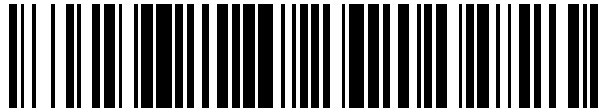


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 302**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2007 E 07105237 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **06.03.2019 EP 1978131**

54 Título: **Agentes para fabricar capas de protección contra la corrosión sobre superficies metálicas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
18.10.2019

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**HOFMANN, UDO, DR.;;
DONSBACH, HERMANN y
UNGER, JÖRG**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 388 302 T5

DESCRIPCIÓN

Agentes para fabricar capas de protección contra la corrosión sobre superficies metálicas

La presente invención se refiere a agentes para la fabricación de capas de protección contra la corrosión sobre superficies metálicas, a procedimientos para la fabricación de dichos agentes, y a su uso.

- 5 Los agentes según la invención sirven en particular para generar capas de conversión o capas de pasivación de protección contra la corrosión sobre superficies metálicas tales como las superficies de sustratos metálicos puros como cinc, aluminio, magnesio, o sus aleaciones, y superficies obtenidas por galvanización a partir de cinc o sus aleaciones.

Antecedentes de la invención

- 10 Para protegerlas contra la corrosión, las piezas metálicas se recubren, por ejemplo por galvanización, con metales comunes tales como, por ejemplo, cinc, níquel, cromo, aluminio, magnesio y aleaciones de los mismos, y la resistencia a la corrosión del recubrimiento metálico se mejora adicionalmente generando una capa de conversión, habitualmente una capa de pasivación. Para la producción de una capa de pasivación, las superficies metálicas se tratan múltiples veces con soluciones que contienen cromo (VI). Debido a la elevada toxicidad y a la cancerogenicidad de los compuestos de cromo (VI), recientemente se ha optado por preparar tales capas de conversión con soluciones que contienen cromo (III). Para aumentar la acción anticorrosiva de las capas de conversión fabricadas, se agregan a estos líquidos de tratamiento que contienen cromo (III) cantidades muy altas de compuestos de cobalto (II). Por lo general, estas soluciones de tratamiento representan también un problema, puesto que ni el cromo (III) ni el cobalto (II) son inocuos en cuanto a su toxicidad, y porque a causa de problemas analíticos no se puede garantizar que las capas de conversión están exentas de cromo (VI). Existe, por lo tanto, una necesidad acuciante de fabricar capas de protección contra la corrosión que estén completamente libres de cromo y cobalto.

Procedimientos más recientes producen capas de protección con un sistema aglutinante que tiene una base orgánica o de organosilicio, al que se agregan aditivos inhibidores de la corrosión o potenciadores de capa, a base de molibdeno, wolframio, titanio, circonio, vanadio y otros metales.

- 25 El documento US-A-6.524.403 describe una composición libre de cromo para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies de cinc o de aleaciones de cinc, en donde la composición contiene una fuente de iones titanio o titanatos, un agente oxidante y fluoruro, así como compuestos de metales del grupo II, y la composición está esencialmente exenta de silicatos y dióxido de silicio. Como metal del grupo II se utiliza, en especial, estroncio.

- 30 El documento EP 0.760.401 da a conocer una composición de protección contra la corrosión que contiene un agente oxidante, un silicato y/o dióxido de silicio y cationes metálicos, seleccionados de Ti, Zr, Ce, Sr, V, W y Mo, aniones oximetálicos de los mismos, y/o aniones fluorometálicos de los mismos.

Los agentes de protección contra la corrosión conocidos hasta la fecha presentan el inconveniente de no ofrecer propiedades de protección suficientes contra la corrosión de las capas de conversión, o de no ser suficientemente estables para poderlos utilizar en un procedimiento continuo, o ambas desventajas a la vez.

35 Misión de la invención

La misión de la presente invención consistió en superar los inconvenientes de los agentes conocidos por el estado de la técnica para la fabricación de capas de protección contra la corrosión o capas de conversión sobre superficies metálicas, en particular superficies de cinc, aluminio, magnesio o sus aleaciones, en donde los agentes deben estar exentos de cromo y cobalto.

