

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 409**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/02** (2006.01)

**C23C 2/06** (2006.01)

**C23C 2/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2013** **E 13189714 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016** **EP 2725114**

54 Título: **Composiciones de fundente para la galvanización de acero**

30 Prioridad:

**25.10.2012 GB 201219213**

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

**06.03.2017**

73 Titular/es:

**FONTAINE HOLDINGS NV (100.0%)  
Centrum Zuid 2037  
3530 Houthalen, BE**

72 Inventor/es:

**WARICHET, DAVID;  
BALDUYCK, JULIEN y  
MASQUELIER, CAROLINE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 604 409 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

Composiciones de fundente para la galvanización de acero

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la galvanización, más específicamente de la galvanización por inmersión en caliente o revestimiento de cinc por inmersión en caliente. Particularmente, la presente invención se refiere a la galvanización de materiales ferrosos tales como, pero no limitados a, hierro, hierro fundido, acero y acero fundido. Más particularmente, la presente invención se refiere a una gama de composiciones de fundente para tratar la superficie de un material ferroso tales como hierro y acero, antes de ser sumergido en un baño fundido basado en cinc. La presente invención también se refiere a (1) procedimientos de galvanización, en particular galvanización por inmersión en caliente, haciendo uso de las composiciones de fundente en al menos una etapa del procedimiento, y (2) productos galvanizados, que incluyen productos ferrosos galvanizados (p. ej. productos de acero planos y largos), producidos mediante un procedimiento en donde la superficie del producto se trata con las composiciones de fundente nueva.

### Antecedentes de la invención

15 La importancia de proporcionar protección frente a la corrosión para artículos ferrosos (p. ej. hierro o acero) usados en exteriores tales como vallas, alambres, pernos, codos de hierro fundido y piezas automotrices es bien conocida, y revestir un material ferroso con cinc es un medio muy eficaz y económico para lograr esta meta. Los revestimientos de cinc se aplican comúnmente, sumergiendo o pasando el artículo a revestir por un baño fundido del metal. Esta operación se denomina "galvanización", "galvanización en calor" o "galvanización por inmersión en caliente" (HDG, hot-dip galvanizing) para distinguirla de los procedimientos de galvanoplastia con cinc. En este procedimiento, se forma una capa solidificada de cinc sobre la superficie del artículo, y la capa de revestimiento de cinc formada como resultado, se adhiere fuertemente a la superficie del artículo mediante una aleación intermetálica de hierro/cinc que se forma durante la galvanización. Los óxidos y otros materiales extraños ("suciedad") presentes en la superficie del artículo de acero interfieren con la química del procedimiento de galvanización y evita la formación de un revestimiento libre de huecos uniforme y continuo. En consecuencia, se han adoptado diversas técnicas y combinaciones de técnicas en la industria para reducir, eliminar, o al menos disponer, los óxidos y la suciedad de la manera más adecuada posible.

20 La mejora de las propiedades de los productos galvanizados puede lograrse aleando cinc con aluminio y/o magnesio. La adición de 5% en peso de aluminio produce una aleación con una temperatura de fusión inferior (punto eutéctico a 381°C) que muestra propiedades de drenaje mejoradas con respecto al cinc puro. Además, los revestimientos galvanizados producidos a partir de esta aleación de cinc-aluminio presentan una mayor resistencia a la corrosión, conformabilidad mejorada y mejor pintabilidad que las de los formados a partir de cinc esencialmente puro. Sin embargo, la galvanización con aleación de cinc-aluminio es particularmente sensible a la limpieza de la superficie de tal modo, que suelen producirse diversas dificultades tales como insuficiente humectación de la superficie de acero, cuando se usan las aleaciones de cinc-aluminio en la galvanización.

25 Muchas técnicas y combinaciones de las mismas han sido adoptadas por la industria para reducir, eliminar, o al menos disponer, los óxidos y la suciedad de la manera más adecuada posible. En esencialmente todos estos procedimientos, la suciedad orgánica (es decir, aceite, grasa, compuestos antióxido), se elimina primero poniendo en contacto la superficie a revestir con un lavado acuoso alcalino (limpieza alcalina). Esto puede ir acompañado de técnicas adicionales tales como cepillado, tratamiento de ultrasonido y/o electro-limpieza. A continuación, la superficie se enjuaga con agua, se pone en contacto con un lavado acuoso ácido para retirar las partículas finas de hierro y óxidos (decapado), y finalmente se enjuaga de nuevo con agua. Todos estos procedimientos de limpieza-decapado-enjuague son comunes en la mayoría de las técnicas de galvanización y se llevan a cabo industrialmente de una manera más o menos precisa.

30 Otro método de pretratamiento usado para aceros de alta resistencia, aceros con alto contenido en carbono, hierro fundido y aceros fundidos es un método de limpieza mecánica denominado granallado. En este método, se eliminan el óxido y la suciedad de la superficie de acero o hierro, proyectando pequeños disparos de diversos materiales y arena sobre esta superficie. Dependiendo de la forma, tamaño y espesor de las partes a tratar, se usan diferentes máquinas de granallado tales como una máquina granalladora de tambor para pernos, una máquina granalladora de túnel para piezas automotrices, etc.

35 Hay dos principales técnicas de galvanización usadas sobre las partes de metal limpio (p. ej. hierro o acero): (1) el método de fundente, y (2) método de horno de recocido.

La primera técnica de galvanización, es decir, el método de fundente, puede dividirse en sí mismo en dos categorías, método de fundente en seco y el método de fundente en húmedo.

40 El método de fundente en seco, el cual puede usarse en combinación con uno o más de los anteriores procedimientos de limpieza, decapado, enjuague o granallado, crea una capa de sal sobre la superficie de metal ferroso sumergiendo la parte de metal en un baño acuoso que contiene sales de cloruro, denominadas un

"prefundente". Posteriormente, esta capa se seca antes de la operación de galvanización, protegiendo así la superficie de acero de la reoxidación hasta su entrada en un baño fundido de cinc. Estos prefundentes comprenden normalmente cloruro de cinc acuoso y opcionalmente contienen cloruro de amonio, la presencia de los cuales se ha encontrado que mejora humectabilidad de la superficie del artículo mediante cinc fundido y por lo cual se produce la formación de un revestimiento uniforme, continuo y libre de huecos.

El concepto de fundente en húmedo es cubrir el baño de galvanización con un fundente en la parte superior que también comprende típicamente cloruro de cinc, y usualmente cloruro de amonio, pero en este caso estas sales están fundidas y flotando encima del baño de galvanización. La finalidad de un fundente en la parte superior, tal como un prefundente, es suministrar cloruro de cinc y preferiblemente cloruro de amonio al sistema para ayudar a la humectabilidad durante la galvanización. En este caso, todos los óxidos y suciedad de la superficie que quedan después de limpiar-decapar-enjuagar se eliminan cuando la pieza de acero pasa por la capa de fundente de la parte superior y se sumerge en el hervidor de galvanización. El método de fundente en húmedo tiene varias desventajas tales como, un consumo mucho mayor de cinc que el método de fundente en seco, lo que produce muchos más vapores, etc. Por lo tanto, la mayoría de las plantas de galvanización de hoy en día han cambiado su procedimiento al método de fundente en seco.

Más adelante se presenta un resumen del método de horno de recocido. En procedimientos continuos que usan aleaciones de cinc o cinc-aluminio o cinc-aluminio-magnesio como el medio de galvanización, el recocido se lleva a cabo en una atmósfera reductora, tal como una mezcla gaseosa de nitrógeno e hidrógeno. Esto no sólo elimina la reoxidación de las superficies anteriormente limpiadas, decapadas y enjuagadas, sino que también eliminan realmente cualquier óxido y suciedad residual de la superficie que pudieran estar presente. La mayoría de las bobinas de acero se galvanizan hoy en día según esta tecnología. Un requisito muy importante es que la bobina salga del horno de recocido yendo de forma continuada directamente al cinc fundido sin ningún contacto con el aire. Sin embargo, este requisito hace extremadamente difícil usar esta tecnología para partes conformadas, o para alambre de acero puesto que los alambres suelen romperse con mucha frecuencia y el método de horno de recocido no permite discontinuidad.

Otra técnica usada para producir revestimientos galvanizados de cinc-aluminio comprende electro-revestimiento de los artículos de acero con una fina (es decir, 0,5 – 0,7  $\mu\text{m}$ ) capa de cinc (en lo sucesivo "precapa"), secar en una estufa con una atmósfera de aire y posteriormente sumergir el artículo pre-revestido en el hervidor de galvanización. Esto se utiliza ampliamente para revestir por inmersión en caliente tubos de acero en tuberías continuas y en menor grado para la producción de bandas de acero. Aunque esto no requiere un procesamiento en atmósferas reductoras, es desventajoso debido a que se requiere una etapa adicional de revestimiento de metal.

