

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 146**

51 Int. Cl.:  
**C23C 22/34** (2006.01)  
**C23C 22/53** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09171140 .8**  
96 Fecha de presentación: **23.09.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2309027**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **SOLUCIÓN DE TRATAMIENTO PARA GENERAR CAPAS DE CONVERSIÓN NEGRAS LIBRES DE CROMO Y DE COBALTO.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.01.2012**

73 Titular/es:  
**ATOTECH Deutschland GmbH**  
**Erasmusstrasse 20**  
**10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:  
**Dingwerth, Björn;**  
**Sazanov, Zdenek;**  
**Thom, Kostantin y**  
**Bedrnik, Lukas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 372 146 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

Solución de tratamiento para generar capas de conversión negras libres de cromo y de cobalto

**Antecedentes de la invención**

5 En el estado de la técnica se encuentran disponibles diferentes procedimientos para proteger superficies de materiales metálicos frente a influencias ambientales corrosivas. El recubrimiento de la pieza de trabajo metálica que ha de protegerse con un revestimiento de un metal distinto, por ejemplo zinc y sus aleaciones, es en este sentido un procedimiento ampliamente extendido y establecido en la técnica. Para reducir la corrosión del metal de revestimiento o evitarla durante el mayor tiempo posible, especialmente sobre metales de revestimiento comunes, protectores de manera catódica, tales como zinc y sus aleaciones, se usan con frecuencia las denominadas capas de conversión. En este caso se trata de productos de reacción insolubles en medios acuosos en un amplio intervalo de pH del metal de recubrimiento común o su aleación con la solución de reacción. Ejemplos de las denominadas capas de conversión son fosfataciones y cromatizaciones.

15 En el caso de las cromatizaciones se sumerge la superficie que va a tratarse en una solución ácida que contiene iones cromo (VI). Si por ejemplo se trata de una superficie de zinc, entonces se disuelve una parte del zinc. En las condiciones reductoras predominantes en este caso, el cromo (VI) se reduce a cromo (III), que se deposita en la película superficial más alcalina debido a, entre otras cosas, el desarrollo de hidrógeno, entre otros como hidróxido de cromo (III) o como complejo de cromo (III) con puente de  $\mu$ -oxo o  $\mu$ -hidroxo escasamente soluble. Paralelamente se forma cromato (VI) de zinc escasamente soluble. En conjunto se genera una capa de conversión herméticamente cerrada, que protege muy adecuadamente frente al ataque corrosivo de electrolitos, sobre la superficie de zinc.

20 Los compuestos de cromo (VI) se caracterizan, además de por su toxicidad aguda, por su alto potencial carcinogénico, de modo que es necesaria una sustitución de los procedimientos que van acompañados de estos compuestos.

Como sustitución para procedimientos de cromatización con compuestos de cromo hexavalente se han establecido entre tanto un gran número de procedimientos que usan diferentes complejos de compuestos de cromo trivalente.

25 Como alternativa a los procedimientos que se basan en compuestos de cromo trivalente, el estado de la técnica describe también procesos que recurren a otros metales para la formación de una capa de conversión. En el documento de solicitud WO 2008/119675 se describen soluciones de tratamiento para generar capas de conversión libres de cromo y de cobalto, que contienen cationes oxo e iones complejos de halógeno, que llevan a capas incoloras y ligeramente iridiscentes.

30 Sin embargo, en estas capas de conversión libres de cromo y de cobalto descritas en el estado de la técnica es desventajoso que hasta el momento sólo existan en colores, que se basan en fenómenos de interferencia. Esto comprende capas casi transparentes, azuladas o iridiscentes multicolor y amarillentas.

También en el caso de capas de conversión libres de cromo se usan principalmente colorantes, tal como pueden usarse en pasivaciones a base de Cr (III).

35 Sin embargo, en este caso no se logra, tal como también en el caso de las capas de conversión a base de Cr (III), debido al pequeño grosor de capa ( $\leq 500$  nm), generar una absorción suficiente de la luz reflejada por la superficie a lo largo de todas las longitudes de onda de la luz visible, que se percibiría como un efecto de color negro.

40 En procedimientos que tiñen de negro a base de capas de conversión que contienen Cr (III), por regla general se añade a la pasivación un metal de transición tal como cobalto o hierro como Co (II) o Fe (II) o Fe (III), para generar en la capa de conversión pigmentos negros, finamente dispersados *in situ*.

