

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 055**

51 Int. Cl.:

**C23F 3/06** (2006.01)

**C23G 1/08** (2006.01)

**C23C 22/34** (2006.01)

**C09G 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2013 PCT/EP2013/076257**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14090890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13815424 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2931941**

54 Título: **Abrillantado y pasivación de superficies de acero inoxidable**

30 Prioridad:

**11.12.2012 GB 201222282**

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

**18.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GASPARETTO, VALENTINO;  
RIGAMONTI, MAURO;  
GIORDANI, PAOLO y  
SFOLCINI, STEFANO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 609 055 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**

Abrillantado y pasivación de superficies de acero inoxidable

5 Esta invención se refiere a una composición para el abrillantado y/o pasivación de acero inoxidable después del decapado. La invención se basa en el descubrimiento de que la presencia de compuestos orgánicos que contienen múltiples grupos hidroxilo con al menos 3, pero no más de 8 átomos de carbono como un ingrediente adicional de la solución de pasivación y abrillantado, aumenta significativamente el rendimiento de desoxidado de superficies de acero inoxidable decapadas. Las composiciones de la invención son especialmente útiles para la pasivación y  
10 abrillantado de grados de acero inoxidable que están en aleación con azufre. Por lo tanto, la invención incluye adicionalmente un proceso de pasivación y abrillantado para superficies de acero inoxidable decapadas en las que el acero inoxidable está en aleación con al menos un 0,10 % en átomos de azufre.

15 En general, los aceros técnicos se denominan "inoxidables" si se evita la formación de óxido en condiciones ambientales normales, por ejemplo, en presencia de oxígeno atmosférico y humedad y en soluciones acuosas. La mayor parte de los aceros de alta aleación denominados resistentes a la corrosión o resistentes a ácidos, soportan condiciones de corrosión relativamente graves, por ejemplo ácidos y soluciones salinas. Estos aceros se denominan genéricamente aceros inoxidables. Los aceros inoxidables son aleaciones a base de hierro que contienen cromo al menos un 10 % en átomos. La formación de óxido de cromo sobre la superficie del material imparte al acero  
20 inoxidable el carácter resistente a la corrosión del mismo.

Los aceros especiales pueden subdividirse en las siguientes familias: aceros austeníticos, aceros ferríticos, aceros martensíticos, aceros endurecidos por precipitación y aceros dúplex. Estos grupos difieren en las propiedades físicas y mecánicas de los mismos, así como en la resistencia a la corrosión, como resultado de los diversos constituyentes de aleación.  
25

Cuando el acero inoxidable se hibrida y se lamina en caliente se forma una capa de escala sobre la superficie. Tal capa de escala impide el aspecto metálico brillante deseado de la superficie del acero. Por lo tanto, esta capa de escala debe eliminarse después de esta etapa de producción. Esta eliminación puede realizarse mediante un  
30 proceso de decapado de acuerdo con el estado de la técnica. La capa superficial que contiene óxido a eliminar difiere fundamentalmente de la capa de óxido en aceros de baja aleación o aceros al carbono. Además de óxidos de hierro, la capa superficial contiene los óxidos de los elementos de aleación, por ejemplo, cromo, níquel, aluminio, titanio o niobio. Particularmente, en la laminación en caliente, hay una acumulación de óxido de cromo en la capa superficial. Por consiguiente, la capa de óxido se enriquece con cromo en lugar de hierro. Por el contrario, esto  
35 significa que la capa de acero inmediatamente por debajo de la capa de óxido se agota de cromo. Un proceso de decapado que usa soluciones decapantes ácidas adecuadas disuelve preferiblemente esta capa empobrecida en cromo por debajo de la capa de óxido, con el resultado de que se elimina la capa de óxido.

