



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 306 764**

⑤1 Int. Cl.:
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/46 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **02723998 .7**
⑧6 Fecha de presentación : **01.05.2002**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1419288**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

⑤4 Título: **Procedimiento de pasivación sin cromo para cinc y aleaciones de cinc.**

③0 Prioridad: **23.08.2001 US 938234**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

⑦3 Titular/es: **MacDermid, Incorporated**
245 Freight Street
Waterbury, Connecticut 06702, US

⑦2 Inventor/es: **Bartlett, Ian;**
Long, Ernest y
Rowan, Anthony

⑦4 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Procedimiento de pasivación sin cromo para cinc y aleaciones de cinc.

5 Antecedentes de la invención

La industria del automóvil ha utilizado durante años componentes chapados con cinc. El cromado de depósitos de cinc es una forma común de retrasar el aspecto de los productos de la corrosión blanca en estos componentes cuando están en servicio. Los dos acabados más comunes con cromato son películas “azules” transparentes y “amarillas iridiscentes” (aunque también son conocidas las variaciones negra y verde). Más recientemente, se han introducido las aleaciones de cinc, y éstas dan una resistencia mejorada a la formación de productos de corrosión blanca cuando se usan junto con tratamientos de cromado. Sin embargo, el cromo hexavalente es una sustancia tóxica y cancerígena. Este material puede “lixiviarse” a partir de los depósitos de cinc cromado y causar daños al medio ambiente y a la gente que manipula regularmente los componentes cromados. Debido a esto, hay una demanda de encontrar una alternativa adecuada. Los tratamientos con cromato son una forma eficaz, y extremadamente rentable, de mejorar el comportamiento frente a la corrosión de componentes revestidos con cinc y con aleaciones de cinc. Cualquier sustitución adecuada tendrá que ser rentable, de uso sencillo, y que sea fácil el mantenimiento y el tratamiento de los efluentes.

Las Patentes de EE.UU. 5.380.374; 5.952.049; y 6.038.309 describen el uso de soluciones ácidas que contienen compuestos de metales del grupo IV, incluyendo titanio, con oxianiones, en ausencia de iones fluoruro para formar revestimientos de conversión sobre el aluminio y sus aleaciones, el magnesio y metales ferrosos. Las Patentes de EE.UU. 6.059.867; 5.951.747; 5.728.233; y 5.584.946, describen el uso de soluciones ácidas que contienen compuestos de metales del grupo IV, incluyendo titanio, junto con fosfatos y con iones relacionados para formar revestimientos de conversión sobre el aluminio y sus aleaciones. La Patente de EE.UU. 6.206.982 describe un método para formar revestimientos de conversión sobre aluminio usando elementos de las tierras raras tales como el cerio. Estas invenciones se usan normalmente para producir una primera capa adherente que proporcionará una buena adherencia a la pintura. Las invenciones anteriores no están, por lo general, indicadas para los depósitos de aleaciones de cinc o de cinc electrochapados, donde el aspecto cosmético y la protección contra la corrosión son particularmente importantes.

Hay relativamente pocos ejemplos de revestimientos de conversión exentos de cromo sobre cinc y sus aleaciones. Las Patentes de EE.UU. 5.938.861 y 5.743.971 describen el uso de soluciones que contienen un agente oxidante, iones silicato o dióxido de silicio y un metal seleccionado del grupo Ti, Zr, Ce, Sr, V, W y Mo. El pH de las soluciones descritas en esta invención está en la región ácida (entre pH 0,5 - 6,0). A este pH, los iones silicato no son estables y tienden a separarse de la solución como ácido silícico. Igualmente, las dispersiones de dióxido de silicio no son estables y tienden a coagularse.

Las Patentes de EE.UU. 6.217.674; 5.449.414; y 5.342.456 describen el uso de compuestos de metales del grupo IV en dispersiones orgánicas solubles en agua. Estas composiciones se aplican a artículos metálicos mediante técnicas de inmersión o de rociado. Los revestimientos de polímeros orgánicos aplicados de esta forma, tienden a ser irregulares, y para muchas aplicaciones comerciales esto resulta no deseable.

Es un objeto de la invención aquí descrita, proporcionar un procedimiento “exento de cromo” que sea capaz de producir revestimientos azules o iridiscentes sobre depósitos de cinc y de aleaciones de cinc que den una excelente resistencia al rociado salino. El procedimiento descrito es económico, la solución residual se trata fácilmente y el procedimiento es sencillo de operar y de mantener.

El documento US 5.897.716 describe un tratamiento líquido acuoso, exento de cromato, para metales que imparten resistencia a la corrosión, que usa ácidos carboxílicos orgánicos. Este método está especialmente indicado para tratar el aluminio.