Soluciones de tratamiento para generar tales pasivaciones negras se describen por ejemplo en el documento EP 1 970 470 A1. Tales soluciones de tratamiento contienen además de iones  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , iones nitrato y al menos dos ácidos carboxílicos diferentes.

45 El hierro tiene en este sentido la desventaja de que la protección frente a la corrosión del sistema se debilita claramente por la incorporación de pigmentos que contienen hierro.

Si bien el cobalto permite sistemas con protección de conversión, tiene en cambio la desventaja de no ser inofensivo para la salud en determinadas condiciones.

50 El documento de patente JP 2005-206872 describe una solución de tratamiento libre de iones  $\text{Cr}^{6+}$  para generar pasivaciones negras que, además de iones  $\text{Cr}^{3+}$ , contiene al menos un ion adicional, seleccionado del grupo de sulfato, cloruro, iones de los oxoácidos de cloro y nitrato, así como un compuesto de azufre. Las capas de conversión negras así generadas contienen iones cromo.

El documento JP 2005-187925 describe soluciones de tratamiento para la producción de capas de pasivación coloreadas, que contienen iones  $\text{Cr}^{3+}$ , iones metálicos adicionales y un compuesto orgánico de azufre. Las capas de

conversión negras así generadas contienen iones cromo.

El documento JP 2005-187838 describe asimismo soluciones de tratamiento acuosas para generar capas de pasivación coloreadas, que contienen los iones al menos seleccionados de Ni y Co, así como un compuesto de azufre. Las capas de conversión así generadas contienen iones níquel y/o cobalto.

## 5 **Objetivo de la invención**

La invención se basa en el objetivo de proporcionar soluciones de reacción y procedimientos para aumentar la protección frente a la corrosión y para la coloración negra de superficies que contienen zinc, que están libres de metales tóxicos tales como cromo y cobalto.

10 Por tanto es deseable un procedimiento que relacione la ventaja ecológica y desde el punto de vista de la medicina laboral con un efecto de color negro de alta calidad decorativa.

## **Descripción de la invención**

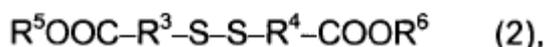
La invención se basa en el uso de compuestos que contienen azufre en una matriz ácida, acuosa, libre de iones cromo y de iones cobalto. Con tales soluciones de tratamiento pueden generarse capas de conversión de color negro de zinc y sus aleaciones.

15 Las soluciones de tratamiento según la invención contienen

a) al menos un catión metálico complejo, soluble en agua seleccionado del grupo que comprende cationes oxo de fórmula  $M'O_c^{d+}$ , en la que c es un número entero desde 1 hasta 3 y d un número entero desde 1 hasta 3 y/o ion complejo de halógeno de fórmula  $M^mX_a^{b-}$ , en la que X se selecciona del grupo que comprende F, Cl, Br y I, a es un número entero desde 3 hasta 6, un número entero desde 1 hasta 4 y  $M'$  y  $M''$  se seleccionan del grupo que comprende Mn, V, Ti, W, Mo, Zr, B, Si y Al;

b) al menos un oxidante, seleccionado del grupo que comprende peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, peróxidos de metales alcalinos, perboratos, persulfatos, nitratos, nitrocompuestos orgánicos, N-óxidos orgánicos y mezclas de los mismos;

25 c) al menos un compuesto orgánico de azufre, seleccionado del grupo que comprende compuestos de fórmulas (1) y (2)



en las que  $R^1$  se selecciona de alquilo  $C_1-C_8$ , lineal y ramificado, arilo, preferentemente es alquilo  $C_1-C_2$ ;

$R^2$  se selecciona de H, un catión adecuado ( $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) y alquilo  $C_1-C_4$ , lineal y ramificado;

30  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente entre sí de alquilo  $C_1-C_8$ , lineal y ramificado, arilo, de manera especialmente preferente los restos  $R^3$  y  $R^4$  son iguales y alquilo  $C_1-C_2$ ; y

$R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente entre sí de H, un catión adecuado ( $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) y alquilo  $C_1-C_4$ , lineal y ramificado, preferentemente los restos  $R^5$  y  $R^6$  son iguales.

