

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 759**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/78** (2006.01)

**C23C 22/73** (2006.01)

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23G 1/08** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2015 PCT/EP2015/078466**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091703**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015 E 15804762 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3230491**

54 Título: **Integración de metales ligeros en procedimientos de decapado y de pretratamiento para acero**

30 Prioridad:

**09.12.2014 DE 102014225237**

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

**04.07.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BENDER, ANDREAS RICHARD**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 718 759 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

Integración de metales ligeros en procedimientos de decapado y de pretratamiento para acero

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento químico en húmedo de una pluralidad de elementos constructivos de hierro y de una pluralidad de elementos constructivos de aluminio en serie.

10 Para distintas industrias, tales como la industria agropecuaria, se mecanizan y fabrican elementos constructivos de hierro, en particular elementos constructivos de acero. Durante la fabricación, estos elementos constructivos se someten a decapado y se aplica una capa de conversión. Para ello, los elementos constructivos atraviesan líneas de fabricación establecidas con un orden determinado de los más diversos baños de inmersión, que están adaptados a la composición química de los elementos constructivos de hierro. Para ahorrar peso, sin embargo se sustituyen cada vez más los elementos constructivos de hierro por elementos constructivos de metal ligero tal como aluminio o magnesio. Sin embargo, las líneas de fabricación diseñadas para elementos constructivos de hierro no pueden ser  
15  
20  
25

atravesadas por metales ligeros tales como aluminio o magnesio debido a sus propiedades distintas del hierro. De este modo, determinados baños de inmersión, que están integrados en líneas de fabricación para elementos constructivos de hierro y están adaptados a estos elementos constructivos, presentan un valor de pH muy bajo (valor de  $\text{pH} < 1$ ), de modo que al atravesarse tales baños el desgaste de material por mordiente es demasiado grande. Para que líneas de fabricación diseñadas con respecto a elementos constructivos de hierro puedan atravesarse también por elementos constructivos de metal ligero, en el estado de la técnica se integran baños de inmersión adicionales en las líneas de fabricación ya existentes. Como alternativa, se construyen adicionalmente de nuevo líneas de fabricación separadas que se usan solo para el mecanizado y la fabricación de elementos constructivos de metal ligero. Sin embargo, esto está relacionado con costes y esfuerzo adicionales y por lo tanto es poco ventajoso. Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento para el pretratamiento químico en húmedo de una pluralidad de elementos constructivos de hierro y de una pluralidad de elementos constructivos de aluminio en serie, que pueda llevarse a cabo en una línea de fabricación.

30 El documento EP-A-1 571 237 divulga un procedimiento para el tratamiento de conversión de piezas de metal de acero, acero galvanizado o aluminio en serie. Las piezas de metal se tratan con una solución, que contiene 5-5000 ppm de Ti o Zr y de 0,1 a 100 ppm de fluoruro libre y presenta un pH de 2-6.

35 Se descubrió ahora sorprendentemente que una pluralidad de elementos constructivos de hierro y una pluralidad de elementos constructivos de aluminio pueden pretratarse en serie de manera química en húmedo, atravesando cada uno de los elementos constructivos de hierro, en sucesión inmediata, en primer lugar un baño decapante (1) y a continuación un enjuague de reacción (2), y atravesando cada uno de los elementos constructivos de aluminio asimismo el mismo enjuague de reacción (2), sin haber atravesado sin embargo un baño decapante (1). Por lo tanto, son transformación de la instalación de fabricación o provisión de baños de inmersión adicionales pueden usarse líneas de fabricación establecidas para elementos constructivos de hierro tanto para elementos constructivos de hierro como para elementos constructivos de metal ligero tal como aluminio o magnesio.

