

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 752**

51 Int. Cl.:

C23C 22/05 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C25D 3/22 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2016 PCT/IB2016/050506**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120855**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2016 E 16704480 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3250730**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una chapa revestida que comprende la aplicación de una solución acuosa que comprende un aminoácido y el uso asociado para mejorar la resistencia a la corrosión**

- 30 Prioridad:
30.01.2015 WO PCT/IB2015/050722
- 45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2019

- 73 Titular/es:
**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**
- 72 Inventor/es:
**RACHIELE, LYDIA;
DERULE, HERVE y
THAI, DELPHINE**
- 74 Agente/Representante:
SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 713 752 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

Procedimiento de preparación de una chapa revestida que comprende la aplicación de una solución acuosa que comprende un aminoácido y el uso asociado para mejorar la resistencia a la corrosión

5

[0001] La presente invención se refiere a una chapa que comprende un sustrato de acero que tiene dos caras, de las que al menos una está revestida con un revestimiento metálico que comprende al menos un 40 % en peso de zinc, a su procedimiento de preparación y al uso de un aminoácido para mejorar la resistencia a la corrosión de las chapas revestidas con revestimiento a base de zinc.

10

[0002] La invención se refiere a una chapa de acero revestida. Antes de ser utilizadas, las chapas de acero revestidas se someten generalmente a diversos tratamientos superficiales.

[0003] La solicitud US 2010/0261024 describe la aplicación de una solución acuosa de glicina o ácido glutámico en forma neutra o salina sobre una chapa de acero revestida con un revestimiento a base de zinc para mejorar la resistencia a la corrosión de la chapa.

[0004] La solicitud WO 2008/076684 describe la aplicación sobre una chapa de acero revestida de zinc, sobre una chapa de acero electrocincada o sobre una chapa de acero galvanizada de una composición de pretratamiento que consiste en una solución acuosa que comprende un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB (Sc, Y, La, Ac) o del grupo IVB (Ti, Zr, Hf, Rf) y un compuesto a base de cobre, por ejemplo, aspartato o glutamato de cobre, seguido de la aplicación de una composición que comprende una resina filmógena y un compuesto a base de itrio. La adición de cobre a una solución que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB se describe como una mejora de la resistencia a la corrosión de la chapa.

25

[0005] La solicitud EP 2 458 031 describe la aplicación sobre una chapa de acero galvanizado GI o galvanizado aleado GA de una solución de tratamiento de conversión que comprende un compuesto (A) seleccionado entre los compuestos de titanio o de circonio solubles en agua y un compuesto orgánico (B) que puede ser particularmente glicina, alanina, asparagina, ácido glutámico o ácido aspártico en forma neutra o salina. De acuerdo con esta solicitud, el compuesto (A) forma sobre la chapa una película de conversión que mejora la compatibilidad de la chapa con los revestimientos aplicados posteriormente tales como pinturas cataforéticas, y su resistencia a la corrosión. El compuesto (B) se describe como estabilizante del compuesto (A).

30

[0006] La solicitud US2014/0360630 describe un proceso de pretratamiento de superficies a base de zinc que se realiza antes de la aplicación de un revestimiento anticorrosivo, que puede aplicarse en la fabricación de piezas de automóviles. Este procedimiento de pretratamiento es un procedimiento de "ferrización" mediante la formación de una capa homogénea de óxido de hierro y/o de hierro en la superficie para mejorar la resistencia a la corrosión.

35

[0007] Estas chapas de acero revestidas están destinadas, por ejemplo, al sector de la automoción. Los revestimientos metálicos que están compuestos principalmente de zinc han sido tradicionalmente utilizados por su buena protección contra la corrosión.

40

[0008] Uno de los objetivos de la invención es proporcionar un procedimiento de preparación de una chapa de acero revestida con un revestimiento metálico que comprende zinc que tiene mayor resistencia a la corrosión.

45

[0009] Para este propósito, la invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1.

[0010] El procedimiento también puede comprender las características de las reivindicaciones 2 a 14, tomadas por separado o combinadas.

50

[0011] La invención también se refiere a una chapa según la reivindicación 15 a 17 y los usos según las reivindicaciones 18 y 19.

[0012] La invención se ilustrará ahora mediante ejemplos que se proporcionan solo con fines informativos, no limitativos y con referencia a la figura adjunta que es una vista esquemática seccional que ilustra la estructura de una chapa 1 obtenida a partir de un procedimiento según la invención.

55

[0013] La chapa 1 de la figura comprende un sustrato de acero revestido 3 sobre cada una de las dos caras 5 mediante un revestimiento metálico 7. Se observará que los espesores relativos del sustrato 3 y de los revestimientos 7 que lo cubren no se han respetado en la figura para facilitar la representación.

60

[0014] Los revestimientos 7 presentes en ambas caras 5 son análogos y solo uno será descrito detalladamente más adelante. En una variante (no representada) solo una de las caras 5 tiene un revestimiento metálico 7.

65

[0015] El revestimiento metálico 7 comprende más del 40 % en peso de zinc, especialmente más del 50 % en peso de zinc, preferentemente más del 70 % en peso de zinc, más preferentemente más del 90 %, preferentemente más del 95 %, preferentemente más del 99 %. El complemento puede estar formado por los elementos metálicos Al, Mg, Si, Fe, Sb, Pb, Ti, Ca, Sr, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi, tomados por separado o en combinación. La medida de la composición de un revestimiento se realiza generalmente mediante la disolución química del revestimiento. El resultado obtenido corresponde a un contenido medio a lo largo de la capa.