40 Descripción de la invención

Esta misión se resuelve por medio de un agente para producir capas de protección contra la corrosión sobre superficies metálicas, fabricadas por las etapas siguientes:

- A. Fabricación de una solución acuosa que contiene al menos los elementos siguientes:

- 45 a) oxocaciones VO^{2+} ,
 b) aniones complejos de halógeno de la estructura MX_a^{b-} , en donde M se selecciona de B, Ti, Zr, Si, Al, X se selecciona de F, Cl, Br, I, a es un número entero desde 3 hasta 6, y b es un número entero desde 1 hasta 4,

- B. Formación *in situ* de nanopartículas con un diámetro de partícula medio < 500 nm en la solución, por medio de tratamiento físico y/o químico de la solución, en donde el tratamiento físico y/o químico se selecciona de

- 50 modificación de la temperatura, modificación de la concentración de iones, modificación del valor de pH, modificación de la presión, sobresaturación de la solución, agitación de la solución, adición

de un agente oxidante y/o adición de un agente reductor.

El agente según la invención se distingue, entre otros aspectos, por contener nanopartículas generadas *in situ*, que son estables o al menos metaestables. En el tratamiento de superficies metálicas con el agente según la invención se forma una capa de conversión o una capa de pasivación. Las nanopartículas generadas *in situ* en la solución de tratamiento se incorporan a la capa de conversión durante su formación y ejercen, de este modo, una acción de protección contra la corrosión especialmente potente de las superficies metálicas tratadas. En el agente según la invención, estas nanopartículas se generan *in situ* por hidrólisis u oxidación de las sustancias contenidas en la solución inicial. Las nanopartículas no se agregan a la solución desde el exterior, en forma de nanopartículas ya existentes. Sorprendentemente, se ha demostrado que las nanopartículas generadas *in situ* según la invención se incorporan mejor a las capas de conversión y, de esta forma, se obtienen capas más densas y, por lo tanto, más resistentes a la corrosión que las producidas por la aplicación de una solución de protección contra la corrosión a la que se agregan nanopartículas desde el exterior, por ejemplo, en forma de una solución de sílice o silicato.

Las nanopartículas en el agente según la invención se generan *in situ* por tratamiento físico y/o químico de la solución inicial, de manera que se produce una solución coloidal. La formación de nanopartículas se puede demostrar fácilmente por medio de una lámpara de hendidura (Tyndall). Las nanopartículas tienen un diámetro de partícula medio < 500 nm.

Las nanopartículas se forman a partir de los aniones complejos de halógeno y/u oxo-aniones por hidrólisis u oxidación. Por lo tanto, las nanopartículas están compuestas esencialmente por los óxidos de los metales o metaloides.

Sin que la presente solicitante se atenga a una teoría, se supone que la formación *in situ* de nanopartículas por medio del tratamiento físico y/o químico tiene lugar transformando el estado de equilibrio de la solución inicial en un estado de desequilibrio, y estabilizando el sistema en un estado metaestable. La transformación desde el estado de equilibrio hasta un estado de desequilibrio se puede llevar a cabo por modificación de la temperatura, modificación de la concentración de iones, modificación del valor de pH, modificación de la presión, sobresaturación de la solución, agitación de la solución, adición de un agente oxidante y/o adición de un agente reductor. En una forma de realización preferida de la invención, la formación *in situ* de nanopartículas se produce por sobresaturación de la solución y/o agitación de la solución.

Antes del tratamiento de las superficies metálicas, el agente según la invención puede ponerse a disposición como producto comercial en formas y etapas de terminación diferentes. Preferentemente, el agente según la invención se pone a disposición como un concentrado que se debe diluir antes de su uso. El agente según la invención es apropiado como producto comercial desde el momento en que la solución acuosa que contiene oxocaciones y aniones complejos de halógeno se prepara según la etapa A), y se forman *in situ* las nanopartículas según B).

En una forma de realización especialmente preferida de la invención, en una etapa adicional C) se agrega a la solución elaborada según B) una sustancia oxidante, seleccionada de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, peróxidos de metales alcalinos, persulfatos, perboratos, nitratos y sus mezclas, prefiriéndose de manera especial la adición de peróxido de hidrógeno como sustancia oxidante. De forma conveniente, la adición de la sustancia oxidante se lleva a cabo antes de utilizar el agente según la invención para fabricar capas de protección contra la corrosión; en este caso, el agente según la invención se puede poner a disposición ya con la sustancia oxidante incorporada, o la sustancia oxidante se agrega sólo poco antes de usar el agente según la invención en la fabricación de las capas de protección contra la corrosión.

La adición de la sustancia oxidante antes de utilizar el agente según la invención para fabricar las capas de protección contra la corrosión conduce, entre otras acciones, a una pre-pasivación de la superficie metálica, en particular una superficie de cinc o aleación de cinc, lo cual resulta conveniente, puesto que la solución de tratamiento puede ser extraordinariamente agresiva contra la superficie metálica y ésta podría disolverse al menos de manera parcial.

