente, en este contexto son preferentes aquellos tensioactivos no iónicos cuyo valor HLB (*Hydrophilic-Lipophilic-Balance*, equilibrio hidrófilo-lipófilo) es al menos 8, más preferentemente al menos 10, de manera especialmente preferente al menos 12, pero más preferentemente no más de 18, de manera especialmente preferente no asciende a más de 16. El valor HLB sirve para la clasificación cuantitativa de tensioactivos no iónicos correspondientemente a su estructura molecular interna, efectuándose una subdivisión del tensioactivo no iónico en un grupo lipófilo y en un grupo hidrófilo. El valor HLB puede adoptar valores en la escala arbitraria de cero a 20 y puede calcularse, de acuerdo con la presente invención, como sigue:

$$HLB = 20 \cdot (1 - M_L/M)$$

con  $M_L$ : masa molar del grupo lipófilo del tensioactivo no iónico  
M: masa molar del tensioactivo no iónico

Tensioactivos no iónicos especialmente adecuados están seleccionados de alcoholes alquílicos alcoxilados, aminas grasas y/o alquilpoliglicósidos alcoxilados, más preferentemente de alcoholes alquílicos alcoxilados y/o aminas grasas alcoxiladas, de manera especialmente preferente de alcoholes alquílicos alcoxilados. A este respecto, los alcoholes alquílicos alcoxilados y/o aminas grasas alcoxiladas están preferentemente cerrados por grupos terminales, más preferentemente con un grupo alquilo que, a su vez, preferentemente no presenta más de 8 átomos de carbono, más preferentemente no más de 4 átomos de carbono.

La solución de decapado en el procedimiento de acuerdo con la invención está ajustada preferentemente de tal manera que, para la aleación de forja EN AW- 6060 (AlMgSi0,5) a 40 °C en una solución de decapado sin agitación del procedimiento de acuerdo con la invención, resulta una velocidad de decapado de al menos 15  $\text{mgm}^{-2}\text{s}^{-1}$  con respecto al elemento aluminio.

En la pasivación inmediatamente posterior al baño de decapado, en el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica una capa de conversión a base de los elementos Zr y/o Ti. Para una pasivación suficiente, resulta preferente si, después de la pasivación, resulta un revestimiento de capa de al menos 5  $\text{mg/m}^2$ , preferentemente de al menos 10  $\text{mg/m}^2$ , más preferentemente de al menos 20  $\text{mg/m}^2$ , pero preferentemente de no más de 50  $\text{mg/m}^2$ , determinado mediante análisis de fluorescencia por rayos X (FRA, por sus siglas en alemán). Para ello, resulta preferente además que en la solución de pasivación del procedimiento de acuerdo con la invención estén contenidos al menos 0,5 mmol/l, más preferentemente al menos 1 mmol/l, de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti con

respecto al respectivo elemento. En este contexto, para una formación de capa efectiva a base de los elementos Zr y/o Ti en la pasivación, resulta preferente además si la relación molar del porcentaje total de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, con respecto al respectivo elemento, respecto al contenido total de fluoruro en la solución de pasivación asciende al menos a 0,1, más preferentemente al menos a 0,4.

5 En una configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el valor de pH de la solución de pasivación en el paso de pretratamiento se encuentra en al menos 1,8, más preferentemente en al menos 2,0.

10 Para una pasivación suficiente en el paso de pretratamiento del procedimiento de acuerdo con la invención, no se necesita la presencia de compuestos solubles en agua del elemento cromo. Por eso, en otra configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de pasivación contiene en conjunto menos de 10 ppm de compuestos solubles en agua del elemento cromo, calculado como Cr.

15 La aplicación de la solución de decapado y de pasivación almacenadas en el respectivo tanque del sistema del paso de pretratamiento puede realizarse con todos los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, siendo preferentes procedimientos de inmersión y de pulverización para la puesta en contacto de los componentes elaborados a partir de aluminio con estas soluciones, siendo especialmente preferente el procedimiento de pulverización como tipo de aplicación.