[0016] El revestimiento metálico 7 puede comprender varias capas sucesivas de diferentes composiciones, comprendiendo cada una de estas capas más del 40 % en peso de zinc (o más, como se ha definido anteriormente). El revestimiento metálico 7 o alguna de sus capas constituyentes, también puede tener un gradiente de concentración en un elemento metálico determinado. Cuando el revestimiento metálico 7 o alguna de sus capas constituyentes, tiene un gradiente de concentración de zinc, la proporción promedio de zinc en el revestimiento metálico 7 o en esta capa constituyente, es de más del 40 % en peso de zinc (o más, como se ha definido anteriormente).

[0017] Para realizar la chapa 1, se puede proceder, por ejemplo, de la siguiente manera.

[0018] El procedimiento puede comprender una etapa previa de preparación del sustrato de acero 3 que tiene dos caras 5, de las que al menos una está revestida con un revestimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc. Se utiliza un sustrato de acero 3 obtenido, por ejemplo, mediante laminación en caliente y después en frío. El revestimiento metálico 7 que comprende más del 40 % en peso de zinc se puede depositar sobre el sustrato 3 mediante cualquier procedimiento de deposición conocido, en particular por electrocincado, depósito en fase de vapor ("*physical vapor deposition*", PVD en inglés), depósito por chorro de vapor sónico ("*Jet Vapor Deposition*", JVD en inglés) o galvanización por inmersión en caliente.

[0019] Según una primera alternativa, el sustrato de acero 3 que tiene dos caras 5, de las que al menos una está revestida por un revestimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc se obtiene mediante electrocincado del sustrato de acero 3. La aplicación del revestimiento puede tener lugar en una cara (la chapa 1 solo comprende un revestimiento metálico 7) o en ambas caras (la chapa 1 comprende entonces dos revestimientos metálicos 7).

[0020] Según una segunda alternativa, el sustrato de acero 3 que tiene dos caras 5, de las que al menos una está revestida por un revestimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc, se obtiene mediante galvanización en caliente del sustrato de acero 3.

[0021] Generalmente, el sustrato 3 tiene la forma de una lámina que se desplaza en un baño para depositar el revestimiento metálico 7 mediante inmersión en caliente. La composición del baño varía en función de si la chapa deseada 1 es una chapa de acero galvanizado GI ("*galvanized steel sheet*" en inglés), GA (aleada galvanizada o "*galvannealed steel sheet*" en inglés) o una chapa revestida con una aleación de zinc y magnesio, una aleación de zinc y de aluminio o una aleación de zinc, magnesio y aluminio. El baño también puede contener hasta un 0,3 % en peso de elementos opcionales adicionales tales como Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi. Estos diferentes elementos adicionales pueden permitir en particular, la mejora de la ductilidad o la adherencia del revestimiento de metal 7 sobre el sustrato 3. El experto en la materia, que conoce sus efectos sobre las características del revestimiento metálico 7, sabrá utilizarlos en función del objetivo complementario buscado. El baño puede contener, por último, elementos residuales de los lingotes de alimentación o resultantes del paso del sustrato 3 por el baño, fuente de impurezas inevitables en el revestimiento metálico 7.

[0022] En una realización, el sustrato de acero 3 que tiene dos caras 5, de las que al menos una está revestida con un revestimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc es una chapa de acero galvanizado GI. El revestimiento metálico 7 es, por lo tanto, un revestimiento de zinc GI. Dicho revestimiento comprende más de un 99 % en peso de zinc.

[0023] En otra realización, el sustrato de acero 3 que tiene dos caras 5, de las que al menos una está revestida con un revestimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc es una chapa de acero galvanizado Ga. El revestimiento metálico 7 es, por lo tanto, un revestimiento de zinc GA. Una chapa de acero galvanizado GA se obtiene mediante recocido ("*annealing*" en inglés) de una chapa de acero galvanizado GI. En este caso, el procedimiento comprende, por lo tanto, una etapa de galvanizado por inmersión en caliente del sustrato de acero 3, y luego una etapa de recocido. El recocido provoca la emisión del hierro a partir del sustrato de acero 3 en el revestimiento metálico 7. El revestimiento metálico 7 de una chapa GA comprende normalmente entre un 10 % y un 15 % en peso de hierro.

[0024] En otra realización, el revestimiento metálico 7 es una aleación de zinc y aluminio. El revestimiento metálico 7 puede comprender, por ejemplo, un 55 % en peso de aluminio, un 43,5 % en peso de zinc y un 1,5 % en peso de silicio, como el Aluzinc® vendido por ArcelorMittal.