El documento GB 2.059.445 describe un tratamiento de pasivación que incluye al menos un agente formador de película que no incorpora cromo.

55 Sumario de la invención

Se ha descubierto que revestimientos de conversión atractivos, con buena resistencia al rociado salino, se pueden obtener a partir de soluciones acuosas ácidas que comprenden:

1. Una fuente de iones titanio o de titanato;
2. Un oxidante seleccionado del grupo consistente en peróxido de hidrógeno, compuestos distintos al peróxido de hidrógeno que se disocian en la solución acuosa para formar O^{2-} , nitratos, y mezclas de los anteriores; y
3. Un agente complejante seleccionado del grupo consistente en fluoruros, fluoruros complejados, y mezclas de los anteriores.

Se ha descubierto, sorprendentemente, que la composición y el procedimiento de esta invención producen revestimientos azules o iridiscentes sobre el cinc y las aleaciones de cinc, y que proporciona artículos tratados con protección potenciada contra la corrosión.

5 Descripción detallada de la invención

Se propone un procedimiento para producir revestimientos de conversión sobre superficies de cinc y/o de aleaciones de cinc, cuyas características se exponen en las reivindicaciones adjuntas, que comprende poner en contacto estas superficies con una composición que comprende:

- a) una fuente de iones que comprende titanio;
- b) un oxidante, preferiblemente seleccionado del grupo consistente en peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, persulfato de amonio, nitratos y mezclas de los anteriores; y
- c) un agente complejante para los iones que comprenden titanio, preferiblemente seleccionado del grupo consistente en fluoruros, fluoruros complejados, ácidos orgánicos y mezclas de los anteriores.

La composición anterior es, preferiblemente, acuosa y ácida.

La fuente de iones que comprende titanio puede ser una fuente de los propios iones titanio, o puede ser una fuente de iones titanio complejados, como por ejemplo titanatos. Preferiblemente, la fuente de iones que comprenden titanio se selecciona del grupo consistente en tricloruro de titanio, hexafluorotitanato de sodio, hexafluorotitanato de potasio, y mezclas de los anteriores. La concentración de titanio en la composición, como titanio, puede oscilar entre 0,01 y 5 g/l, pero preferiblemente está entre 0,05 y 0,2 g/l.

El oxidante se selecciona, preferiblemente, del grupo consistente en peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio, persulfato de amonio, nitratos y mezclas de los anteriores. Lo más importante es que el oxidante debe ser un compuesto que se disocie y suministre O^{2-} en solución acuosa. Lo más preferible es que el oxidante sea peróxido de hidrógeno. Si se usan nitratos, se seleccionan preferiblemente del grupo consistente en ácido nítrico, nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitratos de metales del grupo II, nitrato de titanio, y mezclas de los anteriores. Si se usan nitratos, preferiblemente están presentes en la composición en una cantidad de 0,1 a 50 g/l, más preferiblemente de 5 a 20 g/l. Sin embargo, como se indicó, el oxidante más preferible es el peróxido de hidrógeno, preferiblemente en concentraciones de 0,1 a 20 g/l, más preferiblemente de 0,5 a 4 g/l.

La composición comprende también aniones o agentes complejantes (colectivamente "agentes complejantes") que son suficientes para mantener los iones que comprenden titanio en solución durante un extenso periodo de tiempo. Los agentes complejantes son fluoruros, borofluoruros, bifluoruros, fluoroboratos, fluorosilicatos y sus combinaciones, como por ejemplo ácido fluorhídrico, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, bifluoruro de amonio, bifluoruro de sodio o de potasio, ácido fluorobórico, ácido fluorosilícico, fluoroborato de sodio o de potasio, fluorosilicato de sodio o de potasio. La composición puede contener también un ácido orgánico, como por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, ácido maleico, ácido glucónico, ácido heptónico, glicina, ácido aspártico, sales de sodio o potasio o de amonio de los ácidos anteriores, y mezclas de los anteriores. Cuando se usan iones fluoruro, preferiblemente están presentes en la composición en una cantidad desde aproximadamente 0,01 a 4,0 g/l, y más preferiblemente en desde aproximadamente 0,1 a 0,5 g/l. Cuando se usan fluoruros complejos, preferiblemente están presentes en una cantidad desde aproximadamente 0,1 a 40 g/l y más preferiblemente de 1,0 a 15,0 g/l. Los ácidos orgánicos se usan, preferiblemente, en concentraciones desde aproximadamente 0,1 a 10 g/l y se usan preferiblemente aminoácidos en el intervalo de 0,1 a 10 g/l. Por lo tanto, cuando se usan combinaciones de los anteriores compuestos, entonces se pueden ajustar las concentraciones de cada uno en la combinación. Muy preferiblemente, se usan ácidos orgánicos y/o aminoácidos en combinación con fluoruros o fluoruros complejados. La composición no contiene silicatos ni dióxido de silicio, ya que al pH de operación de la composición, los materiales anteriores no son estables.