Mediante la adición de compuestos de azufre adecuados según las fórmulas (1) y (2) se consigue una coloración negra de la capa de conversión también en ausencia de cromo, hierro, cobalto y níquel. La lista de los compuestos que resultan de los mismos no está cerrada y comprende en particular aquellos compuestos que mediante hidrólisis o similar en las condiciones de las soluciones que se usan para la preparación de la solución de reacción o en las condiciones de la solución de reacción o de la reacción con la superficie de metal pueden liberar compuestos adecuados, correspondientes a las fórmulas mencionadas anteriormente, tales como las sales y los ésteres de estos compuestos. Los compuestos de azufre preferidos en la mayoría de los casos son ácido tioglicólico, ácido 3-tiopropiónico, ácido ditioglicólico y ácido tioláctico.

Los compuestos de azufre según la fórmula (1) y (2) se añaden a la solución de tratamiento según la invención en una cantidad de 0,2 g/l a 500 g/l, preferentemente de 1 g/l a 100 g/l y en la mayoría de los casos preferentemente de 3 g/l a 20 g/l.

Los cationes oxo de fórmula  $M'O_c^{d+}$  se añaden preferentemente en forma de sus nitratos, sulfatos y halogenuros de la solución de tratamiento según la invención, a partir de los cuales se forman mediante hidrólisis en la solución de

tratamiento los cationes oxo. Por ejemplo, como fuente de  $ZrO^{2+}$  se usa sulfato de zirconilo ( $ZrO(SO_4)$ ).

Ejemplos de metales adecuados M' son Mn, V, W, Mo, Ti y Zr. Ejemplos de cationes oxo adecuados son  $MnO^+$ ,  $VO^{3+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $WO_2^{2+}$ ,  $MoO_2^{2+}$ ,  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$  y mezclas de los mismos. Cationes oxo especialmente preferidos son los de titanio y de zirconio. Los cationes oxo se añaden a la solución de tratamiento en una cantidad de 0,02 g/l a 50 g/l, preferentemente de 0,05 g/l a 10 g/l y en la mayoría de los casos preferentemente de 0,1 g/l a 5 g/l.

Los iones complejos de halógeno de fórmula  $M^+X_a^{b-}$  se añaden en forma de sus sales metálicas, preferentemente de sus sales de metales alcalinos, de manera especialmente preferente de sus sales de sodio y de potasio. Se prefieren los aniones complejos de halógeno de fórmula  $M^+X_a^{b-}$ , que se seleccionan del grupo que comprende  $BF_4^-$ ,  $TiF_6^{2-}$ ,  $ZrF_6^{2-}$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$ , y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente los iones complejos de halógeno  $SiF_6^{2-}$ ,  $TiF_6^{2-}$  y  $ZrF_6^{2-}$ . Los aniones complejos de halógeno de fórmula  $M^+X_a^{b-}$  se añaden a la solución de tratamiento según la invención en una cantidad de 0,02 g/l a 100 g/l, preferentemente de 0,05 g/l a 50 g/l y en la mayoría de los casos preferentemente de 0,1 g/l a 10 g/l.

La solución de tratamiento según la invención pueden contener o bien al menos un catión oxo de fórmula  $M'O_c^{d+}$  con M' igual a Mn, V, Ti, W, Mo, Zr o bien al menos un ion complejo de halógeno de fórmula  $M^+X_a^{b-}$ . En una forma de realización adicional de la invención, la solución de tratamiento contiene una mezcla tanto de al menos un catión oxo como al menos un ion complejo de halógeno. Esta forma de realización es preferible, dado que da como resultado una resistencia a la corrosión elevada de la capa de metal (véanse los ejemplos 3 a 7).

El al menos un oxidante en la solución de tratamiento según la invención se selecciona del grupo que comprende peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, peróxidos de metales alcalinos, persulfatos, perboratos, nitratos y mezclas de los mismos. El oxidante preferido en la mayoría de los casos es peróxido de hidrógeno. El al menos un oxidante se añade a la solución de tratamiento en una cantidad de 0,2 g/l a 100 g/l, preferentemente de 1 g/l a 50 g/l y en la mayoría de los casos preferentemente de 5 g/l a 30 g/l.

En otra forma de realización preferida de la solución de tratamiento según la invención el valor de pH se ajusta por medio de un ácido o una base a un valor en el intervalo de 0,5 a 5,0, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 3,0, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1,3 a 2,0. Como ácido preferido se usa  $HNO_3$  o  $H_2SO_4$ , como base preferida se usa sosa cáustica.