20 De acuerdo con la invención, el barnizado posterior al paso de pretratamiento incluye la aplicación de una composición que contiene un aglutinante curado química o físicamente para la conformación de una capa de cobertura sobre el componente pretratado y elaborado a partir de aluminio, presentando la capa de cobertura resultante del barnizado en el estado seco o curado un grosor de capa de preferentemente al menos un micrómetro, más preferentemente de al menos 10  $\mu\text{m}$ , medido de acuerdo con el procedimiento de corte en cuña según la norma  
25 DIN 50986:1979-03.

Barnices adecuados son barnices autoforéticos, barnices electroforéticos por inmersión, barnices en polvo así como barnices líquidos que pueden aplicarse con medios convencionales. En cuanto al aglutinante usado, de acuerdo con la invención, pueden utilizarse tanto barnices que se basan en aglutinantes inorgánicos como, por ejemplo, silicato o cal, como barnices que se basan en aglutinantes orgánicos. De acuerdo con la invención, resulta especialmente ventajoso la aplicación posterior de barnices basados en aglutinantes orgánicos, en particular aquellos que contienen menos del 10 % en peso de componentes de disolvente orgánicos que presentan un punto de ebullición por debajo de 150 °C a 1 bar. Por eso, en este contexto son preferentes barnices en polvo, en particular aquellos con aglutinantes a base de resinas epoxi, resinas de poliéster y/o resinas de acrilato que contienen grupos carboxi e hidroxí, que presentan respectivamente una adherencia del barnizado excelente sobre los componentes elaborados a partir de aluminio pretratados correspondientemente a la invención.

Después del pretratamiento y antes del barnizado, el componente elaborado a partir de aluminio puede someterse a un enjuague, que sirve para eliminar una película húmeda, que se adhiere a la superficie, de la solución de pasivación antes de que se aplique el barniz. Aparte de eso, es habitual que el componente se seque antes de la aplicación del barniz. Este es en particular el caso cuando debe aplicarse un barniz en polvo.

40

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de componentes elaborados a partir de aluminio, que comprende un paso de pretratamiento y un barnizado posterior, en el que el componente en el paso de pretratamiento primero se pone en contacto con una solución de decapado acuosa, que presenta un valor de pH de 1 a 3, un contenido de ácido libre en puntos de al menos 8 y un contenido total de fluoruro de al menos 40 mmol/l, y a continuación con una solución de pasivación acuosa, que presenta un valor de pH de 1 a 3, un contenido de ácido libre en puntos por debajo de 8 y un contenido total de fluoruro de menos de 60 mmol/l, pero al menos 5 mmol/l y menos de 10 mmol/l, pero contiene al menos 0,1 mmol/l de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti con respecto al respectivo elemento, no realizándose ninguna etapa de enjuague o de secado después de la puesta en contacto con la solución de decapado y antes de la puesta en contacto con la solución de pasivación.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución de decapado presenta un contenido de ácido libre en puntos de al menos 12, pero preferentemente no más de 16.
3. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de decapado presenta un valor de pH por debajo de 2.
- 20 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de decapado presenta un contenido de ácido total en puntos de al menos 15, pero preferentemente no más de 20.
- 25 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de decapado contiene adicionalmente al menos 7 mmol/l, pero preferentemente no más de 30 mmol, de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti con respecto al respectivo elemento.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la relación molar del porcentaje total de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, con respecto al respectivo elemento, respecto al contenido total de fluoruro en la solución de decapado es inferior a 0,1.
- 35 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el 80 %, preferentemente el 90 %, más preferentemente el 95 %, de los puntos del ácido total de la solución de decapado se forma por ácido sulfúrico.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de decapado contiene adicionalmente un compuesto orgánico tensioactivo, preferentemente un tensioactivo no iónico, ascendiendo el porcentaje de sustancia orgánica tensioactiva al menos a 0,1 mmol/l.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la puesta en contacto del componente con la solución de decapado y/o la solución de pasivación se realiza por pulverización.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que después de la pasivación y antes del barnizado se efectúa una etapa de enjuague.
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente se recubre con un barniz en polvo después del paso de pretratamiento y, dado el caso, después de una etapa de enjuague de acuerdo con la reivindicación 10.