Los procesos de decapado para el acero especial se conocen bien en la técnica. Los procesos anteriores utilizan  
40 baños de decapado que contienen ácido nítrico. Estos a menudo además contienen ácido fluorhídrico, que debido a su acción de formación de complejos con respecto a los iones de hierro, promueve el proceso de decapado. Aunque tales baños de decapado son económicamente eficientes y técnicamente satisfactorios, tienen la seria desventaja ecológica de que emiten cantidades considerables de óxidos de nitrógeno y liberan grandes cantidades de nitratos en las aguas residuales.  
45

Por lo tanto, se han hecho intensos esfuerzos en la técnica para encontrar procesos de decapado y pasivado alternativos que no usen ácido nítrico. Los iones férricos son un posible sustituto para la acción oxidante del ácido nítrico. La concentración de iones férricos se mantiene por el peróxido de hidrógeno, que se añade de forma continua o por lotes a los baños de tratamiento. Dichos baños de decapado o pasivación contienen de  
50 aproximadamente 15 a aproximadamente 65 g/l de iones de hierro trivalente. Durante el proceso de decapado, los iones de hierro trivalente se convierten en la forma divalente. Al mismo tiempo, se disuelven iones de hierro divalente adicionales de la superficie decapada. El baño de decapado se agota de este modo de iones de hierro trivalente durante la operación, mientras se acumulan los iones de hierro divalente. El potencial redox de la solución de tratamiento se desplaza de tal manera, con el resultado de que la solución finalmente pierde su acción  
55 decapante. Los iones de hierro divalente se oxidan de nuevo a estado trivalente por la adición continua o por lotes de agentes oxidantes, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, u otros agentes oxidantes, tales como perboratos, perácidos o también peróxidos orgánicos. De esta manera, se mantiene el necesario potencial redox para la acción de decapado o pasivación.

60 El documento EP-B-505 606 describe un proceso libre de ácido nítrico para el decapado y pasivación de acero inoxidable, en el que el material a tratar se sumerge en un baño a una temperatura de entre 30 y 70 °C y que contiene, al menos al comienzo del proceso de decapado, al menos 150 g/l de ácido sulfúrico, al menos 15 g/l de iones de Fe(III), y al menos 40 g/l de HF. Este baño contiene además hasta aproximadamente 1 g/l de aditivos, tales como tensioactivos no iónicos e inhibidores de decapado. Se añade continuamente o por lotes peróxido de  
65 hidrógeno al baño en tales cantidades que el potencial redox siga en el intervalo deseado. Los demás constituyentes del baño también se reponen, de manera que la concentración de los mismos permanezca dentro del intervalo

operativo óptimo. El baño de decapado se agita por soplado en el aire. La agitación del baño de decapado es necesaria para conseguir un resultado de decapado uniforme. Se describe un proceso similar, que difiere del proceso que se ha descrito anteriormente básicamente sólo en el potencial redox ajustado, en el documento EP-A-582 121.

Tras el decapado, la superficie se activa químicamente, lo que significa que, en el aire, la superficie una vez más se recubre con una capa superficial que interfiere ópticamente. Esto se puede evitar pasivando las superficies recientemente decapadas después o durante el decapado. Esto puede realizarse en soluciones de tratamiento similares a las soluciones de decapado, usándose un mayor potencial redox para la pasivación que para el proceso de decapado. Esta etapa de pasivación especial forma una capa de pasivación ópticamente invisible sobre la superficie del metal, y la superficie del acero conserva así su aspecto metálico brillante. Que una solución de tratamiento se comporta de manera decapante y pasivante con respecto al acero inoxidable depende principalmente del potencial redox establecido. Las soluciones ácidas con valores de pH por debajo de aproximadamente 2,5 tienen una acción decapante si, debido a la presencia de agentes oxidantes, tienen un potencial redox en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 350 mV con respecto a un electrodo de plata/cloruro de plata. Si el potencial redox se eleva a valores superiores a aproximadamente 300 a 350 mV, dependiendo del tipo de acero, la solución de tratamiento tiene un efecto de pasivación.

Durante el decapado del acero inoxidable, en particular durante el decapado de acero inoxidable ferrítico y martensítico, pero también en el decapado del acero inoxidable austenítico que contiene azufre en la aleación, un hollín de color gris negro se forma durante el propio decapado. Esto es debido a la formación de subproductos en la superficie debido a la reacción de decapado. En particular, los grados ferríticos y martensíticos deben pasivarse después del decapado usando soluciones químicas de alta oxidación en una etapa separada. Esta etapa proporciona tanto el abrillantado del material como la pasivación de la superficie.