La aplicación de la solución de tratamiento según la invención para la producción de capas de protectoras frente a la corrosión tiene lugar mediante tratamiento directo de las superficies metálicas con la solución de tratamiento, mediante inmersión o enjuague del sustrato que va a recubrirse en o con la solución de tratamiento. La aplicación mediante inmersión o enjuague tiene lugar preferentemente a una temperatura de la solución de tratamiento en el intervalo de 20 a 100 °C, preferentemente de 30 a 70 °C, más preferentemente de 40 a 60 °C y de manera especialmente preferente a aproximadamente 50 °C. La duración de tratamiento adecuada en la mayoría de los casos para la producción de capas protectoras frente a la corrosión mediante inmersión o enjuague del sustrato que va a recubrirse en o con la solución de tratamiento varía en función de distintos parámetros, tales como por ejemplo la composición de la solución de tratamiento, la temperatura de tratamiento, el tipo de superficie de metal y el grado de protección frente a la corrosión deseado y puede determinarse por medio de ensayos rutinarios. En general, la duración de tratamiento se encuentra en el intervalo de 5 a 180 s, preferentemente en el intervalo de 30 a 120 s.

Las capas de conversión negras así depositadas generan ya una buena protección frente a la corrosión con respecto a la formación de productos de corrosión de zinc sobre superficies que contienen zinc.

Para aumentar adicionalmente la protección frente a la corrosión de las capas de conversión negras generadas, las capas de conversión descritas pueden exponerse a procedimientos de tratamiento posteriores habituales. Esto comprende por ejemplo sellados a base de silicatos, silanos organofuncionales y  $SiO_2$  a escala nanométrica, así como dispersiones poliméricas.

Las capas de sellado generadas mediante el tratamiento siguiente mejoran el efecto de barrera de la capa de conversión subyacente y mejoran así adicionalmente la protección frente a la corrosión de todo el sistema de recubrimiento.

## **Ejemplos**

### Ejemplo de comparación

Se mezclan 800 ml de una solución de sulfato de zirconilo al 0,25 % en peso con agitación con hexafluorotitanato de potasio 13,6 g/l y se agita intensamente durante 30 min. A continuación se rellena la solución hasta 1000 ml. Se diluye la solución 1:4 con agua (1 l de solución + 3 l de agua) y a continuación se añade 1 l de una solución de peróxido de hidrógeno (10 % en peso).

Se ajusta el valor de pH con NaOH a pH 1,6 a 50 °C.

Se recubre con 10 µm de zinc una chapa de acero poco aleado tras un tratamiento previo adecuado en un electrolito

de zincado alcalino (Protolux® 3000, un producto de Atotech Deutschland GmbH, que contiene zinc 12 g/l y NaOH 120 g/l).

- 5 Se enjuaga la chapa tras el zincado y se sumerge directamente en la solución de tratamiento preparada anteriormente. Tras 60 s de tiempo de tratamiento con un ligero movimiento se extrae la chapa, se enjuaga y se seca. Presenta una superficie iridiscente multicolor.

Ejemplo de realización 1

Una solución de tratamiento para generar capas de conversión tal como se describe en el ejemplo de comparación 1, se mezcla con ácido tioglicólico 10 g/l y se ajusta el valor de pH con NaOH a pH 1,6 (50 °C).

- 10 Se recubre con 8-15 µm de zinc una chapa de acero poco aleado tras un tratamiento previo adecuado en un electrolito de zincado alcalino (Protolux® 3000, un producto de Atotech Deutschland GmbH, que contiene zinc 12 g/l y NaOH 120 g/l).

Se enjuaga la chapa tras el zincado y se sumerge directamente en la solución de tratamiento preparada anteriormente. Tras 60 s de tiempo de tratamiento con un ligero movimiento se extrae la chapa, se enjuaga y se seca. Presenta una superficie de color negro intenso.

- 15 Ejemplo de realización 2

Se mezcla una solución de tratamiento para generar capas de conversión tal como se describe en el ejemplo de comparación 1 con ácido 3-tiopropiónico 11 g/l y se ajusta el valor de pH con NaOH a pH 1,6 (50 °C).

Se recubre con 10 µm de zinc una chapa de acero poco aleado tras un tratamiento previo adecuado en un electrolito de zincado alcalino (Protolux® 3000).

- 20 Se enjuaga la chapa tras el zincado y se sumerge directamente en la solución de tratamiento preparada anteriormente. Tras 60 s de tiempo de tratamiento con un ligero movimiento se extrae la chapa, se enjuaga y se seca. Presenta una superficie de color negro intenso.