Además de los ingredientes anteriores, se añaden a la composición compuestos de metales del grupo II (muy preferiblemente cloruros). Se ha descubierto que estos aditivos mejoran más el aspecto cosmético y la resistencia a la corrosión del revestimiento de conversión resultante. Muy preferiblemente, estos aditivos se seleccionan del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario, y mezclas de los anteriores. La concentración de estos aditivos en la composición puede oscilar entre aproximadamente 0,1 y 10 g/l, pero preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y 2,0 g/l.

Preferiblemente, el pH de la composición se mantiene entre aproximadamente 1 y 3,5. Cuando se usa la composición para tratar las partes, se mantiene preferiblemente a temperaturas entre aproximadamente 15 y 70 grados Celsius, preferiblemente entre aproximadamente 20 y 65 grados Celsius. El extremo inferior del intervalo de temperaturas se usa para producir revestimientos de pasivación azules, y el extremo superior del intervalo para producir revestimientos iridiscentes que tienen una resistencia del revestimiento más alta.

El método más preferido para aplicar la composición es sumergiendo en la composición las partes que se van a tratar. Sin embargo, son aceptables otros métodos de contacto tales como el rociado o el derramamiento producido

ES 2 306 764 T3

mediante cinta transportadora. Los tiempos de contacto entre la composición y las partes que se van a tratar pueden oscilar entre aproximadamente 10 segundos y 5 minutos. Las partes tratadas se retiran de la composición, se enjuagan con agua, y luego se secan.

5 Se pueden aplicar capas adicionales de última mano, tales como silicatos o lacas orgánicas, con el fin de potenciar más el aspecto y/o la resistencia a la corrosión de las partes. Estas capas adicionales de última mano y su aplicación son, por lo general, conocidas en la técnica.

10 Esta invención se demuestra, además, mediante los Ejemplos 3 y 10 de los siguientes ejemplos, que se deberán tomar únicamente como ilustrativos y en manera alguna como limitativos. Los restantes ejemplos no están de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

15 Se agitó conjuntamente una solución consistente en:

20	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	2 g/l
	H_2O_2 al 35%	3 g/l
25	NaF	0,2 g/l
	Agua desionizada	hasta 1 litro

30 y se corrigió el pH a 2,0 con hidróxido al 10%.

35 Se sumergió en la solución un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto a 25°C, se enjuagó y se secó. Se formó un revestimiento de conversión uniforme, entre claro y azul.

La resistencia a la corrosión del revestimiento de conversión se evaluó examinando el tiempo empleado en formar productos de corrosión blanca en una cámara de rociado de sal neutra (según ASTM B-117). El panel logró aguantar 12 horas hasta aparecer los primeros signos de corrosión blanca.

40 Ejemplo 2

Se agitó conjuntamente una solución consistente en:

45	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	2 g/l
50	H_2O_2 al 35%	3 g/l
	NaBF_4	5 g/l
55	Agua desionizada	hasta 1 litro

60 y se corrigió el pH a 2,0 con hidróxido de sodio al 10%.

Se sumergió en la solución un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto a 25°C, se enjuagó y se secó. Se formó un atractivo revestimiento de conversión azul.

65

ES 2 306 764 T3

Ejemplo 3

Se agitó conjuntamente una solución consistente en:

5	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	2 g/l
10	H_2O_2 al 35%	3 g/l
	NaBF_4	5 g/l
	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 g/l
15	Agua desionizada	hasta 1 litro

y se corrigió el pH a 2,0 con hidróxido de sodio al 10%.

20 Se sumergió en la solución un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto a 25°C, se enjuagó y se secó. Se formó un atractivo revestimiento de conversión azul.

25 Bajo el ensayo de corrosión el panel logro aguantar 24 horas hasta aparecer los signos de la primera corrosión blanca. Se descubrió que este resultado era comparable con los revestimientos de conversión azul formados a partir de los productos basados en el cromo.

Ejemplo 4

Se agitó conjuntamente una solución consistente en:

30	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	2 g/l
35	H_2O_2 al 35%	3 g/l
	H_3SiF_6	1 g/l
40	Agua desionizada	hasta 1 litro

y se corrigió el pH a 2,0 con hidróxido de sodio al 10%.