40 Por lo tanto, la invención, en un primer aspecto, se refiere a un procedimiento para el pretratamiento químico en húmedo de una pluralidad de elementos constructivos de hierro y de una pluralidad de elementos constructivos de aluminio en serie, en el que cada uno de los elementos constructivos de hierro, en sucesión inmediata, atraviesa en primer lugar un baño decapante (1) y a continuación un enjuague de reacción (2), y en el que cada uno de los  
45  
50

elementos constructivos de aluminio atraviesa asimismo el mismo enjuague de reacción (2), sin haber atravesado sin embargo un baño decapante (1), estando caracterizado el procedimiento por que el baño decapante (1) tiene lugar mediante la puesta en contacto con una solución de baño acuosa de ácido sulfúrico (A) con un valor de pH por debajo de 1,0 y el enjuague de reacción (2) tiene lugar mediante la puesta en contacto con una solución de baño acuosa de ácido sulfúrico (B), que contiene en total al menos 0,02 g/kg de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio en cada caso con respecto a los elementos respectivos y cuyo valor de pH no se encuentra por debajo de 1,0.

55 Se descubrió ahora sorprendentemente que mediante el procedimiento según la invención pueden tratarse en serie de manera química en húmedo una pluralidad de elementos constructivos de hierro y una pluralidad de elementos constructivos de metal ligero, en particular elementos constructivos de aluminio y elementos constructivos de magnesio, sin que se obstaculicen entre sí el tratamiento y la fabricación de estos elementos constructivos. En este sentido, pueden usarse líneas de fabricación ya establecidas dirigidas a elementos constructivos de hierro, sin que sea necesaria una transformación de estas líneas, baños de inmersión adicionales y/o etapas de procedimiento. Asimismo, de cada elemento constructivo de hierro, una pequeña parte de la solución de baño acuosa (A), que debido  
60  
65

al proceso de decapado de los elementos constructivos de hierro contiene iones hierro, se arrastra a la solución de baño (B). La solución de baño (A) arrastrada así como los iones hierro contenidos en la misma repercuten ventajosamente en el enjuague de reacción (2), dado que los iones hierro aceleran la formación de la capa de conversión sobre los elementos constructivos de metal ligero y la solución de baño (A) acidifica además la solución de baño (B), es decir, puede mantener constante un valor de pH ventajoso en la solución de baño (B) o contribuye al menos a mantener el valor de pH ventajoso, no quedando en cambio este por debajo de un valor de 1,0. Se descubrió sorprendentemente que un contenido relativamente alto de iones hierro en la solución de baño (B) de hasta 10 g por

kg de solución de baño (B) no repercute negativamente ni sobre la solución de baño (B) ni sobre la formación de la capa de conversión sobre los elementos constructivos de metal ligero.

5 El pretratamiento de acuerdo con la invención sirve para la aplicación de un primer recubrimiento anticorrosión como capa pasivante para recubrimientos orgánicos. El pretratamiento termina por lo tanto en cada caso con la aplicación de un primer recubrimiento orgánico (imprimación, laca de inmersión, laca en polvo), que en sí no es una etapa de pretratamiento en el sentido de la presente invención.

10 Una "pluralidad", tal como se usa en el presente documento, se refiere a 2 o más, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 100, 200, 300, 400 o más.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a un pretratamiento químico en húmedo de una pluralidad de elementos constructivos de hierro y de una pluralidad de elementos constructivos de aluminio en serie. Como pretratamiento en serie es válida de acuerdo con la invención la puesta en contacto de una pluralidad de elementos constructivos con soluciones de baño almacenadas en tanques de sistema para el baño decapante (1) y/o enjuague de reacción (2) y/o etapas de tratamiento químico en húmedo adicionales, teniendo lugar la puesta en contacto de los elementos constructivos individuales uno tras otro y por lo tanto separados en el tiempo uno de otro.