La galvanización se lleva a cabo en una operación continua o discontinua. La operación continua se lleva a cabo típicamente sobre artículos que pueden someterse a este tipo de operación tales como alambres, láminas, bandas, tubos, y similares. En una operación continua, la transferencia de los artículos entre sucesivas etapas de tratamiento es muy rápida y se realiza de manera continua y automática, estando presente personal de vigilancia para hacer un seguimiento de las operaciones y resolver problemas en caso de producirse. Los volúmenes de producción en operaciones continuas son altos. En una línea de galvanización continua que implica el uso de un prefundente acuoso seguido de secado en un horno, el tiempo transcurrido entre la retirada del artículo del depósito de prefundente y la inmersión en el baño de galvanización suele ser de aproximadamente 10 a 60 segundos, en lugar de 10 a 60 minutos para un procedimiento discontinuo.

Las operaciones discontinuas son considerablemente diferentes. Las operaciones discontinuas se favorecen cuando los volúmenes de producción son inferiores y las piezas a galvanizar tienen formas más complejas. Por ejemplo, diversos artículos de acero fabricados, formas de acero estructurales y tuberías se galvanizan de manera ventajosa en operaciones discontinuas. En las operaciones discontinuas, las piezas a procesar se transfieren manualmente a cada etapa de tratamiento sucesiva en lotes, con poca o ninguna automatización. Esto significa que el tiempo que cada pieza permanece en una etapa particular de tratamiento es mucho más largo que en una operación continua, e incluso de modo significativo, el tiempo entre las etapas de tratamiento sucesivas es mucho más amplio en varianza que en una operación continua. Por ejemplo, en un procedimiento discontinuo típico para la galvanización de tuberías de acero, un lote de hasta 100 tuberías tras sumergirlas todas en un baño de prefundente se transfiere por medio de una grúa manualmente operada a una mesa para introducir las, una a la vez, en el baño de galvanización.

Debido a las diferencias de procedimiento y de escala entre las operaciones continuas y discontinuas, las técnicas particularmente útiles para un tipo de operación no son necesariamente útiles para el otro. Por ejemplo, el uso de un horno reductor está restringido a operaciones continuas a escala comercial o industrial. También, las altas tasas de producción implicadas en procedimientos continuos hacen del precalentamiento una valiosa ayuda en el suministro de calor de compensación al baño de galvanización. En los procedimientos discontinuos, los tiempos de retraso son mucho más largos y además las tasas de producción, y en consecuencia la tasa de agotamiento de energía térmica del baño de galvanización, son mucho más bajas.

Existe la necesidad de combinar buena formabilidad con protección frente a la corrosión mejorada del artículo de metal ferroso. Sin embargo, antes de poder introducir un revestimiento basado en aleación de cinc con altas

cantidades de aluminio (y opcionalmente magnesio) en la industria general de galvanización, deben superarse las siguientes dificultades:

- 5 - las aleaciones de cinc con altos contenidos en aluminio pueden difícilmente producirse usando el fundente de cloruro de amonio-cinc estándar. Los fundentes con depósitos metálicos de Cu o Bi han sido propuestos anteriormente, pero la posibilidad de que se filtre cobre o bismuto en el baño de cinc no interesa. Por lo tanto, se necesitan mejores fundentes.
- las aleaciones con alto contenido en aluminio tienden a formar explosiones de aleación intermetálica de cinc-hierro que son perjudiciales en una etapa posterior de la galvanización. Este fenómeno da lugar a revestimientos muy gruesos, descontrolados y ásperos. El control de las explosiones es absolutamente esencial.
- 10 - los problemas de humectabilidad se analizaron previamente en aleaciones de Zn-Al con alto contenido en aluminio, posiblemente debido a una tensión superficial mayor que la del cinc puro. Por lo tanto, se forman fácilmente zonas sin cubrir debido a una mala humectación del acero, y de ahí la necesidad de disminuir la tensión superficial del fundido.
- 15 - se señaló un mal control del espesor del revestimiento en aleaciones de Zn-Al con alto contenido en aluminio, posiblemente dependiendo de parámetros tales como temperatura, composición de fundente, tiempo de inmersión, calidad del acero, etc.

20 El documento WO 02/42512 describe un fundente para la galvanización por inmersión en caliente que comprende 60-80% en peso de cloruro de cinc; 7-20% en peso de cloruro de amonio; 2-20% en peso de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo; 0,1-5% en peso de al menos uno de  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{MnCl}_2$ ; y 0,1-1,5% en peso de al menos uno de  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  y  $\text{BiCl}_3$ . Preferiblemente, este fundente comprende 6% en peso de NaCl y 2% en peso de KCl. Los ejemplos 1-3 muestran composiciones de fundente que comprenden 0,7-1% en peso de cloruro de plomo.

25 El documento WO 2007/146161 describe un método de galvanización con una aleación de cinc fundido que comprende las etapas de (1) sumergir un material ferroso a revestir en un baño de fundente en un recipiente independiente por lo cual se crea un material ferroso revestido con fundente, y (2) posteriormente se sumerge el material ferroso revestido con fundente en un baño fundido de aleación de cinc-aluminio en un recipiente separado a revestir con una capa de aleación de cinc-aluminio, en donde la aleación de cinc-aluminio fundido comprende 10-40 % en peso de aluminio, al menos 0,2% en peso de silicio, siendo cinc el equilibrio y opcionalmente comprende uno o más elementos adicionales seleccionados del grupo que consiste en magnesio y un elemento de tierra raras. En la etapa (1), el baño de fundente puede comprender de 10-40% en peso de cloruro de cinc, 1-15% en peso de cloruro de amonio, 1-15% en peso de cloruro de metal alcalino, un tensioactivo y un componente ácido, de tal modo que el fundente tenga un pH final de 1,5 o inferior. En otra realización de la etapa (1), el baño de fundente puede ser como se define en el documento WO 02/42512.

35 El documento JP 2001/049414 describe como se produce una lámina de acero revestida con aleación basada en Zn-Mg-Al por inmersión en caliente, excelente en resistencia a la corrosión, sumergiendo en caliente en un fundente que contiene 61-80% en peso de cloruro de cinc, 5-20% en peso de cloruro de amonio, 5-15% en peso de uno o más cloruro, fluoruro o sílice-fluoruro de metal alcalino o alcalinotérreo, y 0,01-5% en peso de uno o más cloruros de Sn, Pb, In, Tl, Sb o Bi. Más específicamente, la Tabla 1 del documento JP 2001/049414 recoge diversas composiciones de fundente con una relación en peso KCl/NaCl que varía de 0,38 a 0,60 las cuales, cuando se aplican a una lámina de acero en un baño fundido de aleación que comprende 0,05-7% en peso de Mg, 0,01-20% en peso de Al, siendo cinc el equilibrio, proporciona una buena capacidad de chapado, sin pequeños agujeros, sin escoria, y plana. En cambio, la Tabla 1 del documento JP 2001/049414 describe una composición de fundente con una relación en peso KCl/NaCl de 1,0 la cual, cuando se aplica a una lámina de acero en un baño fundido de aleación que comprende 1% en peso de Mg, 5% en peso de Al, siendo cinc el equilibrio, proporciona una mala capacidad de chapado, pequeños agujeros, algo de escoria, y poco plano.

Así, las enseñanzas comunes de la técnica anterior es una relación en peso de KCl/NaCl preferida inferior a 1,0 en la composición de fundente. Sin embargo, la técnica anterior no ha resuelto aún la mayoría de los problemas técnicos anteriormente esbozados en la presente memoria. En consecuencia, aún existe la necesidad en la técnica de encontrar composiciones de fundente mejoradas y métodos de galvanización que hagan uso de las mismas.

50 El documento EP 1 209 245 A1, se refiere a un fundente y su uso en un procedimiento por inmersión en caliente. El fundente para el procedimiento por inmersión en caliente comprende de 60 a 80% en peso de cloruro de cinc  $\text{ZnCl}_2$ , de 7 a 20% en peso de cloruro de amonio  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , de 2 a 20% en peso de agente modificador de la fluidez que comprende al menos un metal alcalino, o alcalinotérreo, de 0,1 a 5% en peso de al menos uno de los siguientes compuestos:  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ , y de 0,1 a 1,5% en peso de al menos uno de los siguientes compuestos:  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$  y  $\text{SbCl}_3$ .

55 El documento EP 0 905 270 A2 se refiere a una lámina de acero chapada con Zn-Al-Mg por inmersión en caliente con buena resistencia a la corrosión y apariencia de superficie, es decir una placa de acero chapada a base de Zn por inmersión en caliente obtenida formando sobre una superficie de una lámina de acero, una capa de chapado con

Zn-Al-Mg por inmersión en caliente, compuesta de Al: 4,0-10% en peso, Mg: 1,0-4% en peso y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, teniendo la capa de chapado una estructura metálica que incluye una [fase cristalina primaria de Al] o una [fase cristalina primaria de Al] y una [fase única de Zn] en una matriz de [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg].

5 El documento CN 101948990 A se refiere a un método de asistencia al chapado electrolítico para la galvanización por inmersión en caliente de alambres de acero y a un asistente de chapado electrolítico respectivo. El asistente de chapado electrolítico comprende los siguientes componentes: de 30 a 220 g/L de cloruro de cinc, de 0 a 150 g/L de cloruro de potasio, de 0 a 150 g/L de cloruro de sodio, de 2 a 90 g/L de cloruro de amonio, de 0 a 100 g/L de ácido bórico, de 0 a 70 g/L de ácido acético, de 1 a 25 g/L de fluoruro de sodio, de 2 a 50 g/L de cloruro de cerio, de 0 a 50 g/L de fluorocirconato de potasio, de 0 a 50 g/L de metanol, de 0,5 a 20 g/L de peróxido de hidrogeno y siendo el equilibrio agua.