Una composición de pasivado y abrillantado convencional usada de acuerdo con el estado de la técnica es una solución acuosa ácida formada por ácido nítrico a una concentración que varía del 6 % al 20 %, que opcionalmente puede contener pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico (generalmente de 1 a 10 g/l). El posible requisito de la presencia de HF se debe al hecho de que algunos grados de acero inoxidable ferrítico y martensítico necesitan un ligero grabado de la superficie para permitir un blanqueamiento eficaz de la propia superficie. Esto significa que son necesarias dos soluciones diferentes en la práctica, una que contiene HF para resolver el problema que se ha descrito anteriormente, y otra libre de HF, debido a que la presencia de HF puede aumentar demasiado la velocidad de reacción en la aleación base, cambiando el comportamiento de la solución de pasivación a aguafuerte. Esto causará una alta disolución de metal de la aleación base y un mayor oscurecimiento de la superficie. El documento WO-A-0 149 899 desvela un proceso libre de ácido nítrico para el abrillantado y pasivación de aceros inoxidables decapados. Además, debido a la muy baja concentración de HF usada, el sistema convencional es extremadamente difícil de controlar y de reponer de manera adecuada.

En este contexto, el documento EP-A-1552035 sugiere una solución de pasivación para grados de acero inoxidable que comprende compuestos de fluoruro complejo para proporcionar soluciones con suficiente actividad blanqueante pero un insignificante impacto de grabado. Los compuestos de fluoruro complejo se basan en elementos de los grupos 4, 13, o 14 (notación antigua: grupos IVa, III, o IV, es decir, los grupos que comienzan con los elementos Ti, B, o C, respectivamente) de la tabla periódica de los elementos químicos. Además, el documento EP-A-1552035 indica que este tipo de solución de pasivación no comprende necesariamente ácido nítrico, de manera que el impacto ecológico negativo en un proceso de pasivación del acero inoxidable puede minimizarse adicionalmente. No obstante, las soluciones según el documento EP-A-1552035, cuando se aplican para abrillantar grados de acero inoxidable que contienen cantidades elevadas de azufre como un elemento de aleación, a menudo efectúan superficies metálicas con un aspecto menos brillante.

En consecuencia, existe la necesidad en la técnica anterior de mejorar adicionalmente las soluciones de pasivado y abrillantado existentes para el acero inoxidable decapado con el fin de llegar a composiciones que sean altamente eficientes con respecto a la eliminación de hollín sin importar el grado de acero inoxidable específico a tratar.

La invención se basa en el descubrimiento de que la presencia de compuestos orgánicos que contienen múltiples grupos hidroxilo, con al menos 3, pero no más de 8 átomos de carbono como un ingrediente adicional de las soluciones de pasivación y abrillantado como se define en la reivindicación 1 actualmente registradas, puede resolver el problema que se ha descrito anteriormente.

Por consiguiente, una composición acuosa ácida para la pasivación y abrillantado de superficies de acero inoxidable decapadas comprende agua y los siguientes componentes disueltos como se define en la reivindicación 1 registrada actualmente.

Con respecto al compuesto orgánico (D) se prefieren aquellas soluciones de pasivación y abrillantado en las que al menos un grupo hidroxilo que tiene dos grupos hidroxilo adyacentes no existe en el compuesto orgánico (D).

Entre los compuestos orgánicos (D) que están presentes en una composición de pasivación y abrillantado de esta invención, se prefieren aquellos compuestos que tienen al menos un grupo hidroxilo con dos grupos hidroxilo adyacentes.

5 Se prefieren especialmente, los compuestos orgánicos (D) que se seleccionan de entre azúcares reductores y polioles. En una composición incluso más preferida de esta invención, el al menos un compuesto orgánico de acuerdo con el componente orgánico (D) se selecciona de entre 1,2,3-trihidroxiopropano, 1,2,3,4-tetrahidroxibutano, 1,2,3,4,5-pentahidroxipentano, 1,2,3,4,5,6-hexahidroxihexano, preferiblemente de entre sorbitol, xilitol, meso-eritritol y/o glicerol, más preferiblemente de entre sorbitol, xilitol y/o glicerol. Estos polioles preferidos contenidos en una  
10 composición de esta invención son mucho más eficientes en la desoxidación de las superficies de acero inoxidable decapadas.