20 "De manera química en húmedo", tal como se usa en el presente documento, describe que se provoca un cambio del acabado superficial químico de al menos una de las superficies metálicas del elemento constructivo que va a tratarse mediante la puesta en contacto con un líquido, componiéndose este líquido habitualmente en esencia de agua. Una etapa de tratamiento es entonces "química en húmedo", cuando en su transcurso al menos una superficie metálica, puesta en contacto con el líquido, experimenta un desprendimiento de material por decapado de al menos 0,5 g/m<sup>2</sup> o el líquido contiene al menos 10 g/kg de compuestos orgánicos con un peso molecular de al menos 100 g/mol o se provoca una ocupación superficial significativa con elementos extraños metálicos o semimetálicos. Los elementos extraños son en este contexto elementos metálicos o semimetálicos cuyo porcentaje superficial en la zona de contacto del elemento constructivo con el líquido inmediatamente antes de la puesta en contacto es inferior al 5 % atómico medido con espectroscopía electrónica de rayos X (radiación Al-K $\alpha$  y ángulo de 54,7° entre incidencia del rayo y detector, denominado "Magic Angle"). Una ocupación superficial significativa existe en todo caso cuando el porcentaje de elementos extraños metálicos o semimetálicos sobre al menos una superficie metálica del elemento constructivo inmediatamente antes de la etapa de tratamiento es superior a 1 mg/m<sup>2</sup> con respecto al elemento extraño respectivo. El baño decapante (1) o enjuague de reacción (2) son por lo tanto etapas de tratamiento químico en húmedo típicas al igual que la activación (3) y la fosfatación (4).

35 Los elementos constructivos de hierro usados de acuerdo con el procedimiento presentan esencialmente superficies de acero y/o hierro, preferentemente, más del 60 %, de manera especialmente preferente más del 80 %, en particular preferentemente más del 90 % de todas las superficies metálicas de los elementos constructivos de hierro son superficies de acero y/o hierro. En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, todas las superficies metálicas de los elementos constructivos de hierro son superficies de acero y/o hierro. El elemento constructivo de hierro puede contener opcionalmente aditivos de otros metales y/o no metales. Estos aditivos pueden seleccionarse del grupo que comprende carbono, silicio, cromo, níquel, manganeso, molibdeno, wolframio y mezclas de los mencionados anteriormente, no estando en cambio el grupo limitado a los mismos.

45 Elementos constructivos de aluminio, tal como se usa en el presente documento, presentan esencialmente superficies de aluminio y/o aleaciones de aluminio, preferentemente, más del 60 %, de manera especialmente preferente más del 80 %, en particular preferentemente más del 90 % de todas las superficies metálicas de los elementos constructivos de aluminio son superficies de aluminio y/o sus aleaciones. En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, todas las superficies metálicas de los elementos constructivos de aluminio son superficies de aluminio y/o sus aleaciones. Los elementos constructivos de aluminio pueden contener opcionalmente aditivos de otros metales y/o no metales. Tales aditivos pueden seleccionarse del grupo que comprende silicio, berilio, magnesio, cobre, níquel, zinc, manganeso así como mezclas de los mencionados anteriormente, no estando en cambio el grupo limitado a los mismos.

55 En el pretratamiento de acuerdo con la invención, cada uno de los elementos constructivos de hierro, en sucesión inmediata, atraviesa en primer lugar un baño decapante (1) y a continuación un enjuague de reacción (2), mientras que cada uno de los elementos constructivos de aluminio atraviesa el mismo enjuague de reacción (2), sin haber atravesado sin embargo el baño decapante (1).

60 Etapas de procedimiento para un elemento constructivo se suceden "inmediatamente" en el contexto del pretratamiento en serie cuando no se interrumpen por un tratamiento químico en húmedo siguiente distinto al previsto en cada caso o una etapa de enjuague.

65 El baño decapante (1) tiene lugar mediante la puesta en contacto del elemento constructivo de hierro con una solución de baño de ácido sulfúrico (A) con un valor de pH por debajo de 1,0. Preferentemente, el valor de pH se encuentra en el intervalo de 0 a <1. La solución de baño (A) contiene agua como constituyente principal y ácido sulfúrico para ajustar el valor de pH deseado.

El "valor de pH", tal como se usa en el presente documento, corresponde al logaritmo decimal negativo de la actividad de iones hidronio a 20 °C y puede determinarse por medio de electrodos de vidrio sensibles al pH.

5 En esta etapa de decapado, se decapa la pluralidad de elementos constructivos de hierro, pasando a disolución en la superficie del elemento constructivo el hierro en forma de iones hierro. En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de baño (A) del baño decapante (1) presenta un contenido en ácido libre en puntos de al menos 50, de manera especialmente preferente de al menos 130 a 200, sin embargo preferentemente de no más de 400.