10 "Next level HDG Technologies", Fontaine Technologie, 25 de julio de 2012 (25-07-2012), XP 002719188, obtenido por internet: URL: <http://fontaine-technologie.net/index.php/next-level-hdg-technologies> [obtenido el 22-01-2014] se refiere a diferentes procedimientos de galvanización comercial denominados DUROZINQ<sup>®</sup>, MICROZINQ<sup>®</sup> y ECOZINQ<sup>®</sup>.

### Compendio de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de fundente que hace posible producir revestimientos continuos, más uniformes, más lisos y libres de huecos, para artículos de metal, en particular artículos de hierro o acero, de cualquier forma mediante galvanización por inmersión en caliente con cinc puro o aleaciones de cinc, en particular con aleaciones de cinc-aluminio y aleaciones de cinc-aluminio-magnesio de diversas composiciones. Sorprendentemente, se ha encontrado que esto puede lograrse proporcionando, tanto cloruro de plomo como cloruro de estaño, en cantidades específicas a la composición de fundente. La mayoría de los problemas anteriormente mencionados son así resueltos, mediante una composición de fundente según se define en la reivindicación 1 y un procedimiento de galvanización según se define en la reivindicación 7. Se definen realizaciones específicas en las reivindicaciones de composición dependientes 2-6 y las reivindicaciones de procedimiento dependientes 8-14. Además, se proporciona un producto de hierro o acero galvanizado según se define en la reivindicación 15.

### Descripción detallada de la invención

La principal característica de la presente invención es reconocer que pueden lograrse grandes mejoras en la galvanización de metales, en particular hierro y acero, cuando se selecciona una composición de fundente que comprende, tanto cloruro de plomo como cloruro de estaño, en respectivas cantidades especificadas y con la condición de que sus cantidades combinadas excedan un cierto umbral, que esté por encima de lo que se conoce hasta ahora en la bibliografía. Esta principal característica está asociada con cantidades específicas de los otros componentes de la composición de fundente, como se define en la reivindicación 1.

#### Definiciones

La expresión "galvanización por inmersión en caliente" pretende designar el tratamiento de la corrosión de un artículo de metal tal como, pero no limitado a, un artículo de hierro o acero, sumergiéndolo en un baño fundido de cinc puro o de una aleación de cinc, en una operación continua o discontinua, durante un período suficiente de tiempo para crear una capa protectora en la superficie de dicho artículo. La expresión "cinc puro" se refiere a baños de cinc de galvanización que pueden contener cantidades traza de algunos aditivos tales como, por ejemplo, antimonio, bismuto, níquel o cobalto. Esto es en contraste con la expresión "aleaciones de cinc" que contienen cantidades significativas de uno o más de otros metales, tales como aluminio o magnesio.

A continuación, los diferentes porcentajes se refieren a la proporción en peso (% en peso) de cada componente con respecto al peso total (100%) de la composición de fundente. Esto implica que no todos los porcentajes máximos o mínimos pueden estar presentes al mismo tiempo, con el fin de que su suma sea igual a 100% en peso.

La composición de fundente de esta invención comprende, como característica esencial, 0,1-2% en peso de cloruro de plomo y 2-15% en peso de cloruro de estaño, con la condición de que las cantidades combinadas de cloruro de plomo y cloruro de estaño represente al menos 2,5% en peso de dicha composición. Diversas realizaciones específicas de la composición de fundente de esta invención se definen en las reivindicaciones 2 a 11 y se presentan posteriormente con detalle.

En una realización, la proporción de cloruro de plomo en la composición de fundente es de al menos 0,4% en peso o de al menos 0,7% en peso. En otra realización, la proporción de cloruro de plomo en la composición de fundente es como máximo de 1,5% en peso o como máximo de 1,2% en peso. En una realización específica, la proporción de cloruro de plomo en la composición de fundente es de 0,8 a 1,1% en peso.

En una realización, la proporción de cloruro de estaño en la composición de fundente es de al menos 2% en peso o de al menos 3,5% en peso o de al menos 7% en peso. En otra realización, la proporción de cloruro de estaño en la composición de fundente es como máximo de 14% en peso.

5 En una realización, las cantidades combinadas de cloruro de plomo y cloruro de estaño representan al menos 4,5% en peso, o como máximo 14% en peso de la composición de fundente. En otra realización, la composición de fundente además puede comprender otras sales de plomo y/o estaño, p. ej., el fluoruro, u otras sustancias químicas que son impurezas inevitables que están presentes en las fuentes comerciales de cloruro de plomo y/o cloruro de estaño.

10 En un aspecto de esta invención, las respectivas cantidades especificadas de cloruro de plomo y cloruro de estaño en la composición de fundente, se combinan con proporciones especificadas de todos los demás cloruros, que hacen posible producir revestimientos continuos, más uniformes, más lisos y libres de huecos sobre el metal, en particular artículos de hierro o acero mediante galvanización, en particular galvanización por inmersión en caliente, procedimientos con cinc fundido o aleaciones basadas en cinc, especialmente en operaciones continuas o discontinuas.

15 Por ejemplo, las respectivas cantidades de cloruro de plomo y cloruro de estaño en la composición de fundente se combinan con más de 40 y menos de 70% en peso de cloruro de cinc. En una realización, la proporción de cloruro de cinc en la composición de fundente es de al menos 45% en peso o de al menos 50% en peso. En otra realización, la proporción de cloruro de cinc en la composición de fundente es como máximo de 65% en peso o como máximo de 62% en peso. Estas proporciones de  $ZnCl_2$  son capaces, en combinación con las respectivas  
20 cantidades de cloruro de plomo y cloruro de estaño en la composición de fundente, de asegurar un buen revestimiento del artículo de metal a galvanizar para evitar eficazmente la oxidación del artículo de metal durante las etapas posteriores del procedimiento, tal como durante el secado, es decir, antes de la galvanización propiamente dicha.

25 En un aspecto de esta invención, las respectivas cantidades de cloruro de plomo y cloruro de estaño en la composición de fundente se combinan con 10-30% en peso de cloruro de amonio. En una realización, la proporción de  $NH_4Cl$  en la composición de fundente es de al menos 13% en peso o de al menos 17% en peso. En otra realización, la proporción de cloruro de amonio en la composición de fundente es como máximo de 26% en peso o como máximo de 22% en peso. La proporción óptima de  $NH_4Cl$  puede ser determinada por los expertos en la técnica, sin experimentación excesiva y dependiendo de parámetros tales como el metal a galvanizar y las  
30 proporciones en peso de los cloruros de metal en la composición de fundente, usando simplemente la prueba experimental mostrada en los siguientes ejemplos, para lograr suficiente efecto de grabado durante la inmersión en caliente para eliminar el óxido residual o zonas insuficientemente decapadas, al tiempo que se evita la formación de manchas negras, es decir, áreas sin revestir del artículo de metal. En algunas circunstancias puede ser útil sustituir una pequeña parte (p. ej. menos de 1/3 en peso) de  $NH_4Cl$  por una o más sales de alquilamonio cuaternario en donde al menos un grupo alquilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono, tal como se describe en el documento EP  
35 0488.423, por ejemplo, cloruro de alquiltrimetilamonio (p. ej. cloruro de trimetilaurilamonio) o un cloruro de dialquildimetilamonio.

40 En un aspecto de esta invención, las respectivas cantidades de cloruro de plomo y cloruro de estaño en la composición de fundente se combinan posteriormente con cantidades adecuadas de uno o más, preferiblemente varios, haluros de metal alcalino o alcalinotérreo. Estos haluros son preferiblemente o predominantemente cloruros (también pueden ser útiles fluoruros, bromuros y yoduros), y los metales alcalinos o alcalinotérreos se seleccionan ventajosamente (clasificados en orden de preferencia descendente en cada clase de metal) del grupo que consiste en Na, K, Li, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba. La composición del fundente debe comprender ventajosamente una mezcla de estos haluros de metal alcalino o alcalinotérreo, puesto que estas mezclas tienden a aumentar la afinidad química  
45 media de la mezcla de fundido hacia cloro y a proporcionar un efecto sinérgico que permite un mejor y más preciso control del punto de fusión y la viscosidad de las sales fundidas y por lo tanto la humectabilidad. En una realización, la mezcla de haluros de metal alcalino o alcalinotérreo es un conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino y representa de 10-30% en peso de la composición de fundente. En otra realización, el conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino incluye cloruro de sodio y cloruro de potasio como principales componentes. En otra  
50 realización, el conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino (p. ej.  $NaCl$  y  $KCl$  como principales componentes) representa al menos 12% en peso o al menos 15% en peso de la composición de fundente. En otra realización, el conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino (p. ej. que incluyen cloruro de sodio y cloruro de potasio como principales componentes) representa como máximo 25% en peso o como máximo 21% en peso, de la composición de fundente. En otra realización, la proporción de al menos dos cloruros de metal alcalino (p. ej. que incluyen cloruro de sodio y cloruro de potasio como principales componentes) en la composición de fundente es 20-25 % en peso. Cloruro de magnesio y/o cloruro de calcio también puede estar presente como componentes menores en cada una de las realizaciones anteriormente mencionadas.