Con el fin de alcanzar un rendimiento de desoxidación óptimo durante el proceso de pasivación y abrillantado del acero inoxidable decapado, la cantidad de compuestos orgánicos (D) en una composición de esta invención está  
15 preferiblemente en un intervalo de 2 a 15 g/l, más preferiblemente en un intervalo de 3 a 9 g/l.

El al menos un ácido de acuerdo con el componente (A) de la composición acuosa de pasivación y abrillantado, tiene preferiblemente un valor  $pK_a$  para la primera etapa de desprotonación de menos de 3,5 y se selecciona más preferiblemente de entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido cítrico, incluso más preferiblemente de entre ácido  
20 sulfúrico y/o ácido fosfórico.

Con el fin de conseguir tasas de grabado óptimas de los sustratos de acero inoxidable decapado, la cantidad de ácidos de acuerdo con el compuesto (A) en una composición de esta invención está preferiblemente en un intervalo de 0,5 a 100 g/l, más preferiblemente en un intervalo de 10 a 30 g/l. Dado que una cantidad de ácido nítrico en una  
25 composición de pasivación y abrillantado puede dar lugar a vapores nitrosos peligrosos, se prefiere que se contenga menos de 1 g/l, más preferiblemente menos de 100 ppm de nitratos. Es una ventaja adicional de esta invención que la acción de pasivación y abrillantado de la composición desvelada en el presente documento no dependa de la presencia de ácido nítrico.

30 De acuerdo con la presente invención, el compuesto inorgánico que contiene flúor se selecciona de entre fluoruros complejos. En cualquier aspecto de la presente invención, los fluoruros complejos pueden añadirse como ácidos libres o como sales, preferiblemente sales de metales alcalinos, que son solubles en la solución de proceso al menos en una cantidad para dar como resultado la concentración indicada del componente (B). En cualquier caso, se establecerá un estado de equilibrio entre el ácido y la forma salina de los iones de fluoruro complejo,  
35 dependiendo del valor de pH de la solución de proceso y la constante de disociación del ácido de fluoruro complejo. Los fluoruros complejos se basan en elementos del grupo 4, grupo 13 y/o el grupo 14 de la tabla periódica, más preferiblemente seleccionados de entre fluoruros complejos de los elementos B, Si, Ti y/o Zr. Los ejemplos especiales son  $BF_4^-$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $TiF_6^{2-}$ , y  $ZrF_6^{2-}$ , en forma de los ácidos correspondientes o de sus sales. Por motivos económicos y ecológicos, se prefiere especialmente  $SiF_6^{2-}$ .

40 La cantidad de compuestos de acuerdo con el componente (B) de la composición de pasivación y abrillantado se encuentra en un intervalo de 4 a 25 g/l, preferiblemente en un intervalo de 8 a 16 g/l calculado como contenido de flúor.

45 Con respecto a los compuestos de acuerdo con el componente (C) de una composición de pasivación y abrillantado de acuerdo con esta invención, se prefiere que la sustancia que contiene un resto peroxi se seleccione de entre peróxido de hidrógeno, ácido peroxisulfúrico, ácido peroxiacético, ácido peroxibórico, ácido peroxifosfórico, ácido peroxidifosfórico, y sales de los mismos.

50 La cantidad preferida de compuestos de acuerdo con el componente (C) de la composición de pasivación y abrillantado se encuentra en un intervalo de 3 a 25 g/l, preferiblemente en un intervalo de 5 a 20 g/l, calculado como el contenido de peróxido de hidrógeno.