10 El "contenido en ácido libre" en puntos se determina de manera correspondiente al consumo de hidróxido de sodio 0,1 N en mililitros hasta alcanzar un valor de pH de 4,0 con un volumen extraído de la solución de baño respectiva de 10 ml y una dilución en la relación de 1:5.

15 En una forma de realización preferida de la presente invención, el baño decapante (1) no contiene más de 80 g/kg, preferentemente no más de 60 g/kg de iones hierro, sin embargo preferentemente al menos 1,0 g/kg de iones hierro en cada caso con respecto a la solución de baño (A).

20 El enjuague de reacción (2) tiene lugar mediante la puesta en contacto del elemento constructivo con una solución de baño de ácido sulfúrico (B). La solución de baño (B) presenta un valor de pH que no se encuentra por debajo de 1,0. Preferentemente, la solución de baño (B) presenta un valor de pH inferior a 2,5 y de manera especialmente preferente inferior a 1,8. El intervalo de pH preferido de la solución de baño (B) es por lo tanto de 1,0 a <1,8. El constituyente principal de la solución de baño (B) es agua. El valor de pH deseado de la solución de baño (B) puede ajustarse con ayuda de ácidos, en particular de una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico. Esta mezcla puede comprender, en distintas formas de realización al menos el 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 1 % en peso de ácido sulfúrico y de 1 a 200 ppm, preferentemente de 5 a 50 ppm de ácido fluorhídrico.

30 En cambio, es también posible que el ajuste del valor de pH de la solución de baño (B) del enjuague de reacción (2) tenga lugar mediante la solución de baño (A) arrastrada por los elementos constructivos de hierro. Esto es ventajoso, dado que los iones hierro, que se generan en la solución de baño (A) por el decapado y a continuación se transfieren por medio de los elementos constructivos de hierro a la solución de baño (B), aceleran la formación de la capa de conversión sobre los elementos constructivos de metal ligero. Asimismo, mediante el arrastre de la solución de baño (A) a la solución de baño (B), el valor de pH de la solución de baño (B) se mantiene constante en el intervalo deseado durante el procedimiento durante un largo periodo de tiempo, sin que sea necesaria la adición de ácidos.

35 Existe en cambio también la posibilidad de ajustar o mantener constante el valor de pH de la solución de baño (B) tanto mediante la adición de ácido sulfúrico o mezclas que, tal como se describe anteriormente, comprenden ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico, como mediante la solución de baño (A) arrastrada. Preferentemente, la solución de baño (B) del enjuague de reacción (2) contiene un contenido en ácido libre en puntos de al menos 3, de manera especialmente preferente de al menos 10, sin embargo preferentemente de no más de 30.

40 En distintas formas de realización, el enjuague de reacción (2) presenta adicionalmente iones hierro en una cantidad de al menos 0,1 g/kg, en particular al menos 1 g/kg, sin embargo preferentemente no más de 10 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 6 g/kg en cada caso con respecto a la solución de baño (B).

45 La solución de baño (B) comprende además en total al menos 0,02 g/kg de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio en cada caso con respecto a los elementos respectivos. En distintas formas de realización, el enjuague de reacción (2) comprende en total menos de 1 g/kg, preferentemente menos de 0,6 g/kg, de manera especialmente preferente menos de 0,3 g/kg, sin embargo preferentemente al menos 0,1 g/kg, de manera especialmente preferente al menos 0,2 g/kg de compuestos solubles en agua de los elementos zirconio y/o titanio en cada caso con respecto a los elementos respectivos.

50 Los compuestos solubles en agua pueden ser todos los compuestos solubles en agua de estos metales conocidos en el estado de la técnica y adecuados para este fin. Los compuestos son en el sentido de la presente invención "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.