En otra forma de realización preferida del agente según la invención, en una etapa adicional D) se ajusta el valor de pH por medio de un ácido o una base a un valor en el intervalo de 0,5 hasta 5,0, preferentemente en el intervalo de 1,0 hasta 3,0 y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 1,3 hasta 2,0. Esto resulta especialmente conveniente cuando el agente según la invención se utiliza para la fabricación de capas de protección contra la corrosión sobre superficies de cinc o aleaciones de cinc. El ajuste del valor de pH preferentemente ácido según la invención garantiza un desgaste suficiente del sustrato metálico, de modo que, básicamente, la superficie metálica queda completamente libre de impurezas adheridas y la capa de protección contra la corrosión puede formarse seguidamente de manera integral y sin soluciones de continuidad sobre la totalidad de la superficie.

En una forma de realización preferida adicional de la invención, el agente según la invención se fabrica llevando a cabo la formación de nanopartículas según la etapa B) a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente hasta 100°C, preferentemente en el intervalo de 30°C hasta 80°C y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 35°C hasta 50°C. A una temperatura excesivamente baja, la formación de nanopartículas se produce a velocidad tan lenta, que no resulta rentable. Además, existe el riesgo de que las partículas se aglomeren y pierdan el carácter de nanopartículas. Una temperatura demasiado elevada tiene el inconveniente de que no se alcanza el estado metaestable y no se forman nanopartículas.

5 En otra forma de realización preferida de la invención, el agente se fabrica suministrando los aniones complejos de halógeno b) a la solución acuosa de la etapa A) en forma de sus sales metálicas, preferentemente sus sales de metales alcalinos y, de forma especialmente preferida, sus sales de sodio y potasio. De manera especial, se prefiere la adición de sólidos, en la que se prepara en primer lugar una solución acuosa de los oxocaciones a), se agregan los aniones complejos de halógeno que contienen sólidos, y se disuelven.

Según la invención, los aniones complejos de halógeno b) son, de manera muy especialmente preferida, aniones de flúor seleccionados de BF_4^{1-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} y sus mezclas.

10 En otra forma de realización preferida según la invención, se agregan a la solución acuosa en la etapa A) otras sales metálicas adicionales, preferentemente sales de los metales B, Ti, Zr, Si y/o Al. Preferentemente, los metales se agregan en forma de los halogenuros metálicos, nitratos metálicos y/o sulfatos metálicos. De esta forma, se puede modificar el color de la capa de protección y/o aumentar la protección contra la corrosión.

En otra forma de realización preferida de la invención, la solución acuosa preparada en la etapa A) contiene los oxocaciones en una concentración de 0,1 hasta 0,5% en peso, preferentemente en una concentración de 0,1 hasta 0,3% en peso.

15 En otra forma de realización preferida de la invención, la solución acuosa preparada en la etapa A) contiene los aniones complejos de halógeno en una concentración de 0,1 hasta 3,0% en peso, preferentemente en una concentración de 0,5 hasta 2,0% en peso.

20 Tal como se ha mencionado anteriormente, el agente según la invención se puede preparar en forma de un concentrado que se debe diluir antes de su uso. De manera alternativa, el agente según la invención se puede poner a disposición en una concentración o dilución apropiada para el uso. En este caso, la solución obtenida en la etapa B), convenientemente antes o después de la adición de una sustancia oxidante en la etapa C), se diluye con agua en una proporción de 1:3 hasta 1:5.

25 La aplicación del agente según la invención para la fabricación de capas de protección contra la corrosión se lleva a cabo mediante tratamiento directo de las superficies metálicas con el agente, preferentemente sumergiendo o enjuagando los artículos con superficies metálicas en el o los agentes. La aplicación por inmersión se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura del baño de tratamiento en el intervalo de 20 hasta 100°C, preferentemente de 30 hasta 70°C, de manera más preferida de 40 hasta 60°C y, de forma especialmente preferida, a aproximadamente 50°C.

30 La duración más apropiada del tratamiento para fabricar capas de protección contra la corrosión por inmersión o enjuague de los artículos con superficies metálica en el o los baños de tratamiento varía en función de diversos parámetros tales como, por ejemplo, la composición de la solución de tratamiento, la temperatura de tratamiento, el tipo de superficie metálica y el grado de protección contra la corrosión deseado. En el caso de superficies metálicas de cinc o aleaciones de cinc, la duración adecuada del tratamiento está comprendida en el intervalo de 10 hasta 120 segundos, preferentemente en el intervalo de 20 hasta 60 segundos.

35 A partir de los ejemplos siguientes se ponen de manifiesto ventajas, características y formas de realización adicionales de la presente invención.