- 5 **[0025]** En otra realización, el revestimiento metálico 7 es una aleación de zinc y magnesio, que comprende preferentemente más de un 70 % en peso de zinc. A los revestimientos metálicos que comprenden zinc y magnesio, en general, se hará referencia aquí con el término de revestimientos de zinc-magnesio o ZnMg. La adición de magnesio al revestimiento metálico 7 aumenta significativamente la resistencia a la corrosión de estos revestimientos, lo que puede permitir reducir su espesor o aumentar la garantía de protección contra la corrosión a lo largo del tiempo.
- 10 **[0026]** El revestimiento metálico 7 puede ser especialmente una aleación de zinc, magnesio y aluminio, que comprende preferentemente más de un 70 % en peso de zinc. A los revestimientos metálicos que comprenden zinc, magnesio y aluminio, en general, se hará referencia aquí con el término revestimientos de zinc-aluminio-magnesio o ZnAlMg. La adición de aluminio (normalmente del orden del 0,1 % en peso) a un revestimiento a base de zinc y magnesio permite también mejorar la resistencia a la corrosión y hacer que la chapa revestida sea más fácil de moldear. Por lo tanto, los revestimientos metálicos que comprenden principalmente zinc compiten en la actualidad con los revestimientos que comprenden zinc, magnesio y opcionalmente aluminio.
- 15 **[0027]** Normalmente, el revestimiento metálico de tipo ZnMg o ZnAlMg 7 comprende entre un 0,1 y un 10 % en peso, normalmente entre un 0,3 y un 10 % en peso, especialmente entre un 0,3 y un 4 % en peso de magnesio. Por debajo del 0,1 % en peso de Mg, la chapa revestida es menos resistente a la corrosión y por encima del 10 % en peso de Mg, el revestimiento de ZnMg o ZnAlMg se oxida demasiado y no se puede utilizar.
- 20 **[0028]** En el marco de la presente solicitud, cuando se describe un rango de números entre un límite bajo y un límite alto, se sobreentiende que estos límites están incluidos. Por ejemplo, un revestimiento que comprende un 0,1 % o un 10 % en peso de magnesio está incluido cuando se utiliza la expresión "El revestimiento metálico 7 comprende entre un 0,1 y un 10 % en peso de magnesio".
- 25 **[0029]** El revestimiento metálico del tipo ZnAlMg 7 comprende aluminio, normalmente entre un 0,5 y un 11 % en peso, especialmente entre un 0,7 y un 6 % en peso, preferentemente entre un 1 y un 6 % en peso de aluminio. Normalmente, la relación de masa entre magnesio y aluminio en el revestimiento metálico del tipo ZnAlMg 7 es estrictamente menor o igual a 1, preferentemente estrictamente menor que 1, y más preferentemente estrictamente menor que 0,9.
- 30 **[0030]** La impureza inevitable más común presente en el revestimiento metálico 7 y que resulta del paso del sustrato por el baño es hierro, que puede presentarse en una cantidad de hasta un 3 % en peso, generalmente inferior o igual a 0,4 % en peso, normalmente entre un 0,1 y un 0,4 % en peso con respecto al revestimiento metálico 7.
- 35 **[0031]** Las impurezas inevitables de los lingotes de alimentación para los baños ZnAlMg, son generalmente el plomo (Pb), presente en una cantidad inferior al 0,01 % en peso con respecto al revestimiento metálico 7, el cadmio (Cd), presente en una cantidad inferior al 0,005 % en peso con respecto al revestimiento metálico 7 y el estaño (Sn), presente en una cantidad inferior al 0,001 % en peso con respecto al revestimiento metálico 7.
- 40 **[0032]** Elementos adicionales seleccionados de entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi pueden estar presentes en el revestimiento metálico 7. El contenido en peso de cada elemento adicional es generalmente inferior a un 0,3 %.
- 45 **[0033]** El revestimiento metálico 7 tiene generalmente un espesor menor o igual a 25 µm y está diseñado convencionalmente para proteger el sustrato de acero 3 contra la corrosión.
- 50 **[0034]** Después del depósito del revestimiento metálico 7, el sustrato 3 se centrifuga, por ejemplo, mediante boquillas que proyectan un gas a cada lado del sustrato 3.
- 55 **[0035]** El revestimiento metálico 7 se deja enfriar seguidamente de manera controlada para que se solidifique. El enfriamiento controlado del recubrimiento metálico 7 está garantizado a una velocidad preferentemente mayor o igual a 15 ° C/s o incluso mayor que a 20 ° C/s entre el inicio de la solidificación (es decir, cuando el revestimiento metálico 7 cae justo por debajo de la temperatura del líquido) y el final de la solidificación (es decir, cuando el revestimiento metálico 7 alcanza la temperatura de *solidus*).
- 60 **[0036]** De manera alternativa, el centrifugado puede adaptarse para retirar el revestimiento metálico 7 colocado sobre una cara 5 de modo que solo una de las caras 5 de la chapa 1 sea revestida finalmente con un revestimiento metálico 7.
- [0037]** La lámina así tratada se puede someter luego a una etapa llamada de *skin-pass* que permite trabajar el laminado en frío y que le confiere una rugosidad que facilita su posterior moldeo.
- 65 **[0038]** La superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 se somete a una etapa de tratamiento superficial

que consiste en aplicar una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de entre alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos. Cada aminoácido puede estar en forma neutra o salina. En el contexto de la solicitud, un aminoácido es uno de los 22 aminoácidos proteínogénicos (isómero L) o uno de sus isómeros, particularmente sus isómeros D. El aminoácido es preferentemente un aminoácido L por razones de coste.

[0039] La invención se apoya en el descubrimiento inesperado de que la aplicación sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 de una solución acuosa que comprende un aminoácido de la lista antes mencionada permite mejorar la resistencia a la corrosión de la chapa obtenida. Esta mejora no se aprecia independientemente del aminoácido utilizado. Por ejemplo, la resistencia a la corrosión no ha mejorado al aplicar la valina sobre una chapa revestida con un revestimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc. Todavía no se ha presentado ninguna teoría para explicar por qué algunos aminoácidos pueden mejorar la resistencia a la corrosión y no otros.

15 **[0040]** La solución acuosa aplicada puede comprender un aminoácido seleccionado de entre alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina.

20 **[0041]** La solución acuosa aplicada puede comprender un aminoácido seleccionado de entre alanina, arginina, ácido aspártico, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina. La solución acuosa aplicada puede comprender en particular un aminoácido seleccionado de entre alanina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina.

25 **[0042]** La solución acuosa aplicada puede comprender, por ejemplo, un aminoácido seleccionado de entre alanina, ácido aspártico, glutamina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina.