60 Entre los compuestos de titanio solubles en agua que pueden emplearse de acuerdo con la invención figuran en particular sales y ésteres del ácido titánico, los denominados titanatos. Por ejemplo, para ello puede usarse  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  y los alcóxidos correspondientes tales como titanato de tetraetilo. Además, pueden emplearse los haluros de titanio(IV) y titanio(III) tales como  $\text{TiCl}_3$  y  $\text{TiCl}_4$ . En particular pueden usarse los hexafluoroácidos de titanio  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  así como sus sales solubles en agua, tales como  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  y  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ .

65 Como compuestos solubles en agua de zirconio pueden usarse  $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , acetatos de zirconio, haluros de zirconio tales como  $\text{ZrCl}_4$  y ácido de hexafluorozirconio así como sus sales tales como  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  y  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ . En particular son adecuados  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  y sus sales solubles en agua.

Se prefiere en general para una conversión rápida de las superficies de metal de los elementos constructivos, que la solución de baño (B) presente un contenido mínimo en fluoruro libre de 5 ppm.

5 Además, es en general ventajoso cuando la solución de baño (B) presenta un contenido en aluminio inferior a 5 g/l. Si este valor se alcanzara o superara, puede ser necesario reducir el contenido en aluminio, por ejemplo mediante intercambio parcial o completo de la solución de baño.

10 La "puesta en contacto" de los elementos constructivos con las soluciones de baño respectivas en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende cualquier medida técnica limitada en el tiempo de este tipo debido a la que se consigue una humectación de los elementos constructivos con la solución de baño respectiva. Estas medidas comprenden la inmersión, pulverización, impresión, y/o recubrimiento con la solución de baño respectiva, pero no están limitadas a estas posibilidades.

15 La puesta en contacto de la pluralidad de elementos constructivos de hierro o elementos constructivos de aluminio con las soluciones de baño en el baño decapante (1) y/o el enjuague de reacción (2) puede tener lugar durante un periodo de tiempo de 0,01 min a 10 min, preferentemente de 0,05 min a 5 min, de manera especialmente preferente de 0,25 min a 3 min.

20 Asimismo, la puesta en contacto puede tener lugar a una temperatura elevada de la(s) solución/soluciones de baño respectivas. En distintas formas de realización, la puesta en contacto tiene lugar a temperatura elevada de las soluciones de baño (A) y (B). De este modo, por ejemplo la puesta en contacto en el caso del baño decapante (1) y/o el enjuague de reacción (2) puede tener lugar a una temperatura de 5 °C a 95 °C. En una forma de realización preferida, la puesta en contacto se lleva a cabo a una temperatura de 5 °C a 90 °C, preferentemente de 10 °C a 65 °C, de manera especialmente preferente de 15 °C a 40 °C y de la manera más preferente a de 20 °C a 30 °C. En este sentido es posible que el baño decapante (1) y el enjuague de reacción (2) se lleven a cabo a distintas temperaturas durante periodos de tiempo de distinta duración en función del elemento constructivo respectivo, tal como por ejemplo composición y tamaño de la superficie, y las soluciones de baño (A) y (B).

30 Cuando de acuerdo con la invención está previsto que los elementos constructivos de aluminio atraviesen "el mismo enjuague de reacción (2)", entonces esto significa que durante el periodo de tiempo, dentro del que un elemento constructivo de hierro todavía y el elemento constructivo de aluminio inmediatamente siguiente en el tratamiento en serie todavía no se pone en contacto con la solución de baño del enjuague de reacción (2), preferentemente durante un periodo de tiempo, dentro del que un elemento constructivo todavía y un elemento constructivo inmediatamente siguiente en el tratamiento en serie todavía no se pone en contacto con la solución de baño del enjuague de reacción (2), la solución de baño del enjuague de reacción (2) no se intercambia por completo.