60 Con el fin de lograr las mejores ventajas posibles, la relación entre estos haluros de metal alcalino o alcalinotérreo en sus mezclas no carece de importancia. Como es conocido de la técnica anterior, la mezcla de haluros de metal alcalino o alcalinotérreo puede ser un conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino que incluye cloruro de sodio y cloruro de potasio en una relación en peso  $KCl/NaCl$  de 0,2 a 1,0. En una realización, la relación en peso

KCl/NaCl puede ser de 0,25 a 0,6. En una realización, la relación en peso KCl/NaCl puede ser de 1,0 a 2,0. Sorprendentemente, también se ha encontrado que las composiciones de fundente en donde la mezcla de haluros de metal alcalino o alcalinotérreo, es un conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino que incluyen cloruro de sodio y cloruro de potasio en una relación en peso KCl/NaCl de 2,0 a 8,0 muestran excelentes propiedades. En una cualquiera de las realizaciones, la relación en peso KCl/NaCl puede ser de 3,5 a 5,0, o de 3,0 a 6,0.

En un aspecto de esta invención, las respectivas cantidades de cloruro de plomo y cloruro de estaño en la composición de fundente se combinan posteriormente con cantidades adecuadas de uno u otros metales (p. ej., metal de transición o metal de tierras raras) cloruros tales como cloruro de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro de cerio y cloruro de lantano. Por ejemplo, algunos de los siguientes ejemplos muestran que la presencia de hasta 1% en peso (incluso hasta 1,5% en peso) de cloruro de níquel no es perjudicial para el comportamiento de la composición de fundente, en términos de calidad del revestimiento obtenido después de la galvanización por inmersión en caliente.

En otros aspectos de esta invención, las respectivas cantidades de cloruro de plomo y cloruro de estaño en la composición de fundente se combinan posteriormente con otros aditivos, preferiblemente aditivos funcionales que participan en completar o mejorar algunas propiedades deseadas de la composición de fundente. A continuación, se presentan estos aditivos.

Por ejemplo, la composición de fundente de esta invención además puede comprender al menos un tensioactivo no iónico o agente humectante el cual, cuando se combina con otros ingredientes, es capaz de lograr una tensión superficial predeterminada deseada. Esencialmente, puede usarse cualquier tipo de of tensioactivo no iónico, aunque preferiblemente soluble en líquido o agua. Ejemplos de los mismos incluyen alcoholes etoxilados tales como etoxilato de nonilfenol, alquil fenoles tales como Triton X-102 y Triton N101 (p. ej. de Union Carbide), copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno tales como L-44 (de BASF), y etoxilatos de aminas terciarias derivados de aceites de coco, soja, oleico o de sebo (p. ej. Ethomeen de AKZO NOBEL), derivados polietoxilados y polipropoxilados de alquilfenoles, alcoholes grasos, ácidos grasos, aminas o amidas alifáticas que contienen al menos 12 átomos de carbono en la molécula, sulfonatos de alquilareno y sulfosuccinatos de dialquilo, tales como derivados de éter de poliglicol de alcoholes alifáticos y cicloalifáticos, ácidos grasos saturados e insaturados y alquilfenoles, conteniendo dichos derivados preferiblemente 3-10 grupos glicol éter y 8-20 átomos de carbono en el resto hidrocarbonado (alifático) y 6-18 átomos de carbono en el resto alquilo del alquilfenol, aductos solubles en agua de óxido de polietileno con polipropileno glicol, etilen-diaminopolipropileno glicol que contiene 1-10 átomos de carbono en la cadena alquímica, cuyos aductos contienen 20-250 grupos éter de etilenglicol y/o 10-100 grupos éter de propilenglicol, y mezclas de los mismos. Dichos compuestos contienen usualmente de 1-5 unidades de etilenglicol (EO) por unidad de propilenglicol. Ejemplos representativos son nonilfenol-polietoxietanol, éteres poliglicólicos de aceite de ricino, aductos de óxido de polipropileno-polietileno, tributil-fenoxipolietoxi-etanol, polietilenglicol y octilfenoxipolietoxietanol. Los ésteres de ácidos grasos de sorbitán de polietileno (tales como trioleato de sorbitán de polioxi-etileno), glicerol, sorbitán, sacarosa y pentaeritritol, y mezclas de los mismos, también son tensioactivos no iónicos adecuados. También son adecuados los agentes humectantes de baja espumación tales como las mezclas ternarias descritas en la patente de EE.UU. n° 7.560.494. Los tensioactivos no iónicos comercialmente disponibles de los tipos anteriormente mencionados, incluyen los comercializados por Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG (Lahnstein, Alemania) bajo los nombres comerciales OXETAL, ZUSOLAT y PROPETAL, y los comercializados por Alfa Kimya (Estambul, Turquía) bajo los nombres comerciales NETZER SB II. Están disponibles diversas calidades de tensioactivos no iónicos adecuados bajo el nombre comercial MERPOL.

El equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de dicho al menos un tensioactivo no iónico, no es un parámetro crítico de esta invención y puede ser seleccionado por el experto en la técnica en un intervalo de 3 a 18, por ejemplo de 6 a 16. Por ejemplo, el HLB de MERPOL-A es de 6 a 7, el HLB de MERPOL-SE es 11, y el HLB de MERPOL-HCS es 15. Otra característica del tensioactivo no iónico es su punto de turbidez (es decir, la temperatura de separación de fase como puede determinarse, por ejemplo, mediante el método de ensayo estándar ASTM D2024-09; este comportamiento es característico de tensioactivos no iónicos que contienen cadenas de polioxi-etileno, que muestran solubilidad reversa frente a temperatura en agua y por lo tanto "se enturbia" en algún punto conforme se eleva la temperatura; los glicoles que muestran este comportamiento son conocidos como "glicoles de punto de turbidez") que deberían ser preferiblemente superiores a la temperatura operacional del fundente, como se define posteriormente con respecto al uso de un baño fundente en un procedimiento de galvanización por inmersión en caliente. Preferiblemente, el punto de turbidez del tensioactivo no iónico debería ser mayor que 90°C.

Las cantidades adecuadas de tensioactivos no iónicos son bien conocidas por los expertos en la técnica y usualmente varían de 0,02 a 2,0% en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,0% en peso, de la composición de fundente, dependiendo del tipo seleccionado de compuesto.

Las composiciones de fundente de la invención además pueden comprender al menos un inhibidor de la corrosión, es decir, un compuesto que inhibe la oxidación del acero particularmente en condiciones oxidativas o ácidas. En una realización, el inhibidor de la corrosión incluye al menos un grupo amino. La inclusión de dichos inhibidores de la corrosión derivados de amino en las composiciones de fundente, puede reducir significativamente la tasa de acumulación de hierro en el depósito de fundente. En la presente memoria la expresión "inhibidor de la corrosión derivado de amino" quiere decir un compuesto que inhibe la oxidación del acero y contiene un grupo amino. Las

alquilaminas alifáticas y sales de amonio cuaternario (que contienen preferiblemente 4 grupos alquilo independientes seleccionados con 1-12 átomos de carbono) tal como nitrato de alquildimetil amonio cuaternario son ejemplos adecuados de este tipo de compuestos de amino. Otros ejemplos adecuados incluyen hexametilendiaminas. En otra realización, el inhibidor de la corrosión incluye al menos un grupo hidroxilo, o ambos, un grupo hidroxilo y un grupo amino y son bien conocidos por los expertos en la técnica. Las cantidades adecuadas del inhibidor de la corrosión son bien conocidas por los expertos en la técnica y usualmente varían de 0,02 a 2,0% en peso, preferiblemente 0,1-1,5% en peso, o 0,2-1,0% en peso, dependiendo del tipo de compuesto seleccionado. Las composiciones de fundente de la invención pueden comprender al menos un inhibidor de la corrosión y un tensioactivo no iónico o agente humectante, como se definió anteriormente en la presente memoria.

Las composiciones de fundente de la invención pueden producirse mediante diversos métodos. Estas pueden simplemente producirse mezclando, preferiblemente de manera exhaustiva (p. ej., con alto cizallamiento), los componentes esenciales (es decir, cloruro de cinc, cloruro de amonio, uno o más haluros de metal alcalino y/o alcalinotérreos, cloruro de plomo y cloruro de estaño) y, si fuese necesario, los ingredientes opcionales (es decir, una o más sales de alquilamonio cuaternario, otros cloruros de metal de transición o de tierras raras, uno o más inhibidores de la corrosión y/o uno o más tensioactivos no iónicos) en cualquier orden posible en una o más etapas de mezclamiento. Las composiciones de fundente de la invención también puede producirse mediante una secuencia de al menos dos etapas, en donde una etapa comprende la disolución de cloruro de plomo en cloruro de amonio o cloruro de sodio o una mezcla de los mismos, y en donde en una posterior etapa la disolución de cloruro de plomo en cloruro de amonio o cloruro de sodio o una mezcla de las mismas, se mezcla posteriormente con otros componentes esenciales (es decir, cloruro de cinc, cloruro de potasio, cloruro de estaño) y, si fuese necesario, los ingredientes opcionales (anteriormente enumerados) de la composición. En una realización de este último método, la disolución de cloruro de plomo se lleva a cabo en presencia de agua. En otra realización de este último método, es útil para disolver una cantidad que varía de 8 a 35 g/l de cloruro de plomo en una mezcla acuosa que comprende de 150 a 450 g/l de cloruro de amonio y/o cloruro de sodio, siendo el equilibrio agua. En particular esta última etapa de disolución puede realizarse a una temperatura que varía de 55°C a 75°C durante un período de tiempo que varía de 4 a 30 minutos y preferiblemente con agitación.