Ejemplo de realización 3

- 25 Se mezcla una solución de tratamiento para generar capas de conversión tal como se describe en el ejemplo de comparación 1, con ácido ditioglicólico 11 g/l y se ajusta el valor de pH con NaOH a pH 1,6 (50 °C).

Se recubre con 10 µm de zinc una chapa de acero poco aleado tras un tratamiento previo adecuado en un electrolito de zincado alcalino (Protolux® 3000).

- 30 Se enjuaga la chapa tras el zincado y se sumerge directamente en la solución de tratamiento preparada anteriormente. Tras 60 s de tiempo de tratamiento con un ligero movimiento se extrae la chapa, se enjuaga y se seca. Presenta una superficie de color negro intenso.

La chapa con la superficie así generada se seca a 80 °C en un horno de ventilación forzada durante 15 min y se somete a prueba la protección frente a la corrosión en un ensayo en niebla salina neutra según la norma ISO 9227 NSS. La chapa consiguió una duración de 48 h hasta la aparición de productos de corrosión de zinc > 5 % de la superficie.

- 35 Ejemplo de realización 4

- 40 Se enjuaga una chapa con una superficie generada según el ejemplo de realización 3, se sumerge en una solución de zincado que consiste en una dispersión de poliuretano que contiene silicato (Corrosil® Plus 501, un producto de Atotech Deutschland GmbH) y se seca a 80 °C en un horno de ventilación forzada durante 15 min. Se somete a prueba la protección frente a la corrosión en un ensayo en niebla salina neutra según la norma ISO 9227 NSS. La chapa consiguió una duración de 120 h hasta la aparición de productos de corrosión de zinc > 5 % de la superficie. Una solución de zincado usada habitualmente para aumentar la protección frente a la corrosión puede usarse también sobre las capas de conversión negras libres de cromo y de cobalto según la invención.

Ejemplo de realización 5

- 45 Se mezcla una solución de tratamiento para generar capas de conversión tal como se describe en el ejemplo de comparación 1, con ácido tioláctico 13 g/l y se ajusta el valor de pH con NaOH a pH 1,6 (50 °C).

Se recubre con 10 µm de zinc una chapa de acero poco aleado tras un tratamiento previo adecuado en un electrolito de zincado alcalino (Protolux® 3000).

Se enjuaga la chapa tras el zincado y se sumerge directamente en la solución de tratamiento preparada anteriormente. Tras 60 s de tiempo de tratamiento con un ligero movimiento se extrae la chapa, se enjuaga y se

seca. Presenta una superficie de color negro intenso.

La chapa con la superficie así generada se seca a 80 °C en un horno de ventilación forzada durante 15 min y se somete a prueba la protección frente a la corrosión en un ensayo en niebla salina neutra según la norma ISO 9227 NSS. La chapa consiguió una duración de 48 h hasta la aparición de productos de corrosión de zinc > 5 % de la superficie.

5

#### Ejemplo de realización 6

Se mezclan 1000 ml de una solución de hexafluorotitanato de potasio 3,5 g/l con agitación con 250 ml de una solución de peróxido de hidrógeno (10 % en peso) y se añade ácido tioglicólico 10 g/l.

Se ajusta el valor de pH con HNO<sub>3</sub> a pH 1,6 a 50 °C.

10 Se recubre con 10 µm de zinc una chapa de acero poco aleado tras un tratamiento previo adecuado en un electrolito de zincado alcalino (Protolux® 3000).

Se enjuaga la chapa tras el zincado y se sumerge directamente en la solución de tratamiento preparada anteriormente. Tras 60 s de tiempo de tratamiento con un ligero movimiento se extrae la chapa, se enjuaga y se seca. Presenta una superficie de color negro intenso.

15 La chapa con la superficie así generada se seca a 80 °C en un horno de ventilación forzada durante 15 min y se somete a prueba la protección frente a la corrosión en un ensayo en niebla salina neutra según la norma ISO 9227 NSS. La chapa consiguió una duración de 24 h hasta la aparición de productos de corrosión de zinc > 5 % de la superficie.

#### Ejemplo de realización 7

20 Se mezclan 1000 ml de una solución de sulfato de zirconilo 2,5 g/l con agitación con 250 ml de una solución de peróxido de hidrógeno (10 % en peso) y se añade ácido tioglicólico 10 g/l.