35 Opcionalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender etapas adicionales. En una forma de realización preferida, la pluralidad de elementos constructivos de hierro después del enjuague de reacción (2) atraviesan una formación capa de conversión química en húmedo, por ejemplo a base de los mismos compuestos solubles en agua tal como se emplean en el enjuague de reacción (2), sin embargo con un valor de pH en el intervalo de 2,5-4,0, o a base de una fosfatación. De acuerdo con la invención, preferentemente la pluralidad de elementos constructivos de hierro después del enjuague de reacción (2) atraviesa una activación (3) seguido de una fosfatación (4). La fosfatación (4) es preferentemente una fosfatación de zinc. La activación (3), la fosfatación (4) así como la fosfatación de zinc están establecidas en el estado de la técnica y pueden llevarse a cabo por medio de procedimientos y productos químicos conocidos.

40 La activación (3) aumenta el número de los cristales de fosfato que crecen por unidad de superficie de metal durante la fosfatación. Asimismo, los tamaños de los cristales individuales en la capa de fosfato acabada se reducen en parte considerablemente, disminuye el peso por unidad de superficie de la capa de fosfato y se acorta el tiempo que es necesario para cubrir la superficie de metal con cristales de fosfato. Mediante la activación se fijan sobre la superficie de tal adicionalmente gérmenes de cristal, que sirven como puntos de germen de cristalización de fosfato. La activación puede llevarse a cabo mediante todos los procedimientos y compuestos químicos conocidos en el estado de la técnica y adecuados para este fin. De este modo, en el caso de una fosfatación de zinc, el elemento constructivo de hierro puede tratarse con una dispersión de fosfato de titanio, fosfato de zinc terciario y/o fosfato de hierro(II)-zinc.

55 La fosfatación (4) puede llevarse a cabo con ayuda de una solución que contiene fosfato. La provisión de la solución que contiene fosfato puede tener lugar mediante adición de por ejemplo ácido fosfórico y/o sales del ácido fosfórico, tales como  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  o mezclas de los mismos a agua o una solución acuosa. Si la fosfatación (4) es una fosfatación de zinc, entonces la solución que contiene fosfato contiene además iones zinc. Asimismo, pueden añadirse otros agentes conocidos en el estado de la técnica tales como aceleradores y cationes de metal pesado seleccionados de iones manganeso, cobre, níquel y/o cobalto.

60 En una forma de realización preferida de la presente invención, las piezas de aluminio, después del enjuague de reacción (2) no atraviesan la fosfatación (4), preferentemente ni la activación (3) ni la fosfatación (4), de manera especialmente preferente ninguna fosfatación en absoluto, y en particular preferentemente ningún pretratamiento químico en húmedo adicional, sin embargo preferentemente al menos una, preferentemente dos etapas de enjuague.

Una "etapa de enjuague", tal como se usa en el contexto de la invención, no es una etapa de tratamiento químico en húmedo y sirve exclusivamente para la eliminación completa o parcial de los residuos solubles en agua, partículas y componentes activos, que se arrastran adheridos desde una etapa de tratamiento químico en húmedo precedente sobre el elemento constructivo, por el elemento constructivo que va a tratarse sin que en el líquido de enjuague en sí estén contenidos componentes activos. De este modo, el líquido de enjuague puede ser únicamente agua corriente. Por "componentes activos" se entiende en este contexto exclusivamente componentes que provocan una ocupación superficial significativa de los elementos constructivos con elementos extraños metálicos o semimetálicos, es decir, elementos cuyo porcentaje de superficie en la zona de contacto del elemento constructivo con el líquido que contiene los componentes activos inmediatamente antes de la puesta en contacto es inferior al 5 % atómico, medido con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (radiación Al-K $\alpha$  y ángulo de 54,7° entre incidencia del rayo y detector), o compuestos orgánicos, y se consumen de esta manera. Una ocupación superficial significativa existe en todo caso cuando el porcentaje de elementos extraños metálicos o semimetálicos sobre las superficies del elemento constructivo inmediatamente después de la etapa de tratamiento es superior a 1 mg/m<sup>2</sup> con respecto al elemento extraño.