30 **[0043]** Preferentemente, en la primera alternativa en la que la chapa 1 es una chapa de acero electrocincado, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se selecciona de entre ácido aspártico, cisteína, metionina, prolina y treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina, particularmente de entre ácido aspártico, metionina, prolina y treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina.

35 **[0044]** Preferentemente, en la segunda alternativa en la que la chapa 1 es una chapa obtenida por galvanización en caliente del sustrato de acero 3, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se selecciona de entre alanina, arginina, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina. Por ejemplo, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se selecciona de entre alanina, glutamina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina.

45 **[0045]** Preferentemente, en la tercera alternativa en la que la chapa 1 es indistintamente una chapa de acero electrocincado o una chapa obtenida por galvanización en caliente del sustrato de acero 3, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se selecciona de entre metionina, prolina y treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina.

50 **[0046]** El aminoácido se selecciona especialmente de entre prolina en forma neutra o salina, cisteína en forma neutra o salina y una mezcla de las mismas. La prolina es particularmente efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión. La cisteína permite ventajosamente determinar la cantidad de aminoácido depositado en la superficie gracias a su función de tiol, por ejemplo, mediante espectrometría de fluorescencia X (SFX).

55 **[0047]** Preferentemente, el aminoácido se selecciona de entre prolina en forma neutra o salina, treonina en forma neutra o salina y una mezcla de las mismas. La prolina y la treonina no solo permiten mejorar la resistencia a la corrosión de la chapa sino también mejorar la compatibilidad de la superficie con un adhesivo y mejorar las propiedades tribológicas de la superficie de la chapa (lo que permite la correcta adaptación a su posterior moldeo, en particular por estampación).

60 **[0048]** La mejora de la compatibilidad de la superficie de la chapa con un adhesivo puede implementarse, por ejemplo, realizando pruebas de tracción en muestras de chapas metálicas ensambladas mediante un adhesivo y ocasionalmente envejecidas, hasta la ruptura del conjunto y midiendo la fuerza de tracción máxima y la naturaleza de la ruptura. Por ejemplo, la mejora de las propiedades tribológicas se puede demostrar midiendo el coeficiente de fricción (μ) en función de la presión de contacto (MPa), por ejemplo, de 0 a 80 MPa.

[0049] Es particularmente sorprendente que la treonina y/o la prolina permitan mejorar estas tres propiedades a la vez. En las condiciones probadas, los otros aminoácidos no permitieron una mejora de estas tres propiedades

en cualquier tipo de revestimiento metálico que comprenda al menos un 40 % en peso de zinc (en el mejor de los casos, los otros aminoácidos evidenciaron una mejora en dos de estas propiedades, pero no en las tres).

5 **[0050]** La solución acuosa aplicada generalmente comprende de 1 a 200 g/l, en particular de 5 g/l a 150 g/l, especialmente de 5 g/l a 100 g/l, por ejemplo, de 10 a 50 g/l de aminoácido en forma neutra o salina o de mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina. La mejora más significativa en la resistencia a la corrosión del revestimiento metálico 7 de la chapa 1 se observó utilizando una solución acuosa que comprendía de 5 g/l a 100 g/l, en particular de 10 a 50 g/l de aminoácido o de mezcla de aminoácidos.

10 **[0051]** La solución acuosa aplicada comprende generalmente de 10 a 1750 mmol/l, especialmente de 40 mmol/l a 1300 mmol/l, normalmente de 40 mmol/l a 870 mmol/l, por ejemplo, de 90 a 430 mmol/l de aminoácido en forma neutra o salina o de mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina. La mejora más importante de la resistencia a la corrosión del revestimiento metálico 7 de la chapa 1 se observó utilizando una solución acuosa que comprende de 40 mmol/l a 870 mmol/l, particularmente de 90 a 430 mmol/l de aminoácido o de mezcla de
15 aminoácidos.

[0052] Por supuesto, la proporción de masa y molar del aminoácido (o de cada uno de los aminoácidos cuando se utiliza una mezcla de aminoácidos) en la solución acuosa no puede ser mayor que las proporciones correspondientes al límite de solubilidad del aminoácido a la temperatura a la que se aplica la solución acuosa. El
20 porcentaje de masa en extracto seco del aminoácido en forma neutra o salina o de mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina en la solución acuosa es mayor o igual al 75 %, especialmente mayor o igual al 90 %, preferentemente mayor o igual al 95 %. Asimismo, generalmente, el porcentaje molar en extracto seco del aminoácido en forma neutra o salina en la solución acuosa es mayor o igual al 75 %, especialmente mayor o igual al 90 %, preferentemente mayor o igual al 95 %.

25 **[0053]** La solución acuosa puede comprender sulfato de zinc y/o sulfato de hierro. La proporción de sulfato de zinc en la solución acuosa es generalmente menor que 80 g/l, preferentemente menor que 40 g/l. Preferentemente, la solución acuosa está libre de sulfato de zinc y de sulfato de hierro.

30 **[0054]** Generalmente, la solución acuosa que comprende un aminoácido que comprende menos de 10 g/l, normalmente menos de 1 g/l, generalmente menos de 0,1 g/l, especialmente menos de 0,05 g/l, por ejemplo, menos de 0,01 g/l de iones de zinc. Preferentemente, la solución acuosa está libre de iones de zinc (exceptuando las trazas inevitables, que podrían provenir, por ejemplo, de la contaminación, por el sustrato, del baño de solución acuosa).

35 **[0055]** La solución acuosa que comprende un aminoácido comprende generalmente menos de 0,005 g/l de iones de hierro. La solución acuosa que comprende un aminoácido comprende generalmente pocos iones metálicos distintos de potasio, sodio, calcio y zinc, normalmente menos de 0,1 g/l, particularmente menos de 0,05 g/l, por ejemplo, menos de 0,01 g/l, preferentemente menos de 0,005 g/l de iones metálicos distintos de potasio, sodio, calcio y zinc. Normalmente, la solución acuosa está libre de iones metálicos distintos de zinc, calcio, sodio y potasio.