55 La composición de pasivación y abrillantado de esta invención puede comprender adicionalmente un componente (E) que actúa como un estabilizador para las sustancias que contienen un resto peroxi de acuerdo con los compuestos del componente (C) que se descompone parcialmente de otro modo en presencia de cationes metálicos, tal como iones férricos liberados de los sustratos de acero. Los compuestos de acuerdo con el componente (E) adecuados para este fin son diferentes de los compuestos orgánicos del componente (D) y se seleccionan de entre:

60 (E1) sustancias constituidas por moléculas que contienen tanto al menos un resto éter como al menos un resto hidroxilo en cada molécula;  
(E2) sustancias constituidas por moléculas que contienen en cada molécula al menos dos restos éter; y/o  
65 (E3) sustancias constituidas por moléculas que contienen en cada molécula tanto al menos un resto éter como un átomo de nitrógeno que se une covalentemente al menos a dos, o preferiblemente al menos tres, átomos de carbono.

En una composición preferida de esta invención, los estabilizantes de acuerdo con el componente (E) pertenecen al subgrupo (E1) y se seleccionan de entre sustancias que están constituidas por moléculas que tienen las siguientes características, siendo cada característica preferida preferible por sí misma, independientemente de las demás, y siendo aún más preferibles combinaciones de estas características preferidas, siendo la preferencia total mayor que el número de características preferidas combinadas en las moléculas:

- 5 - cada molécula tiene un número de átomos de carbono que es de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 3, 4, 5 o 6 e independientemente, con preferencia, no es de más de, con preferencia creciente en el orden dado, 100, 50, 40, 30, 25, 20, 16, 14, 12, 10 u 8;
- 10 - cada molécula tiene un número de grupos hidroxilo que no es de más de, con preferencia creciente en el orden dado, 3, 2 o 1; y
- cada molécula tiene un número de restos éter que no es de más de, con preferencia creciente en el orden dado, 50, 40, 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 3 o 2; y
- 15 - al menos un átomo de oxígeno en un resto éter en cada molécula está unido a un grupo alquilo monovalente terminal que contiene al menos 2, o más preferiblemente, al menos 3, átomos de carbono.

Los subgrupos (E2) y (E3) del componente estabilizador (E) son menos preferidos en composiciones de pasivación y abrillantado que (E1) sobre todo por al menos una de dos razones: mayor gasto y/o baja solubilidad en líquidos de abrillantado y pasivación que contienen los otros constituyentes requeridos de un líquido de abrillantado y pasivación en concentraciones preferidas de acuerdo con esta invención. Entre estos dos subgrupos menos preferidos, el más preferido son tensioactivos no iónicos con moléculas que pueden elaborar etoxilando alcoholes grasos que tienen de 10 a 22 átomos de carbono y un único resto hidroxilo, y después protegiendo la cadena de poli(oxietileno) sustituyendo el átomo de hidrógeno en el resto hidroxilo terminal por un grupo alquilo o un átomo de halo. Las aminas alcoxiladas y tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario alcoxilados son los siguiente más preferidos; éstos también tienen preferiblemente al menos uno, más preferiblemente uno resto hidrófobo con 10 a 22 átomos de carbono.

La concentración de compuestos del componente (E) en una composición de abrillantado y pasivación de acuerdo con la invención es de al menos preferiblemente, con preferencia creciente en el orden dado, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, o 5,0 g/l, y principalmente por motivos económicos, de no más de, con preferencia creciente en el orden dado, 75, 50, 40, 30, 20, o 15 g/l.

Finalmente, la presente invención comprende un proceso de pasivado y abrillantado de superficies decapadas de acero inoxidable, especialmente de grados de acero austeníticos, ferríticos y/o martensíticos que tienen preferiblemente una cantidad de aleación de azufre al menos un 0,10 % en átomos, en el que las superficies se ponen en contacto (por procesos de inmersión o aspersión) con una composición como se define en la reivindicación 1 actualmente registrada. En un proceso de inmersión, la solución se agita preferiblemente por la inyección de aire o por medio de agitación mecánica. La solución de proceso puede tener una temperatura en el intervalo de 15 a 40 °C, preferiblemente como mucho 30 °C. El tiempo de contacto depende del tipo de acero inoxidable y el tipo de tratamiento de decapado previo a la etapa de pasivación/abrillantado. Los tiempos de contacto habituales estarán en el intervalo de 10 segundos (por tira) a 10 minutos. El contacto se termina aclarando la superficie de acero inoxidable con agua, preferiblemente en un proceso de aerosol de polvo, rociando agua con presión elevada sobre la superficie de acero inoxidable.