En una forma de realización preferida adicional de la presente invención, los elementos constructivos de aluminio y los elementos constructivos de hierro antes del enjuague de reacción (2) atraviesan un desengrasado alcalino y limpieza. En este sentido, los elementos constructivos de aluminio y los elementos constructivos de hierro atraviesan preferentemente el mismo desengrasado alcalino y limpieza, experimentando los elementos constructivos de hierro dicho desengrasado y limpieza siempre antes del baño decapante (1). Este desengrasado alcalino y limpieza puede llevarse a cabo con todos los procedimientos de desengrasado y limpieza conocidos en el estado de la técnica y adecuados para este fin. Entre estos figura, entre otros, el tratamiento con soluciones que contienen agentes seleccionados del grupo de sustancias tensioactivas y jabones, no estando limitados los agentes a este grupo. Como alternativa, pueden usarse también disolventes orgánicos, tales como por ejemplo alcoholes, para el desengrasado y limpieza.

En otra forma de realización de acuerdo con la invención, se tratan adicionalmente una pluralidad de elementos constructivos de magnesio en serie, en el que cada uno de los elementos constructivos de magnesio atraviesa asimismo el mismo enjuague de reacción (2) que los elementos constructivos de hierro y elementos constructivos de aluminio, sin haber atravesado sin embargo un baño decapante (1).

Los "elementos constructivos de magnesio" presentan esencialmente superficies de magnesio y/o aleaciones de magnesio, preferentemente, más del 60 %, de manera especialmente preferente más del 80 %, en particular preferentemente más del 90 % de todas las superficies metálicas de los elementos constructivos de magnesio son superficies de magnesio y/o sus aleaciones.

En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, todas las superficies metálicas de los elementos constructivos de magnesio son superficies de magnesio y/o sus aleaciones.

Dado que el magnesio o las aleaciones de magnesio son más reactivos que el aluminio o las aleaciones de aluminio, puede ser ventajoso que la solución de baño (B) del enjuague de reacción (2) presente un valor de pH un tanto mayor que los valores indicados como preferidos anteriormente, tal como por ejemplo en el intervalo de 2 a 2,5. El periodo de tiempo y la temperatura del enjuague de reacción (2), tal como se indican anteriormente para los elementos constructivos de hierro y elementos constructivos de aluminio, pueden aplicarse a los elementos constructivos de magnesio, que se someten al enjuague de reacción (2).

Además, también para la pluralidad de los elementos constructivos de magnesio se prefiere un modo de proceder, en el que en sí no atraviesan ningún pretratamiento químico en húmedo adicional, que es una fosfatación, preferentemente ningún pretratamiento químico en húmedo adicional, sin embargo preferentemente al menos una, de manera especialmente preferente al menos dos etapas de enjuague.