Se ajusta el valor de pH con NaOH a pH 1,6 a 50 °C.

Se recubre con 10 µm de zinc una chapa de acero poco aleado tras un tratamiento previo adecuado en un electrolito de zincado alcalino (Protolux® 3000).

25 Se enjuaga la chapa tras el zincado y se sumerge directamente en la solución de tratamiento preparada anteriormente. Tras 60 s de tiempo de tratamiento con un ligero movimiento se extrae la chapa, se enjuaga y se seca. Presenta una superficie de color negro intenso.

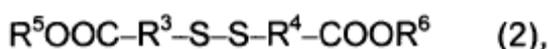
La chapa con la superficie así generada se seca a 80 °C en un horno de ventilación forzada durante 15 min y se somete a prueba la protección frente a la corrosión en un ensayo en niebla salina neutra según la norma ISO 9227 NSS. La chapa consiguió una duración de 24 h hasta la aparición de productos de corrosión de zinc > 5 % de la superficie.

30

## REIVINDICACIONES

1. Solución de tratamiento para la producción de capas de conversión negras libres de cromo y de cobalto, que contienen

- 5 a) al menos un catión metálico complejo y soluble en agua seleccionado del grupo que comprende cationes oxo de fórmula  $M'O_c^{d+}$ , en la que c es un número entero desde 1 hasta 3 y d un número entero desde 1 hasta 3 y/o ion complejo de halógeno de fórmula  $M''X_a^{b-}$ , en la que X se selecciona del grupo que comprende F, Cl, Br y I, a es un número entero desde 3 hasta 6, b un número entero desde 1 hasta 4 y M' y M'' se seleccionan del grupo que comprende Mn, V, Ti, W, Mo, Zr, B, Si y Al
- 10 b) al menos un oxidante  
c) al menos un compuesto orgánico de azufre, seleccionado del grupo que comprende compuestos de fórmulas (1) y (2)



- 15 en las que  $R^1$  se selecciona de alquilo  $C_1-C_8$ , lineal y ramificado y arilo,  $R^2$  se selecciona del grupo que comprende H,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  y alquilo  $C_1-C_4$ , lineal y ramificado;  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende alquilo  $C_1-C_8$ , lineal y ramificado y arilo; y  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende H,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  y alquilo  $C_1-C_4$ , lineal y ramificado.

20 2. Solución de tratamiento según la reivindicación 1, en la que M' se selecciona del grupo que contiene Mn, V, Ti, W, Mo y Zr.

3. Solución de tratamiento según la reivindicación 1, en la que M'' se selecciona del grupo que contiene B, Al, Si, Ti y Zr.

4. Solución de tratamiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene al menos un catión oxo de fórmula  $M'O_c^{d+}$  y al menos un ion complejo de halógeno de fórmula  $M''X_a^{b-}$ .

25 5. Solución de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el oxidante se selecciona del grupo que comprende peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, peróxidos de metales alcalinos, perboratos, persulfatos, nitratos, nitrocompuestos orgánicos y N-óxidos orgánicos y mezclas de los mismos.

6. Solución de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los restos de los compuestos según la fórmula (1) y (2) se seleccionan de:

30  $R^1$  es alquilo  $C_1-C_2$ , y

$R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente entre sí de alquilo  $C_1-C_2$ .

7. Solución de tratamiento según la reivindicación 6, en la que  $R^3$  y  $R^4$  son iguales.

8. Solución de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el compuesto orgánico de azufre se selecciona del grupo que comprende ácido tioglicólico, ácido ditioglicólico, ácido tioláctico y ácido 3-tiopropiónico.

35 9. Solución de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el oxidante es un peróxido.

10. Solución de tratamiento según la reivindicación 9, en la que el peróxido es peróxido de hidrógeno.

11. Solución de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el al menos un catión oxo de fórmula  $M'O_c^{d+}$  se selecciona del grupo que consiste en  $MnO^+$ ,  $VO^{3+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $WO_2^{2+}$ ,  $MoO_2^{2+}$ ,  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$  y mezclas de los mismos.

40 12. Solución de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el al menos un ion complejo de halógeno de fórmula  $M''X_a^{b-}$  se selecciona del grupo que consiste en  $SiF_6^{2-}$ ,  $TiF_6^{2-}$  y  $ZrF_6^{2-}$ .