45 Se sumergió en la solución un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto a 25°C, se enjuagó y se secó. Se formó un atractivo revestimiento de conversión claro.

Ejemplo 5

Se agitó conjuntamente una solución consistente en:

50	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	1 g/l
55	NaNO_3	10 g/l
	NaBF_4	2,5 g/l
60	Agua desionizada	hasta 1 litro

dando como resultado una solución incolora. Se corrigió el pH a 1,8 con ácido nítrico al 10%.

65 Se sumergió en la solución un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 40 segundos a 25°C, se enjuagó y se secó. Se formó un revestimiento de conversión azul.

ES 2 306 764 T3

Bajo el ensayo de corrosión el panel logro aguantar 2 horas hasta aparecer los signos de la primera corrosión blanca.

5 Ejemplo 6

Se sumergió un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto, en una solución a 25°C, consistente en:

10	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en	
	peso	2 g/l
15	NaNO_3	10 g/l
	NaBF_4	5 g/l
20	Agua desionizada	hasta 1 litro

Se corrigió el pH a 1,6 con ácido nítrico al 10%.

25 El panel resultante tenía un atractivo acabado uniforme rosa/amarillo iridiscente, Bajo el ensayo de corrosión el panel logro aguantar 24 horas hasta aparecer los signos de la primera corrosión blanca.

30 Ejemplo 7

Se agitó conjuntamente una solución consistente en:

35	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en	
	peso	4 g/l
40	H_2O_2 al 35%	6 g/l
	Ácido oxálico	2 g/l
	Agua desionizada	hasta 1 litro

45

para disolver los aditivos y se corrigió el pH a 2,0 con hidróxido de sodio al 10%.

50 Se sumergió en la solución un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 90 segundos a 25°C. Se formó sobre el panel un revestimiento de conversión iridiscente amarillo pálido.

Ejemplo 8

55 Se sumergió un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto, en la solución descrita en el Ejemplo 4, a una temperatura de operación de 55°C. Se enjuagó el panel en agua desionizada y se secó, dando un revestimiento de conversión con un atractivo aspecto iridiscente, rosa claro/verde, transparente.

60 Se descubrió que el comportamiento frente a la corrosión era de 48 horas hasta aparecer los primeros signos de corrosión blanca. Sin embargo, se formó un precipitado en la solución después de un periodo de uso (aproximadamente 48 horas). Sin deseo de que esté sometido a la teoría, parece que tiene lugar una reacción adicional que forma dióxido de titanio, que es insoluble en agua.

65

ES 2 306 764 T3

Ejemplo 9

Se sumergió un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto, en una solución a 55°C, consistente en:

Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	4 g/l
H_2O_2 al 35%	6 g/l
Ácido succínico	1 g/l
H_2SiF_6	10 g/l
Agua desionizada	hasta 1 litro

El pH se corrigió a pH 2,0 con hidróxido de sodio al 10%.

El panel resultante tenía un acabado iridiscente rosa/azul. Bajo el ensayo de corrosión, el panel logró aguantar 120 horas hasta aparecer los primeros signos de corrosión blanca. No se formó precipitado en la solución durante el ensayo prolongado.

Ejemplo 10

Se sumergió un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto, en una solución a 55°C, consistente en:

Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	4 g/l
H_2O_2 al 35%	6 g/l
Ácido succínico	1 g/l
H_2SiF_6	10 g/l
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 g/l
Agua desionizada	hasta 1 litro

El pH se corrigió a pH 2,0 con hidróxido de sodio al 10%.

El panel resultante tenía un acabado iridiscente rosa/azul. Bajo el ensayo de corrosión logró aguantar unas excelentes 192 horas hasta aparecer los signos de la primera corrosión blanca.

La resistencia a la corrosión del revestimiento se valoró también usando espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) (del inglés; Electrochemical Impedance Spectroscopy). Se halló que la resistencia a la transferencia de carga del revestimiento era de aproximadamente 10 kohm cm^2 después de 4 horas de inmersión en una solución de cloruro de sodio al 5%. Mientras, la superficie de cinc recientemente chapada tenía una resistencia a la transferencia de carga de justamente 200 ohm cm^2 . Este resultado se compara favorablemente con un revestimiento de conversión convencional de cromo hexavalente iridiscente que tiene una transferencia de carga en la región de 15 kohm cm^2 después de 4 horas en una solución de cloruro de sodio al 5%.