Una ventaja significativa de una composición de fundente de la invención es su amplia gama de aplicación (uso). Las presentes composiciones de fundente son particularmente adecuadas para procedimientos discontinuos de galvanización por inmersión en caliente, en los que se usa una amplia gama de aleaciones de cinc aunque también cinc puro. Además, el fundente de la presente memoria también puede usarse en procedimientos continuos de galvanización usando baños de cinc-aluminio o de cinc-aluminio-magnesio o de cinc puro, para la galvanización de una amplia gama de piezas metálicas (p. ej. alambres, tuberías, tubos, bobinas, láminas) en especial de materiales ferrosos tales como hierro y acero (p. ej., productos de acero planos y largos).

Según otro aspecto, la presente invención se refiere por lo tanto a un baño de fundente para la galvanización, en particular para la galvanización por inmersión en caliente, en donde una cantidad adecuada de una composición de fundente según una cualquiera de las realizaciones anteriores, se disuelve en agua o en un medio acuoso. Los métodos para disolver con agua una composición de fundente basada en cloruro de cinc, cloruro de amonio, cloruros de metal alcalino o alcalinotérreo y uno o más cloruros de metal de transición (p. ej., plomo, estaño) y opcionalmente otros cloruros metálicos (níquel, cobalto, cerio, lantano) son bien conocidos en la técnica. La concentración total de los componentes de la composición de fundente en el baño de fundente puede variar dentro de límites muy amplios, tales como 200-750 g/l, preferiblemente 350-750 g/l, lo más preferiblemente 500-750 g/l o 600-750 g/l. Este baño de fundente está particularmente adaptado para procedimientos de galvanización por inmersión en caliente en los que se usa baños de cinc-aluminio, aunque también con baños de galvanización de cinc puro, ya sea en una operación continua o discontinua.

El baño de fundente usado en el procedimiento (ya sea continuo o discontinuo) de la invención, debería mantenerse ventajosamente a una temperatura entre 50°C y 90°C, preferiblemente entre 60°C y 90°C, lo más preferiblemente entre 65°C y 85°C. El procedimiento comprende una etapa de tratar (en fundente), p. ej. sumergiendo, un artículo de metal en un baño de fundente según una cualquiera de las realizaciones anteriores. Preferiblemente, en una operación discontinua (por lotes), dicha etapa de tratamiento se realiza a una velocidad de producción en el intervalo de 1-12 m/min o 2-8 m/min, durante un período de tiempo que varía de 0,01 a 30 minutos, o de 0,03 a 20 minutos, o de 0,5 a 15 minutos, o de 1 a 10 minutos dependiendo de parámetros operacionales tales como la composición y/o temperatura del baño de fundente, la composición del metal (p. ej. acero) a galvanizar, la forma y/o tamaño del artículo. Como es bien conocido por los expertos en la técnica, el tiempo de tratamiento puede variar ampliamente de un artículo a otro: los tiempos más cortos (cerca de o incluso por debajo de 0,1 minuto) son adecuados para alambres, mientras que los tiempos más largos (cerca de 15 minutos o más) son más adecuados, por ejemplo, para barras. En una operación continua, la etapa de tratamiento del metal, es decir, inmersión en el baño de fundente, puede realizarse a una velocidad de 0,5 a 10 m/minuto, o 1-5 m/minuto. También, pueden alcanzarse velocidades mucho más altas de 10-100 m/min, p. ej. 20-60 m/min.

Prácticamente, cualquier superficie de metal susceptible a la corrosión, por ejemplo, cualquier tipo de artículo de hierro o acero puede tratarse de esta manera. La forma (plana o no), geometría (compleja o no) o el tamaño del artículo de metal, no son parámetros críticos de la presente invención. El artículo a galvanizar puede ser un producto denominado producto largo. Como se usa en la presente memoria la expresión "producto largo" se refiere a

5 productos con una dimensión (longitud) que es al menos 10 veces mayor que las otras dos dimensiones (en oposición a los productos planos, en los que dos dimensiones (longitud y anchura) son al menos 10 veces mayores que el espesor, la tercera dimensión) tales como, alambres (enroscado o no, para producir p. ej. pernos y vallas), barras, bobinas, barras de refuerzo, tubos (soldados o sin costuras), rieles, formas estructurales y secciones (p. ej. vigas en forma de I, vigas en forma de H, vigas en forma de L, vigas en forma de T y similares), o tuberías de cualquier dimensión p. ej., para usar en los sectores de construcción civil, ingeniería mecánica, energía, transporte (ferrocarril, tranvía), doméstico y mobiliario. El artículo de metal a galvanizar también puede estar, sin limitación, en forma de un producto plano tales como chapas, láminas, paneles, tiras enrolladas en caliente o enrolladas en frío (ya sean anchas de 600 mm y más, o estrechas por debajo de 600 mm, suministradas en bobinas enrolladas de manera normal o en capas superpuestas) enrollados de chapas (50-250 mm de espesor, 0,6-2,6 m de ancho, y hasta 12 m de largo) y son útiles en los sectores automotriz, de maquinaria pesada, construcción, empaquetado y electrodomésticos.

15 Es importante en cualquier procedimiento de galvanización, limpiar adecuadamente la superficie del artículo a galvanizar antes de realizar la etapa de fundente. Los métodos para lograr el grado deseado de limpieza de superficie son bien conocidos en la técnica, y pueden repetirse tales como limpieza alcalina, seguida de enjuague acuoso, decapado en ácido y finalmente enjuague acuoso. Aunque todos estos procedimientos son bien conocidos, se presenta la siguiente descripción con el fin de completar el conocimiento de los mismos.

20 La limpieza alcalina puede llevarse a cabo de manera conveniente con una composición alcalina acuosa que también contiene fosfatos y silicatos como agentes formadores, así como diversos tensioactivos. La libre alcalinidad de dichos limpiadores acuosos puede variar ampliamente. Así, en una etapa inicial del procedimiento, el artículo de metal se somete a una limpieza (desgrasado) en un baño desgrasante, tal como en un baño desgrasante alcalino ultrasónico. Posteriormente, en una segunda etapa, se enjuaga el artículo de metal desgrasado. A continuación, el artículo de metal se somete a uno o más tratamientos de decapado por inmersión en un medio acuoso fuertemente ácido, p. ej., ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, usualmente a una temperatura de 15°C a 60°C y durante 1-90 minutos (preferiblemente 3-60 minutos), y opcionalmente en presencia de un cloruro ferroso y/o férrico. Normalmente, se usan concentraciones de ácido de aproximadamente 5 a 15% en peso, p. ej. 8-12% en peso, aunque pueden usarse ácidos más concentrados. En un procedimiento continuo el tiempo de decapado varía típicamente de 5 a 30 segundos, más típicamente de 10 a 15 segundos. Con el fin de evitar un sobredecapado, se puede incluir en el baño de decapado al menos un inhibidor de la corrosión, típicamente un agente activo de superficie catiónico o anfótero, típicamente en una cantidad que varía de 0,02 a 0,2% en peso, preferiblemente 0,05-0,1% en peso. El decapado puede lograrse sumergiendo simplemente el artículo en un depósito de decapado. También, pueden incluirse etapas de procedimiento adicionales. Por ejemplo, el artículo puede agitarse ya sea de forma mecánica o por ultrasonido, y/o puede pasarse una corriente eléctrica por el artículo para realizar un electrodecapado. Como es bien conocido, estos medios de procesamiento adicionales suelen acortar de manera significativa el tiempo de decapado. Es obvio que estas etapas de pretratamiento pueden repetirse de manera individual o en ciclos, si fuese necesario, hasta lograr el nivel de limpieza deseado. A continuación, preferiblemente justo después de la etapa de limpieza, el artículo de metal se trata (en fundente), p. ej., sumergiéndolo, en un baño de fundente de la invención, preferiblemente en una concentración total de sal, y las condiciones de temperatura y tiempo anteriormente especificadas, con el fin de formar una capa protectora en su superficie.

40 El artículo de metal tratado con fundente (p. ej., hierro o acero), es decir, después de la inmersión en el baño de fundente durante el período de tiempo apropiado y la temperatura adecuada, preferiblemente se seca a continuación. El secado puede efectuarse, según condiciones de la técnica anterior, transfiriendo el artículo de metal tratado con fundente a través de un horno en atmósfera de aire, por ejemplo, una corriente de aire forzado, donde se calienta a una temperatura de 220°C a 250°C hasta que su superficie presente una temperatura entre 170°C y 200°C, p. ej., durante 5 a 10 minutos. Sin embargo, también se ha encontrado sorprendentemente que condiciones de calentamiento más suaves pueden ser más apropiadas cuando se usa una composición de fundente de la invención, o cualquier realización particular de las mismas.