Ejemplos y ejemplos comparativos

40 Para la fabricación del agente según la invención y de las composiciones de comparación se prepara una solución acuosa de oxo-aniones a). Bajo ligera agitación, se disuelve en primer lugar el componente b) de aniones complejos de halógeno, en este ejemplo un componente de aniones de flúor, como sólido en 800 ml de la solución preparada anteriormente. A continuación, se somete esta solución a un tratamiento físico y/o químico bajo agitación intensa (agitador de hélices, 700 hasta 1000 rpm). La formación de nanopartículas se comprueba por medio de una lámpara Tyndall. A continuación, la solución obtenida se completa con agua hasta 1 l.

45 Antes de usarla para fabricar capas de protección contra la corrosión, la solución anteriormente preparada se diluye con agua en una proporción de 1 a 4 (1 l de solución más 3 l de agua). Seguidamente, se agrega 1 litro de una solución de H_2O_2 al 10% y se ajusta el valor de pH con NaOH o HNO_3 a un valor de 1,5 hasta 1,8. Los componentes individuales de las soluciones preparadas (5 litros de solución por lote) y los tratamientos físicos y/o químicos se muestran en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

| Solución de tratamiento nº | Oxo-aniones a) (% en peso) | Aniones de flúor del componente b) | Tratamiento físico y/o químico | Efecto Tyndall |
|----------------------------|-------------------------------|--|--------------------------------|----------------|
| 1a (invención) | VOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ TiF ₆ 13,6 g | Agitación, 40°C, 30 min | positivo |
| 1b (ej. comp.) | VOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ TiF ₆ 13,6 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 2a (ej. comp.) | VOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ TiF ₆ 9,1 g | Agitación, 40°C, 30 min | negativo |
| 2b (ej. comp.) | VOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ TiF ₆ 9,1 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 3a (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ TiF ₆ 13,6 g | Agitación, 40°C, 30 min | positivo |
| 3b (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ TiF ₆ 13,6 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 4a (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ TiF ₆ 9,1 g | Agitación, 40°C, 30 min | negativo |
| 4b (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ TiF ₆ 9,1 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 5a (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ AlF ₆ 14,2 g | Agitación, 40°C, 30 min | positivo |
| 5b (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ AlF ₆ 14,2 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 6a (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ SiF ₆ 12,5 g | Agitación, 40°C, 30 min | positivo |
| 6b (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ SiF ₆ 12,5 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 7a (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ SiF ₆ 7,9 g | Agitación, 40°C, 30 min | negativo |
| 7b (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ SiF ₆ 7,9 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 8a (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ ZrF ₆ 16,0 g | Agitación, 40°C, 30 min | positivo |
| 8b (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ ZrF ₆ 16,0 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 9a (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ ZrF ₆ 9,7 g | Agitación, 40°C, 30 min | negativo |
| 9b (ej. comp.) | TiOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ ZrF ₆ 9,7 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 10a (ej. comp.) | ZrOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ TiF ₆ 13,6 g | Agitación, 40°C, 30 min | positivo |
| 10b (ej. comp.) | ZrOSO ₄ 0,25% peso | K ₂ TiF ₆ 13,6 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |
| 11a (ej. comp.) | ZrOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ TiF ₆ 9,1 g | Agitación, 40°C, 30 min | negativo |
| 11b (ej. comp.) | ZrOSO ₄ 0,25% peso | H ₂ TiF ₆ 9,1 g | Reposo, 40°C, 30 min | negativo |

5 La Tabla 1 muestra que sin tratamiento de agitación de las soluciones (soluciones 1b hasta 11b) no se observa efecto Tyndall y, por consiguiente, no se produjo formación de nanopartículas. Lo mismo sucedió cuando los componentes de aniones de flúor se utilizaron en forma de sus ácidos libres, con y sin agitación (soluciones 2a, 2b, 4a, 4b, 7a, 7b, 9a, 9b, 11a y 11b).

10 Por medio de inmersión en las soluciones durante 60 segundos a 50°C, se trataron chapas electrogalvanizadas con las soluciones de tratamiento preparadas anteriormente y recogidas en la Tabla 1. A continuación, las chapas se lavaron con agua y se sometieron a un ensayo de corrosión según la norma DIN 50021 SS (ensayo salino) para mercancía de tambor, y se comparó el tiempo de duración hasta la aparición de i) los primeros signos de corrosión y ii) de herrumbre blanca al 5%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

| Solución de tratamiento nº | Primeros signos de corrosión | Herrumbre blanca al 5% |
|----------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1a (invención) | 8 h | 24 h |
| 1b (ej. comp.) | 3 h | 8 h |
| 2a (ej. comp.) | 2 h | 7 h |
| 2b (ej. comp.) | 2 h | 7 h |
| 3a (ej. comp.) | 24 h | 72 h |
| 3b (ej. comp.) | 4 h | 10 h |
| 4a (ej. comp.) | 3 h | 10 h |
| 4b (ej. comp.) | 8 h | 24 h |
| 5a (ej. comp.) | 12 h | 48 h |
| 5b (ej. comp.) | 4 h | 12 h |