En distintas formas de realización, puede ser ventajoso que todas las etapas de tratamiento químico en húmedo, que atraviesa un elemento constructivo de acuerdo con la invención si bien sucesivamente, no en sucesión inmediata, estén interrumpidas por etapas de enjuague intermedias. Una etapa de enjuague en el contexto de la presente invención, tal como ya se define anteriormente, no es una etapa de tratamiento químico en húmedo y sirve exclusivamente para eliminar por completo o también solo parcialmente el agente con el que se trató previamente el elemento constructivo. Las etapas de enjuague de este tipo son conocidas en principio en el estado de la técnica. La etapa de enjuague puede adaptarse a la etapa de enjuague llevada a cabo previamente así como a la etapa de enjuague llevada a cabo después. De este modo, por ejemplo una etapa de enjuague de este tipo con agua sin aditivos puede llevarse a cabo opcionalmente a temperatura elevada. Al agua pueden añadirse en cambio también aditivos, tales como ácidos, bases, sustancias activas de lavado o jabones. Asimismo, los elementos constructivos pueden purificarse con ayuda de disolventes orgánicos, tales como alcoholes, o mezclas de disolventes orgánicos. La etapa de enjuague puede llevarse a cabo mediante la puesta en contacto tal como se define en el presente documento.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para el pretratamiento químico en húmedo de una pluralidad de elementos constructivos de hierro y de una pluralidad de elementos constructivos de aluminio en serie, en el que cada uno de los elementos constructivos de hierro, en sucesión inmediata, atraviesa en primer lugar un baño decapante (1) y a continuación un enjuague de reacción (2), y en el que cada uno de los elementos constructivos de aluminio atraviesa asimismo el mismo enjuague de reacción (2), sin haber atravesado sin embargo un baño decapante (1), caracterizado por que el baño decapante (1) tiene lugar mediante la puesta en contacto con una solución de baño acuosa de ácido sulfúrico (A) con un valor de pH por debajo de 1,0 y el enjuague de reacción (2) tiene lugar mediante la puesta en contacto con una solución de baño acuosa de ácido sulfúrico (B), que contiene en total al menos 0,02 g/kg de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti en cada caso con respecto a los elementos respectivos y cuyo valor de pH no se encuentra por debajo de 1,0.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la solución de baño (A) del baño decapante (1) presenta un contenido en ácido libre en puntos de al menos 50, de manera especialmente preferente de al menos 130-200, sin embargo preferentemente de no más de 400.
- 20 3. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el baño decapante (1) no contiene más de 80 g/kg, preferentemente no más de 60 g/kg de iones hierro, sin embargo preferentemente al menos 1,0 g/kg de iones hierro en cada caso con respecto a la solución de baño (A).
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de baño (B) del enjuague de reacción (2) presenta un contenido en ácido libre en puntos de al menos 3, de manera especialmente preferente de al menos 10, sin embargo preferentemente de no más de 30.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución de baño (B) del enjuague de reacción (2) presenta un valor de pH por encima de 1,0, sin embargo preferentemente inferior a 2,5, de manera especialmente preferente inferior a 1,8.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el enjuague de reacción (2) están contenidos en total menos de 1 g/kg, preferentemente menos de 0,6 g/kg, de manera especialmente preferente menos de 0,3 g/kg, sin embargo preferentemente al menos 0,1 g/kg, de manera especialmente preferente al menos 0,2 g/kg de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti en cada caso con respecto a los elementos respectivos y la solución de baño (B).
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el enjuague de reacción (2) están contenidos adicionalmente iones hierro en una cantidad de al menos 0,1 g/kg, preferentemente de al menos 1 g/kg, sin embargo preferentemente no más de 10 g/kg, de manera especialmente preferente no más de 6 g/kg de iones hierro en cada caso con respecto a la solución de baño (B).
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los elementos constructivos de hierro después del enjuague de reacción (2) atraviesan una activación (3) seguido de una fosfatación (4), que representa preferentemente una fosfatación de zinc.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que las piezas de aluminio después del enjuague de reacción (2) no atraviesan la fosfatación (4), preferentemente ni la activación (3) ni la fosfatación (4), sin embargo preferentemente al menos una, preferentemente dos etapas de enjuague.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los elementos constructivos de aluminio después del enjuague de reacción (2) no atraviesan ningún pretratamiento químico en húmedo adicional, sin embargo preferentemente al menos una, preferentemente dos etapas de enjuague.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los elementos constructivos de aluminio y los elementos constructivos de hierro antes del enjuague de reacción (2) atraviesan un desengrasado alcalino y limpieza, preferentemente el mismo desengrasado alcalino y limpieza, en el que los elementos constructivos de hierro experimentan este desengrasado alcalino y limpieza siempre también antes del baño decapante (1).
- 65 12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que adicionalmente se trata una pluralidad de elementos constructivos de magnesio en serie, en el que cada uno de los elementos constructivos de magnesio atraviesa asimismo el mismo enjuague de reacción (2) que los elementos constructivos de hierro y elementos constructivos de aluminio, sin haber atravesado sin embargo un baño decapante (1).
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que los elementos constructivos de magnesio después del enjuague de reacción (2) no atraviesan ningún pretratamiento químico en húmedo adicional, que es una

fosfatación, preferentemente ningún pretratamiento químico en húmedo adicional, sin embargo preferentemente al menos una, de manera especialmente preferente al menos dos etapas de enjuague.

- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que todas las etapas de tratamiento químico en húmedo, que atraviesa un elemento constructivo de acuerdo con la invención si bien sucesivamente, en cambio no en sucesión inmediata, están interrumpidas por etapas de enjuague intermedias.