50 Así, se ha encontrado que puede ser suficiente que la superficie del artículo de metal (p. ej., acero) muestre una temperatura de 100 to 200°C durante la etapa de secado. Esto puede lograrse, por ejemplo, usando una temperatura de calentamiento que varía de 100°C a 200°C. Esto también puede lograrse usando una atmósfera escasamente oxidativa durante la etapa de secado. En una realización de la invención, la temperatura de la superficie del artículo de metal puede variar de 100°C a 160°C, o de 125 a 150°C, o de 140 a 170°C. En otra realización de esta invención, el secado puede efectuarse durante un período de tiempo que varía de 0,5 a 10 minutos, o de 1 a 5 minutos. En otra realización de esta invención, el secado puede efectuarse en atmósferas gaseosas específicas tales como, pero no limitadas a, una atmósfera de aire agotada en agua, una atmósfera de nitrógeno agotada en agua, o una atmósfera de aire agotada en agua y enriquecida con nitrógeno (p. ej. en donde el contenido en nitrógeno es superior a 20%).

60 En una siguiente etapa del procedimiento de galvanización, el artículo de metal tratado con fundente y secado puede sumergirse en un baño de galvanización basado en cinc fundido, para formar un revestimiento de metal sobre el mismo. Como es bien conocido, el tiempo de inmersión puede definirse dependiendo de un conjunto de parámetros que incluyen el tamaño y la forma (p. ej., plana o larga) del artículo, el espesor de revestimiento deseado, y la composición exacta del baño de cinc, en particular, su contenido en aluminio (cuando se usa una aleación de Zn-Al

como el baño de galvanización) o contenido en magnesio (cuando se usa una aleación de Zn-Al-Mg como el baño de galvanización). En una realización, el baño de galvanización basado en cinc puede comprender (a) de 4 a 24% en peso (p. ej., de 5 a 20% en peso) de aluminio, (b) de 0,5 a 6% en peso (p. ej., de 1 a 4% en peso) de magnesio, y (c) siendo el resto esencialmente cinc. En otra realización, el baño de galvanización basado en cinc puede comprender pequeñas cantidades (es decir, por debajo de 1,0% en peso) o cantidades traza (es decir, impurezas inevitables) de otros elementos tales como, pero no limitados a, silicio (p. ej., hasta 0,3% en peso), estaño, plomo, titanio o vanadio. En otra realización, el baño de galvanización basado en cinc puede agitarse durante una parte de esta etapa de tratamiento. Durante esta etapa del procedimiento, el baño de galvanización basado en cinc se mantiene preferiblemente a una temperatura que varía de 360°C a 600°C. Se ha encontrado sorprendentemente, que con la composición de fundente de la invención es posible disminuir la temperatura de la etapa de inmersión, al tiempo que se obtienen finas capas de revestimiento protectoras de buena calidad, es decir, son capaces de mantener su efecto protector durante un largo período de tiempo, tal como durante cinco años o más, o incluso 10 años o más, dependiendo del tipo de las condiciones medioambientales (humedad del aire, temperatura, etcétera). Así, en una realización de la invención, el baño de galvanización basado en cinc se mantiene a una temperatura que varía de 350°C a 550°C, o de 380 a 520°C, o de 420 a 520°C, dependiendo de la temperatura óptima del contenido en aluminio y/o magnesio opcionalmente presente en el baño basado en cinc. En otra particular realización del procedimiento de galvanización de la invención, la inmersión se realiza a una temperatura que varía entre 380°C y 440°C, y dicho baño de galvanización basado en cinc comprende (a) de 4 a 7% en peso de aluminio, (b) de 0,5 a 3% en peso de magnesio, y (c) siendo el resto esencialmente cinc.

En una realización de la presente invención, el espesor de la capa de revestimiento protectora obtenida al llevar a cabo la etapa de inmersión de un artículo de metal, p. ej., un artículo de hierro o acero, que ha sido pretratado con la composición de fundente de esta invención puede variar de 5 a 50 µm, por ejemplo, de 8 a 30 µm. Esto puede ser seleccionado apropiadamente por los expertos en la técnica, dependiendo de un conjunto de parámetros que incluyen el espesor y/o forma del artículo de metal, la tensión y las condiciones medioambientales que se supone que el artículo de metal ha de aguantar durante su vida útil, la durabilidad esperada en el tiempo de la capa de revestimiento protectora formada, etcétera. Por ejemplo, una capa de revestimiento con un espesor de 5-15 µm es adecuada para un artículo de acero que tenga un espesor inferior a 1,5 mm, y una capa de revestimiento con un espesor de 20-35 µm es adecuada para un artículo de acero que tenga un espesor superior a 6 mm.

Finalmente, el artículo de metal, p. ej., el artículo de hierro o acero, se retira del baño de galvanización y se enfría. Esta etapa de enfriamiento puede llevarse a cabo convenientemente, ya sea sumergiendo el artículo de metal galvanizado en agua o simplemente dejando que se enfríe al aire.

Se ha encontrado que el procedimiento de galvanización por inmersión en caliente de la presente invención, permite la deposición continua o discontinua de capas de revestimiento protectoras más finas, más uniformes, más suaves y libres de huecos, sobre artículos de hierro o acero (tanto en productos planos como largos), en especial cuando se usa un baño de galvanización de cinc-aluminio o de cinc-aluminio-magnesio con no más de 95% de cinc. Con respecto a la aspereza, la calidad de la superficie de revestimiento es igual a, o mejor que, la obtenida con una capa de cinc HDG convencional según EN ISO 1461 (es decir, con no más de 2% de otros metales en el baño de cinc). Con respecto a la resistencia a la corrosión, las capas de revestimiento de esta invención obtienen aproximadamente 1.000 horas en el ensayo de pulverización de sal según ISO 9227, lo cual es mucho mejor que las aproximadamente 600 horas obtenidas con una capa de cinc HDG convencional según EN ISO 1461. Además, los baños de galvanización de cinc puro también pueden usarse en la presente invención.

Asimismo, el procedimiento de la presente invención se adapta bien a artículos de acero galvanizado de cualquier forma (plana, cilíndrica, etc.) tales como, pero no limitados a, alambres, láminas, tubos, barras, barras de refuerzo y similares, producidos a partir de una gran variedad de calidades de acero, en particular, pero no limitados a, artículos de acero producidos a partir de calidades con un contenido en carbono de hasta 0,30% en peso, un contenido en fósforo entre 0,005 y 0,1% en peso y un contenido en silicio entre 0,0005 y 0,5% en peso, así como acero inoxidable. La clasificación de las calidades de acero es bien conocida por los expertos en la técnica, en particular a través de la sociedad de ingenieros de automoción (SAE, Society of Automotive Engineers). En una realización de la presente invención, el metal puede ser un acero de cromo/níquel o cromo/níquel/molibdeno susceptible a la corrosión. Opcionalmente, la calidad de acero puede contener otros elementos tales como, pero no limitados a, azufre, aluminio, y cobre. Ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, las calidades de acero conocidas como AISI 304 (\*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI316Ti (1.4571), o AISI 904L (1.4539) [\*1.xxxx = según DIN 10027-2]. En otra realización de la presente invención, el metal puede ser una calidad de acero con referencia S235JR (según EN 10025) o S460MC (según EN 10149).

Se proporcionan los siguientes ejemplos para una mejor comprensión e ilustración de la invención y no deben de interpretarse como limitativos del alcance de la misma, la cual es definida únicamente por las reivindicaciones anexas.