40 La solución acuosa que comprende un aminoácido comprende normalmente pocos iones metálicos distintos de zinc, normalmente menos de 0,1 g/l, particularmente menos de 0,05 g/l, por ejemplo, menos de 0,01 g/l, preferentemente menos de 0,005 g/l de iones metálicos distintos de zinc. Normalmente, la solución acuosa está libre de iones metálicos diferentes del zinc. En particular, la solución acuosa que comprende un aminoácido comprende generalmente pocos iones de cobalto y/o níquel, normalmente menos de 0,1 g/l, principalmente menos de 0,05 g/l,
45 por ejemplo, menos de 0,01 g/l de iones de cobalto y/o níquel. Preferentemente, la solución acuosa está libre de iones cobalto y/o libre de iones de níquel y/o libre de iones de cobre y/o libre de iones de cromo. La solución acuosa está libre de compuestos que comprenden un metal del grupo IIIB (Sc, Y, La, Ac) o del grupo IVB (Ti, Zr, Hf, Rf). Preferentemente, está libre de iones metálicos (exceptuando las impurezas metálicas inevitables, que podrían provenir, por ejemplo, de la contaminación, por el sustrato, del baño de solución acuosa).

50 **[0056]** En general, la ausencia de iones metálicos en la solución acuosa permite evitar alterar la acción del principio activo que es el aminoácido o la mezcla de aminoácidos.

[0057] Además, la solución acuosa que comprende un aminoácido comprende generalmente menos de 0,1
55 g/l, especialmente menos de 0,05 g/l, por ejemplo, menos de 0,01 g/l de compuestos que comprenden cromo VI, o más generalmente cromo. Generalmente, está libre de compuestos que comprenden cromo VI, o más generalmente cromo.

[0058] Además, la solución acuosa está generalmente libre de agentes oxidantes.

60 **[0059]** Además, la solución acuosa está generalmente libre de resina, en particular de resina orgánica. Una resina es un polímero (natural, artificial o sintético) que es una materia prima utilizada en la fabricación, por ejemplo, de plásticos, textiles, pinturas (líquidas o en polvo), adhesivos, barnices, espumas de polímeros. Puede ser termoplástica o termoestable. De forma más general, la solución acuosa está generalmente libre de polímeros.

65

[0060] La ausencia de resina permite obtener una delgada capa de tratamiento y por lo tanto facilita su eliminación durante el desengrasado previo a la fosfatación y la pintura. Una resina tiene, en estas condiciones, tendencia a dejar residuos que alteran la fosfatación.

5 **[0061]** El pH de la solución acuosa aplicada generalmente comprende de un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 3] a un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido + 3], especialmente de un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 2] a un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido + 2], preferentemente de un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 1] a un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido + 1]. Por ejemplo, cuando el aminoácido es prolina cuyo punto isoeléctrico es 6,3, el pH de la solución acuosa es generalmente de 3,3 a 9,3, especialmente de 4,3 a 8,3, preferentemente de 5,3 a 7,3.

[0062] El pH de la solución acuosa aplicada generalmente comprende de un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 3] a un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido + 1], preferentemente de un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 3] a un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 1], especialmente de un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 2,5] a un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 1,5], normalmente un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 2]. Por ejemplo, cuando el aminoácido es prolina cuyo punto isoeléctrico es 6,3, el pH de la solución acuosa es preferentemente de 3,3 a 5,3, especialmente de 3,8 a 4,8, normalmente del orden de 4,0, como 4,3. Dicho pH permite en efecto favorecer el enlace entre el aminoácido y el revestimiento metálico 7. En particular, un proceso llevado a cabo con una solución que tiene dicho pH permite obtener una chapa que conserva sus propiedades mejoradas de resistencia a la corrosión, incluso al someterse a un tratamiento de lavado/reengrasado. Generalmente, una vez que la chapa haya sido preparada de acuerdo con la invención, puede ser cortada según su formato antes de ser moldeada, normalmente por estampación. Para eliminar las impurezas que se depositan sobre la chapa como resultado de este corte, se puede aplicar un tratamiento de lavado/reengrasado. Este consiste en aplicar sobre las superficies de la chapa un aceite de baja viscosidad, luego cepillar y posteriormente aplicar un aceite de mayor viscosidad. Sin querer estar vinculados a una teoría en particular, se supone que una solución con dicho pH permite obtener el aminoácido en forma protonada (NH_3^+), lo que favorece el enlace entre el aminoácido y el revestimiento metálico 7 y, por lo tanto, el mantenimiento del aminoácido en la superficie a pesar del tratamiento de lavado/reengrasado. A diferentes pH y en especial más altos que el [punto isoeléctrico del aminoácido - 1], la amina del aminoácido está poco o no protonada: los enlaces entre el aminoácido y el revestimiento metálico 7 serían menos fuertes y sería más probable que el aminoácido se disolviera en el aceite utilizado durante el tratamiento de lavado/reengrasado, lo que conlleva a su eliminación al menos parcial, y por lo tanto a propiedades de resistencia a la corrosión menos favorables.