La composición del revestimiento de conversión se determinó parcialmente mediante una medida EDAX (Análisis de rayos X por energía dispersiva) en un instrumento SEM (Microscopio electrónico de barrido). Se encontraron los picos del titanio y del estroncio en una relación aproximada de 5:1. El revestimiento de conversión es probable que esté compuesto de titanatos y de titanatos de estroncio.

ES 2 306 764 T3

Ejemplo comparativo 1

Se agitó conjuntamente una solución consistente en:

5	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	2 g/l
10	H_2O_2 al 35%	3 g/l
	Agua desionizada	hasta 1 litro

15 y se corrigió el pH a 2,0 con hidróxido de sodio al 10%.

Se sumergió en la solución un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto, a 25°C, se enjuagó y luego se secó. Se observó una película desigual, no uniforme. El revestimiento, sometido a ensayo, logró aguantar menos de 1 hora hasta aparecer los primeros signos de corrosión blanca.

20 Se formó en la solución un precipitado blanco después de varias horas.

Ejemplo comparativo 2

25 Se agitó conjuntamente una solución consistente en:

	Una solución de TiCl_3 al 10% en peso en HCl al 20-30% en peso	2 g/l
30	NaBF_4	5 g/l
	Agua desionizada	hasta 1 litro

35 y se corrigió el pH a 2,0 con hidróxido de sodio al 10%.

Se sumergió en la solución un panel de acero revestido con 8 micrómetros de cinc, durante 1 minuto, a 25°C, se enjuagó y luego se secó. Se observó una película desigual, no uniforme. El revestimiento, sometido a ensayo, logró aguantar menos de 1 hora hasta aparecer los primeros signos de corrosión blanca.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie que comprende cinc o aleaciones de cinc, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicha superficie con una composición que comprende:

- a) un material seleccionado del grupo consistente en fuentes de iones titanio, titanatos, y mezclas de los anteriores;
- b) un oxidante seleccionado del grupo consistente en peróxido de hidrógeno, persulfatos, nitratos y mezclas de los anteriores;
- c) un agente complejante seleccionado del grupo consistente en fluoruros, borofluoruros, bifluoruros, fluoroboratos, fluorosilicatos, y combinaciones de los anteriores; y
- d) un compuesto seleccionado del grupo consistente en compuestos de metales del grupo II;

en el que dicha composición está sustancialmente exenta de silicatos y de dióxido de silicio.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el oxidante es peróxido de hidrógeno.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición comprende también un ácido orgánico.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de metal del Grupo II se selecciona del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario y mezclas de los anteriores.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la superficie está revestida con un revestimiento secundario seleccionado del grupo consistente en silicatos, lacas, y combinaciones de los anteriores, posterior a la puesta en contacto de la superficie con la composición.

6. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la composición comprende también un ácido orgánico.

7. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el compuesto de metal del Grupo II se selecciona del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario y mezclas de los anteriores.

8. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la superficie está revestida con un revestimiento secundario seleccionado del grupo consistente en silicatos, lacas, y combinaciones de los anteriores, posterior a la puesta en contacto de la superficie con la composición.

9. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el compuesto de metal del Grupo II se selecciona del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario y mezclas de los anteriores.

10. Una composición para mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie que comprende cinc o aleaciones de cinc, comprendiendo dicha composición:

- a) un material seleccionado del grupo consistente en fuentes de iones titanio, titanatos, y mezclas de los anteriores;
- b) un oxidante seleccionado del grupo consistente en peróxido de hidrógeno, persulfatos, nitratos y mezclas de los anteriores;
- c) un agente complejante seleccionado del grupo consistente en fluoruros, borofluoruros, bifluoruros, fluoroboratos, fluorosilicatos, y combinaciones de los anteriores; y
- d) un compuesto seleccionado del grupo consistente en compuestos de metales del grupo II;

en la que dicha composición está sustancialmente exenta de silicatos y de dióxido de silicio.

11. Una composición según la reivindicación 10, en la que el oxidante es peróxido de hidrógeno.

12. Una composición según la reivindicación 10, en la que la composición comprende también un ácido orgánico.

13. Una composición según la reivindicación 10, en la que el compuesto de metal del Grupo II se selecciona del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario y mezclas de los anteriores.

14. Una composición según la reivindicación 11, en la que la composición comprende también un ácido orgánico.

ES 2 306 764 T3

15. Una composición según la reivindicación 11, en la que el compuesto de metal del Grupo II se selecciona del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario y mezclas de los anteriores.

5 16. Una composición según la reivindicación 14, en la que el compuesto de metal del Grupo II se selecciona del grupo consistente en cloruro de calcio, cloruro de estroncio, cloruro de bario y mezclas de los anteriores.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65