## ES 2 604 409 T3

### Ejemplo 1 - Procedimiento general para la galvanización a 440°C

Se pretrató una chapa (2 mm de espesor, 100 mm de ancho y 150 mm de largo) producida a partir de un acero calidad S235JR (contenidos en peso: 0,114% de carbono, 0,025% de silicio, 0,394% de manganeso, 0,012% de fósforo, 0,016% de azufre, 0,037% de cromo, 0,045% níquel, 0,004% de molibdeno, 0,041% de aluminio y 0,040% de cobre) según el siguiente procedimiento secuencial de pretratamiento:

- 5 - primer desgrasamiento alcalino por medio de SOLVOPOL SOP (50 g/l) y una mezcla de tensioactivo EMULGATOR SEP (10 g/l), ambos comercialmente disponibles de Lutter Galvanotechnik GmbH, a 65°C durante 20 minutos;
  - enjuagar con agua;
- 10 - primer decapado en un baño basado en ácido clorhídrico (composición: 10% en peso de HCl, 12% en peso de FeCl<sub>2</sub>) a 25°C durante 1 hora;
  - enjuagar con agua;
  - segundo desgrasamiento alcalino durante 10 minutos en un baño desgrasante con la misma composición que en la primera etapa anterior;
  - enjuagar con agua;
- 15 - segundo decapado durante 10 minutos en un baño de decapado con la misma composición anterior;
  - enjuagar con agua,
  - tratar con fundente la chapa de acero en una composición de fundente según se describe en una de las siguientes tablas, durante 180 segundos a una concentración de 650 g/l, y en presencia de 0,3% de Netzer 4 (un agente humectante no iónico comercialmente disponible de Lutter Galvanotechnik GmbH);
- 20 - secar a 100 – 150°C durante 200 segundos;
  - galvanizar la chapa de acero tratada con fundente durante 3 minutos a 440°C a una velocidad de inmersión de 1,4 m/minuto en un baño basado en cinc que comprende 5,0% en peso de aluminio, 1,0% en peso de magnesio, cantidades traza de silicio y plomo, siendo cinc el equilibrio; y
  - enfriar la chapa de acero galvanizado al aire.
- 25 Ejemplos 2 a 18 - Tratamiento del acero con composiciones de fundente ilustrativas de esta invención antes de la galvanización a 440°C

Se ha repetido el procedimiento experimental del Ejemplo 1 con diversas composiciones de fundente, en donde las proporciones de los diversos componentes de cloruro son como se enumera en la Tabla 1. La calidad del revestimiento ha sido evaluada por un equipo de tres personas que evalúan el porcentaje (expresado en una escala de 0 a 100) de la superficie de acero que está perfectamente revestida con la aleación, siendo el valor indicado en la última columna de la Tabla 1 a continuación, la media de estas tres notaciones individuales. La calidad del revestimiento ha sido evaluada mientras se mantiene el baño de fundente, bien a 72°C (ejemplos 1 a 12, sin asterisco) o a 80°C (ejemplos 13 a 18, marcados con un asterisco).

Tabla 1

Ej.	ZnCl <sub>2</sub> %	NH <sub>4</sub> Cl %	NaCl %	KCl %	SnCl <sub>2</sub> %	PbCl <sub>2</sub> %	Calidad del revestimiento
1*	59	20	3	12	4	1	75
2	60	20	3	12	4	1	90
3*	52,5	17,5	3	12	13	1	75
4	53	18	3	12	13	1	80
5*	52	21	4	17	4	1	70
6	52,5	21,5	4	17	4	1	60
7	60,5	12	4,5	18	4	1	60
8	57	19	3	12	8	1	85
9	59	20	4,5	11,5	4	1	70

Ej.	ZnCl <sub>2</sub> %	NH <sub>4</sub> Cl %	NaCl %	KCl %	SnCl <sub>2</sub> %	PbCl <sub>2</sub> %	Calidad del revestimiento
10	59	20	2,5	13,5	4	1	70
11	60	20	12	3	4	1	50
12	60	20	7,5	7,5	4	1	50
13	61,3	20,4	3,1	12,3	2	1	95*
14	55	25	3	12	4	1	95*
15	56,1	25,5	3,1	12,2	2	1	90*
16	50	30	3	12	4	1	60*
17	54,1	18	12,6	10,8	3,6	0,9	70*
18	54,1	18	2,7	20,7	3,6	0,9	70*

Tabla 1 (final). • Las composiciones de fundente de los ejemplos 1, 3 y 5 contienen adicionalmente 1% en peso de NiCl<sub>2</sub> para igualar el 100% en peso.

Ejemplos comparativos 19 a 22

Se ha repetido el procedimiento experimental del Ejemplo 1 con composiciones de fundente según la técnica anterior, en donde las proporciones de los diversos componentes de cloruro se enumeran en la Tabla 2. La calidad del revestimiento ha sido evaluada mediante la misma metodología que en los ejemplos previos.

5

Tabla 2

Ej.	ZnCl <sub>2</sub> %	NH <sub>4</sub> Cl %	NaCl %	KCl %	SnCl <sub>2</sub> %	PbCl <sub>2</sub> %	Calidad del revestimiento
19	78	7	4	8,5	0,5	1	5
20	60	21	3	12	4	0	20
21	53	22	4	17	4	0	20
22	52,1	31,3	3,1	12,5	0	1	20

• Las composiciones de fundente del Ejemplo 19 contienen adicionalmente 1% en peso de NiCl<sub>2</sub> para igualar el 100% en peso.

Estos ejemplos comparativos muestran que cuando la composición de fundente no contiene cloruro de estaño, o no contiene cloruro de plomo, o cuando la suma de cloruro de estaño y cloruro de plomo es inferior a 2,5% en peso, la calidad del revestimiento, como se midió en las mismas condiciones que las de los ejemplos 1 a 18, es muy mala.

Ejemplo 23 - Procedimiento general para la galvanización a 520°C

- 10 Se repitió el procedimiento secuencial del Ejemplo 1, llevándose a cabo la etapa de tratamiento con una composición de fundente a 80°C, excepto que en la penúltima etapa la galvanización se efectuó a 520°C a una velocidad de inmersión de 4 m/minuto en un baño basado en cinc que comprendía 20,0% en peso de aluminio, 1,0% en peso de magnesio, cantidades traza de silicio y plomo, siendo cinc el equilibrio.

- 15 Ejemplos 24 a 31 - Tratamiento de acero con composiciones de fundente ilustrativas de esta invención antes de la galvanización a 520°C

Se ha repetido el procedimiento experimental del Ejemplo 23 con diversas composiciones de fundente, en donde las proporciones de los diversos componentes de cloruro son como se enumera en la Tabla 3, a continuación. La calidad del revestimiento ha sido evaluada mediante la misma metodología que en los ejemplos previos.

Tabla 3

Ej.	ZnCl <sub>2</sub> %	NH <sub>4</sub> Cl %	NaCl %	KCl %	SnCl <sub>2</sub> %	PbCl <sub>2</sub> %	Calidad del revestimiento
24	60	20	3	12	4	1	95
25	57	19	3	12	8	1	80

## ES 2 604 409 T3

Ej.	ZnCl <sub>2</sub> %	NH <sub>4</sub> Cl %	NaCl %	KCl %	SnCl <sub>2</sub> %	PbCl <sub>2</sub> %	Calidad del revestimiento
25	60	20	12	3	4	1	80
27	61,3	20,4	3,1	12,3	2	1	85
28	55	25	3	12	4	1	80
29	56,1	25,5	3,1	12,2	2	1	85
30	54,1	18	12,6	10,8	3,6	0,9	60
31	54,1	18	2,7	20,7	3,6	0,9	75

### Ejemplo 32 – Procedimiento general para la galvanización de chapas de acero endurecido

Se trata una chapa de 1,2 mm de espesor realizada a partir de acero endurecido calidad 22MnB5 (contenidos en peso: 0,257% de carbono, 0,27% de silicio, 1,32% de manganeso, 0,013% de fósforo, 0,005% de azufre, 0,142% de cromo, 0,018% de níquel, 0,004% de molibdeno, 0,031% de aluminio, 0,009% de cobre y 0,004% de boro) según el siguiente procedimiento:

- 5 - granallar con arena de acero durante 8 minutos;
- limpiar durante 30 minutos en una maquina limpiadora comercialmente disponible de Henkel con el nombre comercial Novaclean N (disolución al 10% peso con 2 g/l de inhibidor Rodine A31);
- enjuagar con agua;
- 10 - tratar con fundente la placa de acero endurecido a 80°C en una composición de fundente, como se describe en la presente memoria durante 180 segundos a una concentración de 650 g/l, y en presencia de 3 ml/l de Netzer 4 (un agente humectante no iónico de Lutter Galvanotechnik GmbH) y 10 ml/l de un inhibidor de la corrosión comercialmente disponible de Lutter Galvanotechnik GmbH con la referencia PM. Específicamente, la composición de fundente comprende 59% en peso de cloruro de cinc, 20% en peso de cloruro de amonio, 3% en peso de cloruro de sodio, 12% en peso de cloruro de potasio, 4% en peso de cloruro de estaño, 1% en peso de cloruro de plomo y 1% en peso de cloruro de níquel;
- 15 - secar a 100 - 150°C durante 120 segundos;
- galvanizar la chapa de acero endurecido tratada con fundente durante 3 minutos, o bien a 440°C a una velocidad de inmersión de 1,4 m/minuto en un baño basado en cinc que comprende 5,0% en peso de aluminio y 1,0% en peso de magnesio, siendo cinc el equilibrio, o bien a 520°C en un baño basado en cinc que comprende 20,0% en peso de aluminio y 2,0% en peso de magnesio, siendo cinc el equilibrio; y
- 20 - enfriar la placa de acero endurecido galvanizado en aire.