[0063] El experto en la materia sabe cómo adaptar el pH de la solución acuosa, agregando una base si se desea aumentar el pH, o un ácido, como el ácido fosfórico, si desea reducirlo. De acuerdo con esta solicitud, una base o un ácido se encuentran indistintamente en forma neutra y/o salina. Generalmente, la proporción de ácido es menor a 10 g/l, especialmente 1 g/l en la solución. Preferentemente, el ácido fosfórico se añade conjuntamente en forma neutra y en forma salina (por ejemplo, sodio, calcio o potasio) por ejemplo en una mezcla $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$. El ácido fosfórico ofrece la ventaja de dosificar la cantidad de solución acuosa (y, por lo tanto, aminoácido) depositado en la superficie gracias al fósforo y/o al sodio, por ejemplo, mediante espectrometría de fluorescencia X (SFX).

[0064] En una realización, la solución acuosa consiste en una mezcla de agua, aminoácido en forma neutra o salina o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina independientemente, y opcionalmente en una base o una mezcla de bases, o de un ácido o de una mezcla de ácidos. La base o el ácido se utilizan para ajustar el pH de la solución acuosa. El aminoácido confiere la propiedad de mejorar la resistencia a la corrosión. La base o el ácido pueden aumentar este efecto. No se requiere la adición de otros compuestos.

[0065] En el procedimiento descrito en la invención, la solución acuosa que comprende un aminoácido se puede aplicar a una temperatura de entre 20 y 70 °C. La duración de la aplicación de la solución acuosa puede estar entre 0,5 s y 40 s, preferentemente entre 2 s y 20 s.

[0066] La solución acuosa que comprende un aminoácido se puede aplicar por inmersión, pulverización o cualquier otro sistema.

55 **[0067]** La aplicación de la solución acuosa sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 puede realizarse por cualquier medio, por ejemplo, por inmersión, por pulverización (“*spray*” en inglés) o por recubrimiento con rodillo (“*roll coat*” en inglés). Se prefiere esta última técnica porque facilita el control de la cantidad de solución acuosa aplicada asegurando una distribución homogénea de la solución acuosa sobre la superficie. Generalmente, el espesor de la película húmeda constituida por la solución acuosa aplicada sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 es de 0,2 a 5 μm , normalmente entre 1 y 3 μm .

[0068] Por “aplicación sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 de una solución acuosa que comprende un aminoácido” se entiende que la solución acuosa que comprende un aminoácido se pone en contacto con la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7. Por lo tanto, se entiende que la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 no está cubierta por una capa intermedia (una película, revestimiento o solución) que

impida el contacto con la solución acuosa que comprende un aminoácido con la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7.

[0069] Normalmente, el procedimiento comprende, después de la etapa de aplicación sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 de una solución acuosa que comprende un aminoácido, una etapa de secado, que permite obtener en la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 una capa que comprende (o que consiste en) un aminoácido (en forma neutra o salina) o una mezcla de aminoácidos (en forma neutra o salina independientemente). Esta puede realizarse sometiendo la chapa 1 a una temperatura de entre 70 y 120 °C, por ejemplo, entre 80 y 100 °C, generalmente durante de 1 a 30 segundos, especialmente de 1 a 10 segundos, por ejemplo 2 s. En particular, un procedimiento implementado con dicha etapa de secado permite obtener una chapa que conserva sus propiedades mejoradas de resistencia a la corrosión, incluso cuando se somete a un tratamiento de lavado/reengrasado.

[0070] El revestimiento metálico 7 de la chapa obtenida 1 se reviste normalmente con una capa que comprende de 0,1 a 200 mg/m², especialmente de 25 a 150 mg/m², particularmente de 50 a 100 mg/m², por ejemplo, de 60 a 70 mg/m² de aminoácido (en forma neutra o salina) o una mezcla de aminoácidos (en forma neutra o salina independientemente). La cantidad de aminoácido depositado sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 se puede determinar dosificando la cantidad de aminoácido depositado (por ejemplo, por infrarrojos), o dosificando la cantidad de aminoácido restante en la solución acuosa (por ejemplo, mediante dosificación acidobásica y/o por conductometría), ya que se conoce la concentración inicial de aminoácidos de la solución acuosa. Además, cuando el aminoácido o uno de los aminoácidos es cisteína, la cantidad de cisteína depositada sobre la superficie se puede determinar mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (SFX).

[0071] Generalmente, la capa que comprende un aminoácido (en forma neutra o salina) o una mezcla de aminoácidos (en forma neutra o salina independientemente) que adquiere el revestimiento metálico 7 de la chapa 1 obtenida comprende de 75 a 100 % en peso, normalmente de 90 a 100 % en peso de aminoácido (en forma neutra o salina) o de mezcla de aminoácidos (en forma neutra o salina independientemente).

[0072] El procedimiento puede comprender (o estar libre de) otra(s) etapa(s) de tratamiento de superficie además de la que consiste en aplicar una solución acuosa que comprende un aminoácido (por ejemplo, un tratamiento de superficie por oxidación alcalina y/o tratamiento de conversión química). Cuando esta(s) etapa(s) de tratamiento(s) de superficie conlleva(n) a la formación de una capa sobre el revestimiento metálico 7, esta(s) otra(s) etapa(s) del tratamiento de superficie es (son) realizada(s) simultáneamente o después de la etapa de aplicación de una solución acuosa que comprende un aminoácido sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7, de modo que no haya una capa intermedia entre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 y la solución acuosa que comprende un aminoácido. Estas posibles etapas de tratamiento de superficie mencionadas pueden comprender otras subetapas de enjuague, secado, etc.

[0073] Después de haber aplicado la solución acuosa que comprende un aminoácido, generalmente se aplica una película de grasa o aceite sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 revestido con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos para protegerlo contra la corrosión.

[0074] De manera opcional, la lámina puede enrollarse antes de ser almacenada. Normalmente, antes de moldear la pieza, se corta la lámina. Nuevamente puede aplicarse una película de grasa o aceite sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 revestido con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos antes de moldearla.