45 Debe ser evidente a partir de la descripción anterior que el proceso de acuerdo con la presente invención es parte de la cadena de tratamiento: pretratamiento (tratamiento con ácido, tratamiento con sal fundida, granallado, agrietamiento mecánico de la escala, y similares), decapado (en una o más etapas, por ejemplo, usando soluciones decapantes como se cita en la parte introductoria), pasivación y abrillantado de acuerdo con la presente invención, aclarado con agua y secado. La invención puede aplicarse a la producción de acero inoxidable, especialmente los grados austeníticos, ferríticos o martensíticos, en cualquier forma, tal como alambre, varilla, tubo, placa, bobina y artículos acabados. Es posibles usar una única solución de proceso, que es una composición de pasivación y abrillantado de esta invención, para todos los grados de acero inoxidable austenítico, ferrítico o martensítico que contienen azufre (por ejemplo, AISI 303) para conseguir superficies de acero brillantes y desoxidadas.

55 En comparación con el estado de la técnica de soluciones de pasivación y abrillantado libres de ácido nítrico, la composición de esta invención realiza un acabado homogéneo y brillante del acero inoxidable decapado durante la etapa de abrillantado y pasivación, en particular, para grados ferríticos y martensíticos de alto contenido de azufre.

#### Ejemplos:

60 Muestras de cable de acero inoxidable austenítico laminado en caliente (EN 1.4029; 0,15-0,25 % en átomos de S) y acero inoxidable martensítico (EN 1.4035; 0,15-0,35 % en átomos de S) se pretrataron con sales fundidas de reducción y después se decaparon durante 26 minutos a 50 °C en ácido clorhídrico (170 g/l de HCl), y posteriormente durante 5 minutos a 40 °C en una solución Cleanox® (proceso de decapado comercializado del solicitante según el documento EP-B-582 121).

Después de la etapa de aclarado, las muestras de alambre se oscurecieron completamente debido a la presencia de hollín negro sobre la superficie. Después, las muestras de cable se abrigaron y se pasivaron inmediatamente durante 5 minutos a 25 °C en diferentes soluciones de acuerdo con la Tabla 1.

- 5 Después de esta etapa, las muestras se aclararon con pulverización de agua a baja presión durante 1 minuto y se secaron.

Las muestras de alambre secas se evaluaron visualmente para comparar el brillo de la superficie con una escala arbitraria que variaba de 1 a 5, donde:

- 10  
15  
1 = muy mal (como antes del abrigado)  
2 = mal (superficie parcialmente blanqueada - oscurecimiento de papel blanco al frotar la superficie)  
3 = aceptable (superficie bastante blanqueada pero aún con algunos residuos después de frotar un papel blanco)  
4 = bueno (residuos de color negro insignificantes al frotar papel sobre la superficie, pero homogeneidad deficiente)  
5 = muy bueno (superficie completamente blanqueada y homogénea - sin residuos negros al frotar la superficie con papel)

Tabla 1  
Resultados del abrigado de muestras de alambre de diferentes grados de acero inoxidable

Ejemplo	Composición	Concentración g/l	Brillo	
			EN 1.4029	EN 1.4035
C1	HNO <sub>3</sub>	630	2	2
C2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HF	15/17/2	1	1
C3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HF	15/17/10	1	1
C4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	15/17/7	3	3
C5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	15/17/14	3	3
E1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/17/14/3,5	5	5
E2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /sorbitol	15/17/14/6,9	5	5
E3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol/sorbitol	15/17/14/2/2	5	5
E4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /xilitol	15/17/14/5,8	5	5

- 20 Las muestras de alambre de un grado austenítico menos noble, tal como la aleación que contenía azufre EN 1.4305, se decaparon durante 40 minutos a 40 °C en una solución Cleanox<sup>®</sup> (proceso de decapado comercializado del solicitante según el documento EP-B-582 121).

- 25 Después de la etapa de aclarado, las muestras de alambre se oscurecieron completamente debido a la presencia de hollín negro sobre la superficie. Después, las muestras se pasivaron y se abrigaron inmediatamente durante 5 minutos a 25 °C en diferentes soluciones de acuerdo con la Tabla 2.