### Ejemplo 33 - Procedimiento general para la galvanización de alambre de acero

- 25 Se trata un alambre (4,0 mm de diámetro) de una calidad de acero con los siguientes contenidos; 0,056 % de carbono, 0,179% de silicio, 0,572% de manganeso, 0,011% de fósforo, 0,022% de azufre, 0,097% de cromo, 0,074% de níquel, 0,009% de molibdeno, 0,004% de aluminio y 0,187% de cobre) según el siguiente procedimiento:
  - primer desgrasamiento alcalino a 60°C por medio de SOLVOPOL SOP (50 g/l) y un mezcla de tensioactivo Emulgator Staal (10 g/l), ambos comercialmente disponibles de Lutter Galvanotechnik GmbH, durante 10 segundos;
  - enjuagar con agua durante 2 segundos;
  - 30 - decapar en un baño basado en ácido clorhídrico (composición: 12% en peso de HCl, 10% en peso de FeCl<sub>2</sub>, 1% en peso de FeCl<sub>3</sub>, 10 ml/l de Emulgator DX de Lutter Galvanotechnik GmbH y 10 ml/l de inhibidor PM) a 50°C durante 10 segundos;
  - enjuagar con agua durante 2 segundos;
  - 35 - tratar con fundente el alambre de acero a 82°C en una composición de fundente según se describe en la presente memoria durante 2 segundos (específicamente la composición de fundente comprende 59% en peso de cloruro de cinc, 20% en peso de cloruro de amonio, 3% en peso de cloruro de sodio, 12% en peso de cloruro de potasio, 4% en peso de cloruro de estaño, 1% en peso de cloruro de plomo y 1% en peso de cloruro de níquel) y en presencia de 3 ml/l de Netzer 4 (un agente humectante de Lutter Galvanotechnik GmbH);
  - secar hasta que la temperatura de la superficie del alambre alcance 100°C;

## ES 2 604 409 T3

- galvanizar el alambre de acero tratado con fundente durante 6 segundos, o bien a 440°C en un baño basado en cinc que comprende 5,0% en peso de aluminio, 1,0% en peso de magnesio, cantidades traza de silicio y plomo, siendo cinc el equilibrio; o bien a 520°C en un baño basado en cinc comprende 20,0% en peso de aluminio y 2,0% en peso de magnesio, 0,12% de Si, siendo cinc el equilibrio, y

5 – enfriar el alambre de acero galvanizado al aire.

Ejemplo 34 - Galvanización de las chapas de acero a 510°C

Se trató una chapa de acero (espesor 2,0 mm) de un acero calidad S235JR (composición como se define en el Ejemplo 1) según el siguiente procedimiento:

10 - primer desgrasamiento alcalino a 60°C por medio de SOLVOPOL SOP (50 g/l) y una mezcla de tensioactivo Emulgator Staal (10 g/l), ambos comercialmente disponibles de Lutter Galvanotechnik GmbH, durante 30 minutos;

- enjuagar con agua;

- primer decapado en un baño basado en ácido clorhídrico (composición: 12% en peso de HCl, 15% en peso de FeCl<sub>2</sub>, 1% en peso de FeCl<sub>3</sub>, 2 ml/l de inhibidor HM y 2,5 ml/l de Emulgator C75 de Lutter Galvanotechnik GmbH) a 25°C durante 60 minutos;

15 - enjuagar con agua;

- segundo baño de desgrasamiento alcalino a 60°C por medio de SOLVOPOL SOP (50 g/l) y una mezcla de tensioactivo Emulgator Staal (10 g/l), ambos comercialmente disponibles de Lutter Galvanotechnik GmbH, durante 5 minutos;

- enjuagar con agua;

20 - segundo decapado en un baño basado en ácido clorhídrico con la misma composición que en la primera etapa de decapado a 25°C durante 5 minutos;

- enjuagar con agua;

25 - tratar la chapa de acero con fundente a 80°C durante 3 minutos en una composición de fundente (que comprende 60% en peso de cloruro de cinc, 20% en peso de cloruro de amonio, 3% en peso de cloruro de sodio, 12% en peso de cloruro de potasio, 4% en peso de cloruro de estaño y 1% en peso de cloruro de plomo) con una concentración total de sal de 750 g/l y en presencia de 1 ml/l de Netzer 4 (un agente humectante de Lutter Galvanotechnik GmbH), usando una velocidad de extracción de 4 m/min o superior;

- secar hasta que la temperatura de la superficie de la chapa de acero alcance 120°C;

30 - galvanizar la chapa de acero tratada con fundente durante 3 minutos a 510°C en un baño basado en cinc que comprende 20,0% en peso de aluminio, 4,0% en peso de magnesio, 0,2% en peso de silicio, cantidades traza de plomo, siendo cinc el equilibrio; y

– enfriar la placa de acero galvanizado al aire.

Se ha encontrado que este procedimiento proporciona una calidad superior de revestimiento similar a la del Ejemplo 24. Las siguientes variantes de este procedimiento también proporcionan una calidad superior de revestimiento:

35 • igual pero 650 g/l de concentración total de sal, 2 ml/l de Netzer 4 en fundente, y galvanizar en el baño basado en cinc a 490°C,

• igual pero 650 g/l de concentración total de sal, 2 ml/l de Netzer 4 en fundente, y galvanizar en un baño basado en cinc a 500°C durante 1 minuto,

40 • igual pero 650 g/l de concentración total de sal, tratar con fundente durante 5 minutos con 2 ml/l de Netzer 4 en fundente, y galvanizar en el baño basado en cinc a 510°C durante 10 minutos,

• igual pero 650 g/l de concentración total de sal, tratar con fundente durante 5 minutos con 2 ml/l de Netzer 4 en fundente, y galvanizar en el baño basado en cinc a 530°C durante 5 minutos, e

• igual pero 650 g/l de concentración total de sal, tratar con fundente durante 5 minutos con 2 ml/l de Netzer 4 en fundente, y galvanizar en el baño basado en cinc a 530°C durante 15 minutos.

45

## ES 2 604 409 T3

### Ejemplo 35 - Galvanización de chapas de acero a 520°C

Se trató una placa de acero (espesor 2,0 mm) de un acero calidad S235JR (composición como se define en el Ejemplo 1) según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 34, excepto por las siguientes condiciones de operación:

- 5 - en la etapa de tratamiento con fundente, una concentración total de sal de 650 g/l en presencia de 2 ml/l de Netzer 4, y  
  
- una etapa de galvanización durante 3 minutos a 520°C en un baño basado en cinc que comprende 20,0% en peso de aluminio, 2,0% en peso de magnesio, 0,13% en peso de silicio, cantidades traza de plomo, siendo cinc el equilibrio.
- 10 Se ha encontrado que este procedimiento proporciona una calidad superior de revestimiento similar a la del Ejemplo 24.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de fundente para tratar una superficie de metal, que comprende (a) más de 40 y menos de 70% en peso de cloruro de cinc, (b) de 10 a 30% en peso de cloruro de amonio, (c) más de 6 y menos de 30% en peso de un conjunto de al menos dos haluros de metal alcalino o alcalinotérreo, (d) de 0,1 a 2% en peso de cloruro de plomo, y (e) de 2 a 15% en peso de cloruro de estaño, siempre que las cantidades combinadas de cloruro de plomo y cloruro de estaño representen al menos 2,5% en peso de dicha composición.
2. Una composición de fundente según la reivindicación 1, en donde el conjunto de al menos dos haluros de metal alcalino o alcalinotérreo es un conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino y representan de 10 a 30% en peso de la composición de fundente.
- 10 3. Una composición de fundente según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino incluye cloruro de sodio y cloruro de potasio en una relación en peso KCl/NaCl de 0,2 a 8,0.
4. Una composición de fundente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un inhibidor de la corrosión.
- 15 5. Un baño de fundente que comprende una composición de fundente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 disuelta en agua.
6. Un baño de fundente según la reivindicación 5, en donde la concentración total de los componentes de la composición de fundente en agua varía de 200 a 750 g/l.
- 20 7. Un procedimiento para la galvanización de un artículo de metal, que comprende una etapa de tratamiento de dicho artículo en un baño de fundente según la reivindicación 5 o la reivindicación 6.
8. Un procedimiento de galvanización según la reivindicación 7, en donde dicho artículo de metal es un artículo de hierro o acero.
- 25 9. Un procedimiento de galvanización según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en donde dicha etapa de tratamiento consiste en sumergir dicho artículo en dicho baño de fundente durante un período de tiempo de 0,01 a 30 minutos.
10. Un procedimiento de galvanización según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde dicha etapa de tratamiento se realiza a una temperatura que varía de 50°C a 90°C.
11. Un procedimiento de galvanización según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde el artículo tratado se seca posteriormente hasta que su temperatura de superficie varíe de 100°C a 200°C.
- 30 12. Un procedimiento de galvanización según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, que comprende además una etapa de inmersión del artículo tratado en un baño de galvanización basado en cinc fundido.
13. Un procedimiento de galvanización según la reivindicación 12, en donde dicho baño de galvanización basado en cinc fundido comprende (a) de 4 a 24% en peso de aluminio, (b) de 0,5 a 6% en peso de magnesio, y (c) siendo el resto esencialmente cinc.
- 35 14. Un procedimiento de galvanización según la reivindicación 12, en donde la inmersión se realiza a una temperatura que varía de 380°C a 440°C y en donde dicho baño de galvanización basado en cinc fundido comprende (a) de 4 a 7% en peso de aluminio, (b) de 0,5 a 3% en peso de magnesio, y (c) siendo el resto esencialmente cinc.
- 40 15. Un producto de hierro o acero galvanizado pretratado con una composición de fundente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene una capa de revestimiento protectora con un espesor que varía de 5 a 30  $\mu\text{m}$  y se obtiene mediante un procedimiento de galvanización según cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14.