[0075] Preferentemente, el proceso está exento de la etapa de desengrasado (se realiza normalmente aplicando una solución acuosa básica de pH generalmente mayor que 9 sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7) antes de moldearla. De hecho, el tratamiento con una solución acuosa básica sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 revestido con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos podría producir la eliminación parcial o total del (de los) aminoácido(s) que se ha(n) depositado sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7, algo que se trata de evitar.

[0076] La chapa puede luego ser moldeada mediante cualquier procedimiento adaptado a la estructura y a la forma de las piezas que se fabricarán, preferentemente por estampación como, por ejemplo, estampación en frío. De este modo, la chapa 1 moldeada corresponde a una pieza, por ejemplo, una pieza de automóvil.

[0077] Una vez que la chapa 1 ha sido moldeada, el procedimiento puede incluir (o estar exento de):

- una etapa de desengrasado, normalmente realizada mediante la aplicación de una solución acuosa básica sobre la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7, y/u
- otra(s) etapa(s) de tratamiento de superficie, por ejemplo, una etapa de fosfatación, y/u
- una etapa de cataforesis.

65

[0078] La publicación también se refiere a la chapa 1 que puede obtenerse mediante el procedimiento. Dicha chapa comprende al menos una parte de al menos una superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 revestida con una capa que comprende de 0,1 a 200 mg/m², especialmente de 25 a 150 mg/m², particularmente de 50 a 100 mg/m², por ejemplo, de 60 a 70 mg/m² de aminoácido en forma neutra o salina.

5

[0079] La publicación también se refiere al uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de entre alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina, la solución acuosa está libre de compuestos que comprenden un metal del grupo IIIB o del grupo IVB, para mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie exterior 15 de un revestimiento metálico 7 que reviste al menos una de las caras 5 de un sustrato de acero 3, donde el revestimiento metálico 7 comprende al menos un 40 % en peso de zinc.

10

[0080] Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la solución acuosa, las condiciones de aplicación de la solución acuosa y el revestimiento metálico 7 son, por supuesto, aplicables.

15

[0081] La publicación también se refiere a un procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie exterior 15 de un revestimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 de un sustrato de acero 3, que comprende al menos las etapas de:

20

- suministrar un sustrato de acero 3 que tiene dos caras 5, donde al menos una está revestida con un revestimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc,
- aplicar en la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de entre alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina y la solución está libre de compuestos acuosos que comprenden un metal del grupo IIIB o del grupo IVB.

25

[0082] Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la solución acuosa, las condiciones de aplicación de la solución acuosa, el revestimiento metálico 7 y cualquier etapa adicional en el procedimiento también pueden ser aplicables.

30

[0083] La publicación también se refiere al uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de entre prolina, treonina y una mezcla de las mismas, donde la prolina y la treonina se encuentran independientemente en forma neutra o salina y la solución acuosa está libre de compuestos que comprenden un metal del Grupo IIIB o Grupo IVB, para:

35

- mejorar la compatibilidad, con un adhesivo 13, de al menos una parte de una superficie exterior 15 de un revestimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 de un sustrato de acero 3,
- mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7, que reviste al menos una cara 5 del sustrato de acero 3, y
- mejorar las propiedades tribológicas de la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 del sustrato de acero 3,

40

donde el revestimiento metálico 7 comprende al menos un 40 % en peso de zinc.

45

[0084] Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la solución acuosa, las condiciones de aplicación de la solución acuosa y el revestimiento metálico 7 también pueden ser aplicables. La publicación también se refiere a un procedimiento para:

50

- mejorar la compatibilidad, con un adhesivo 13 de al menos parte de una superficie exterior 15 de un revestimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 de un sustrato de acero 3,
- mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 del sustrato de acero 3, y
- mejorar las propiedades tribológicas de la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 del sustrato de acero 3,

55

comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas de:

- suministrar un sustrato de acero 3 que tiene dos caras 5, donde al menos una está revestida con un revestimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc,
- aplicar en la superficie exterior 15 del revestimiento metálico 7 una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de entre prolina, treonina y una mezcla de las mismas, donde la prolina y la treonina se encuentran independientemente en forma neutra o salina y la solución acuosa está libre de compuestos que comprenden un metal del grupo IIIB o del grupo IVB.

60

65

[0085] Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la solución acuosa, las condiciones de aplicación de la solución acuosa, el revestimiento metálico 7 y cualquier otra etapa adicional en el procedimiento también son aplicables.

5 Ejemplo 1: Pruebas de resistencia a la corrosión.

[0086] Para ilustrar la invención, se llevaron a cabo pruebas de resistencia a la corrosión según las normas ISO 6270-2 de 2005 y/o VDA 230-213 de 2008 sobre chapas de acero 1 revestidas con un revestimiento metálico 7 que comprende aproximadamente un 99 % de zinc (chapa de acero GI) o muestras de chapa de acero electrocincada 1 que comprenden 100 % de zinc (chapa de acero EG), a las que se aplicó:

10 - una solución acuosa de aminoácido como se ha definido anteriormente cuyo pH posiblemente se ajustó de manera opcional mediante la adición de H_3PO_4 y luego

- aceite Fuchs® 3802-39S en una cantidad de 3 g/m^2 ,

15 - siendo luego estampadas.

[0087] Al parecer, las chapas 1 obtenidas mediante un procedimiento según la invención tienen una mejor resistencia a la corrosión. Las demás propiedades de las chapas 1 obtenidas mediante el procedimiento según la invención (propiedades mecánicas, compatibilidad con la(s) etapa(s) posterior(es) de cataforesis y/o fosfatación y/o pintura) no fueron alteradas.