- 30 Después de esta etapa, las muestras de alambre se aclararon con pulverización de agua a baja presión durante 1 minuto y se secaron. Se aplicó la misma escala arbitraria para la evaluación del brillo de la superficie que se ha descrito anteriormente a las muestras de alambre secas de la aleación EN 1.4305.

- 35 El efecto de las composiciones de esta invención sobre el rendimiento de desoxidación en acero inoxidable EN 14305 es menos pronunciado en comparación con los grados de acero inoxidable de la Tabla 1. No obstante, las composiciones de la invención demostraron un rendimiento ligeramente mejor.

Tabla 2  
Resultados del abrigado de muestras de alambre de acero inoxidable austenítico EN 1.4305 con un contenido de azufre del 0,15 % en átomos

Ejemplo	Composición	Concentración g/l	Brillo
C6	HNO <sub>3</sub>	150	4
C7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	15/17/7	4
C8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	15/17/14	4
E5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /meso-eritritol	15/17/14/3.5	4
E6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /xilitol	15/17/14/3.5	5
E7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /sorbitol	15/17/14/3.5	5
E8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /sorbitol/glicerol	15/17/14/3.5	5
E9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/17/14/3,5	5

El efecto de la concentración de diferentes glicoles (poliol de acuerdo con la "Descripción de la invención") se investigó en EN 1.4029 laminado en caliente siguiendo la misma secuencia de tratamiento que se ha descrito para los ejemplos de la Tabla 1 y aplicando la misma escala arbitraria para la evaluación del brillo de la superficie.

Ejemplo	Composición	Concentración g/l	Brillo
E10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/17/14/3	5
E11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/17/14/6	5
E12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/17/14/9	5
E13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /sorbitol	15/17/14/3	5
E14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /sorbitol	15/17/14/6	5
E15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /sorbitol	15/17/14/9	5
E16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /xilitol	15/17/14/5	5
E17	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /xilitol	15/17/14/9	5

5 El resultado del abrillantado otorgado por las composiciones de esta invención para los compuestos más preferidos (D) es muy estable en un intervalo de concentración de 3-9 g/l (Tabla 3).

10 El efecto de la concentración de diferentes agentes de oxidación (de acuerdo con la "Descripción de la invención") se investigó en muestras de alambre de acero inoxidable martensítico laminado en caliente EN 1.4035 siguiendo la misma secuencia de tratamiento que se ha descrito para los ejemplos de la Tabla 1 y aplicando la misma escala arbitraria para la evaluación del brillo de la superficie.

Ejemplo	Composición	Concentración g/l	Brillo
C9	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /HNO <sub>3</sub>	14/50	1
E18	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /HNO <sub>3</sub> /glicerol	14/50/3.5	4
E19	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /HNO <sub>3</sub> /glicerol	15/17/14/50/3.5	4
E20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/3/14/3.5	4
E21	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/6/14/3.5	4
E22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/9/14/3.5	5
E23	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /glicerol	15/17/14/3.5	5

15 El uso de ácido nítrico como un ácido fuerte de acuerdo con el componente (A) de una composición de esta invención produce resultados ligeramente peores con respecto al brillo de las superficies de acero inoxidable tratadas (E18, E19). De forma similar, el efecto del abrillantado en las composiciones de esta invención, donde la cantidad de compuestos con un resto peroxi de acuerdo con el componente (C) varía en un intervalo de 3-17 g/l, es considerablemente estable en este intervalo específico (E20-E23).

20

## REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de pasivación y abrillantado, que comprende agua y los siguientes componentes disueltos:

- (A) al menos un ácido que no contiene flúor;  
 (B) al menos un compuesto inorgánico que contiene flúor;  
 (C) al menos una sustancia que contiene un resto peroxi; y  
 (D) al menos un compuesto orgánico que contiene más de dos grupos hidroxilo con al menos 3, pero no más de 8 átomos de carbono,

en la que el al menos un compuesto inorgánico que contiene flúor de acuerdo con el componente (B) se selecciona de entre fluoruros complejos basados en elementos del grupo 4, grupo 13 y/o grupo 14 de la tabla periódica y está presente en un intervalo de 4 a 25 g/l, calculado como contenido de flúor.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto orgánico de acuerdo con el componente (D) se selecciona de entre azúcares reductores y polioles, preferiblemente de polioles.