ES 2 388 302 T5

| Solución de tratamiento nº | Primeros signos de corrosión | Herrumbre blanca al 5% |
|----------------------------|------------------------------|------------------------|
| 6a (ej. comp.) | 120 h | 168 h |
| 6b (ej. comp.) | 5 h | 28 h |
| 7a (ej. comp.) | 5 h | 20 h |
| 7b (ej. comp.) | 8 h | 24 h |
| 8a (ej. comp.) | 48 h | 96 h |
| 8b (ej. comp.) | 3 h | 16 h |
| 9a (ej. comp.) | 4 h | 12 h |
| 9b (ej. comp.) | 8 h | 24 h |
| 10a (ej. comp.) | 72 h | 120 h |
| 10b (ej. comp.) | 8 h | 28 h |
| 11a (ej. comp.) | 5 h | 24 h |
| 11b (ej. comp.) | 5 h | 24 h |

REIVINDICACIONES

1. Agente para fabricar capas de protección contra la corrosión sobre superficies metálicas, preparado por las etapas siguientes:
- 5 A) Preparar una solución acuosa que contiene al menos los elementos siguientes:
- a) oxocaciones VO^{2+} ,
- b) aniones complejos de halógeno de la estructura MX_a^{b-} , en donde M se selecciona de B, Ti, Zr, Si, Al, X se selecciona de F, Cl, Br, I, a es un número entero de 3 hasta 6, y b es un número entero de 1 hasta 4,
- 10 B) Formación *in situ* de nanopartículas con un diámetro de partícula medio < 500 nm en la solución por tratamiento físico y/o químico de la solución, en donde el tratamiento físico y/o químico se selecciona de la modificación de la temperatura, modificación de la concentración de iones, modificación del valor de pH, modificación de la presión, sobresaturación de la solución, agitación de la solución, adición de un agente oxidante y/o adición de un agente reductor.
2. Agente según la reivindicación 1, caracterizado por la etapa adicional
- 15 C) en la que a la solución preparada según la etapa B) se agrega una sustancia oxidante, seleccionada de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, peróxidos de metales alcalinos, persulfatos, perboratos, nitratos y sus mezclas.
3. Agente según la reivindicación 2, caracterizado por la etapa adicional
- 20 D) en la que se ajusta el valor de pH de la solución preparada según la etapa C), por medio de un ácido o una base a un valor en el intervalo de 0,5 hasta 5,0, preferentemente en el intervalo de 1,0 hasta 3,0 y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 1,3 hasta 2,0.
4. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la formación de nanopartículas según la etapa B) se lleva a cabo por sobresaturación de la solución con aniones complejos de halógeno b) y/o por agitación de la solución.
- 25 5. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la formación de nanopartículas según la etapa B) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente hasta $100^{\circ}C$, preferentemente en el intervalo de $30^{\circ}C$ hasta $80^{\circ}C$ y, de manera especialmente preferida, en el intervalo de $35^{\circ}C$ hasta $50^{\circ}C$.
6. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los aniones complejos de halógeno b) de la solución acuosa se agregan en la etapa A) en forma de sus sales metálicas, preferentemente sus sales de metales alcalinos y, de forma especialmente preferida, como sus sales de sodio y potasio.
- 30 7. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que a la solución acuosa en la etapa A) se agregan otras sales metálicas adicionales, preferentemente sales de los metales B, Ti, Zr, Si y/o Al y, preferentemente, en forma de halogenuros metálicos, nitratos metálicos y/o sulfatos metálicos.
8. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la solución acuosa preparada en la etapa A) contiene los oxocaciones en una concentración de 0,1 hasta 0,5% en peso, preferentemente en una concentración de 0,1 hasta 0,3% en peso.
9. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la solución acuosa preparada en la etapa A) contiene los aniones complejos de halógeno en una concentración de 0,1 hasta 3,0% en peso, preferentemente en una concentración de 0,5 hasta 2,0% en peso.
- 40 10. Agente según una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que la solución obtenida en la etapa B) se diluye con agua en una proporción de 1 a 3 hasta 1 a 5 antes de la adición de una sustancia oxidante en la etapa C).
11. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que los aniones complejos de halógeno b) se seleccionan de BF_4^{1-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} y sus mezclas.