3. La composición de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un compuesto orgánico de acuerdo con el componente (D) se selecciona de entre 1,2,3-trihidroxiopropano, 1,2,3,4-tetrahidroxibutano, 1,2,3,4,5-pentahidroxipentano, 1,2,3,4,5,6-hexahidroxihexano, preferiblemente de entre sorbitol, xilitol, meso-eritritol y/o glicerol, más preferiblemente de entre sorbitol, xilitol y/o glicerol.

4. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un compuesto orgánico de acuerdo con el componente (D) está presente en un intervalo de 2 a 15 g/l, preferiblemente en un intervalo de 3 a 9 g/l.

5. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un ácido de acuerdo con el componente (A) tiene un valor  $pK_a$  para la primera etapa de desprotonación de menos de 3,5 y se selecciona preferiblemente de entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido cítrico, más preferiblemente de entre ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico.

6. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un ácido de acuerdo con el componente (A) está presente en un intervalo de 0,5 a 100 g/l, preferiblemente en un intervalo de 10 a 30 g/l.

7. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un compuesto inorgánico que contiene flúor de acuerdo con el componente (B) se selecciona de entre fluoruros complejos de los elementos B, Si, Ti y/o Zr.

8. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un compuesto inorgánico que contiene flúor de acuerdo con el componente (B) está presente en un intervalo de 8 a 16 g/l calculado como contenido de flúor.

9. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que la al menos una sustancia que contiene un resto peroxi de acuerdo con el componente (C) se selecciona de entre peróxido de hidrógeno, ácido peroxisulfúrico, ácido peroxiacético, ácido peroxibórico, ácido peroxifosfórico, ácido peroxidifosfórico y sales de los mismos.

10. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que la al menos una sustancia que contiene un resto peroxi de acuerdo con el componente (C) está presente en un intervalo de 3 a 25 g/l, preferiblemente en un intervalo de 5 a 20 g/l, calculado como el contenido de peróxido de hidrógeno.

11. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente al menos un compuesto orgánico como componente (E) que es diferente del compuesto (D) y se selecciona de entre

- (E1) sustancias constituidas por moléculas que contienen tanto al menos un resto éter como al menos un resto hidroxilo en cada molécula;  
 (E2) sustancias constituidas por moléculas que contienen en cada molécula al menos dos restos éter; y/o  
 (E3) sustancias constituidas por moléculas que contienen en cada molécula tanto al menos un resto éter como un átomo de nitrógeno que se une covalentemente al menos a tres átomos de carbono.

12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11 que comprende al menos un compuesto orgánico de acuerdo con el componente (E1) que se selecciona preferiblemente de entre compuestos en los que

## ES 2 609 055 T3

- cada molécula tiene un número de átomos de carbono que es de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 3, 4, 5 o 6 e independientemente, con preferencia, no es de más de, con preferencia creciente en el orden dado, 100, 50, 40, 30, 25, 20, 16, 14, 12, 10 u 8;
  - cada molécula tiene un número de grupos hidroxilo que no es de más de, con preferencia creciente en el orden dado, 3, 2 o 1; y
  - cada molécula tiene un número de restos éter que no es de más de, con preferencia creciente en el orden dado, 50, 40, 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 3 o 2; y
  - al menos un átomo de oxígeno en un resto éter en cada molécula está unido a un grupo alquilo monovalente terminal que contiene al menos 2, o más preferiblemente, al menos 3, átomos de carbono.
- 5
- 10
13. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores que contiene menos de 1 g/l, preferiblemente menos de 100 ppm de nitratos.
- 15
14. Un proceso para el abrillantado y pasivación de grados de acero inoxidable austeníticos, ferríticos o martensíticos preferiblemente con una cantidad de aleación de azufre de al menos el 0,10 % en átomos, en el que el grado de acero inoxidable posteriormente se pone en contacto, después del decapado con o sin etapa de aclarado intermedia, con una composición de abrillantado y pasivación de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 13.