20

Ejemplo 2: Pruebas para medir el coeficiente de fricción (μ) en función de la presión de contacto (MPa) y pruebas de tracción para los aminoácidos prolina y treonina

2.1. Pruebas de tracción

25

[0088] Se realizaron pruebas de tracción y se describen a modo de ejemplos no limitativos.

[0089] Se utilizaron muestras de chapas de acero 1 revestidas con un revestimiento metálico 7 que comprende aproximadamente un 99 % de zinc (chapa de acero GI) o muestras de chapa de acero electrocincada 1 que comprende el 100 % de zinc (chapa de acero EG).

30

[0090] Cada probeta 27 se preparó de la siguiente manera. Se cortaron las lengüetas 29 de la chapa 1 que se evaluará. Estas lengüetas 29 tenían unas dimensiones de $25 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm}$.

[0091] Las lengüetas 29 se sumergieron durante un tiempo de inmersión de 20 s a una temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ en una solución acuosa de prolina o treonina cuyo pH se había ajustado agregando H_3PO_4 con la excepción de la chapa de referencia (Ref) que no fue sometida a ningún tratamiento con aminoácidos.

35

[0092] Se aplicó aceite de Fuchs® 3802-39S a las lengüetas 29 en una cantidad de 3 g/m^2 .

40

[0093] Se pegaron dos lengüetas 29 con un sello adhesivo 31 BM1496V, BM1440G o BM1044, que son pegamentos llamados "crash" a base de epoxi y comercializados por Dow® Automotive. Estos adhesivos fueron seleccionados porque son adhesivos que tradicionalmente han provocado rupturas adhesivas antes del envejecimiento y/o después del envejecimiento del adhesivo.

45

[0094] La probeta 27 formada de este modo se elevó luego a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos, lo que permite cocer el pegamento.

[0095] Se realizaron pruebas de envejecimiento con las probetas 27, cuyas lengüetas 29 estaban pegadas con el pegamento BM1044. El envejecimiento natural del adhesivo se simuló mediante el envejecimiento en cataplasma húmeda a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante de 7 o 14 días.

50

[0096] El ensayo de tracción se realizó luego a una temperatura ambiente de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ imponiéndose una velocidad de tracción de 10 mm/min en una lengüeta 29, paralela a la misma, mientras que la otra lengüeta 29 de la probeta 27 fue fijada. El ensayo continuó hasta la ruptura de la probeta 27.

55

[0097] Al final del ensayo, se observó la fuerza de tracción máxima y se evaluó visualmente la propiedad de ruptura (ruptura cohesiva, si la ruptura se produce en el espesor del adhesivo - ruptura adhesiva, si la ruptura se produce en una de las interfaces entre la chapa y el adhesivo - ruptura cohesiva superficial, si la ruptura se produce en el adhesivo próximo a una interfaz entre las lengüetas y la chapa) (sabiendo que en la industria automovilística, se intenta evitar las rupturas adhesivas que resultan en una mala compatibilidad del adhesivo con la chapa).

60

[0098] En la tabla 1 se agrupan los resultados de la chapa GI.

65 **[0099]** En la tabla 2 se agrupan los resultados de la chapa electrocincada (EG). RCS significa ruptura

cohesiva superficial.

[0100] Como se ilustra en las tablas 1 y 2 a continuación, las chapas 1 que han sido tratadas con una solución acuosa que comprende prolina o treonina favorecen la aparición de rupturas cohesivas superficiales, a diferencia de las chapas de referencia en las que se han observado más rupturas adhesivas.

[0101] En particular, en las chapas GI (tabla 1):

- con el adhesivo BM1496V, los perfiles de ruptura observados en los ensayos con prolina o treonina son solo rupturas cohesivas superficiales a diferencia de la referencia no tratada (Ref 1) donde se observa un 30 % de ruptura adhesiva.
- con el adhesivo BM1440G, los perfiles de ruptura observados en los ensayos con prolina o treonina también están formados únicamente por rupturas cohesivas superficiales, a diferencia de la referencia no tratada (Ref 2) donde se observa un 20 % de ruptura adhesiva,
- 15 - con el adhesivo BM1044 se observa que la adherencia del adhesivo sobre las chapas con prolina o treonina (ensayos 7A a 7C) envejecen mejor que en la referencia, después de 7 y 14 días de cataplasma húmeda.

[0102] En particular, en las chapas electrocincadas (tabla 2), con el adhesivo BM1496V, los perfiles de ruptura observados en los ensayos 8A a 9B con prolina o treonina consisten principalmente en rupturas cohesivas superficiales a diferencia de la referencia no tratada (Ref 6) donde se observa un 40 % de ruptura adhesiva.

Tabla 1: Fuerzas de tracción máxima y propiedades de la ruptura de las probetas a base de chapas GI probadas.

N.º Ensayo	Adhesivo	Amino ácido	Concentración g/l	pH	Envejecimiento (días)	Fuerza máx. MPa	Perfiles de ruptura (RCS)
2A	BM1496V	L-prolina	20	4	NA	17,8	100%
2B			50			16,8	100%
2C			100			15,1	100%
2D			150			14,4	100%
4A		L-treonina	20	4	NA	16,8	100%
4B			50			15,9	100%
4C			80			15	100%
4D			100			14,8	100%
Ref 1	NA	NA	NA	NA	17,9	70%	
6	BM1440G	L-prolina	50	natural	NA	14,5	100%
Ref 2		NA	NA	NA	NA	14,9	80%
7A	BM1044	L-prolina	50	natural	NA	10,6	100%
7B					7	11,5	100%
7C					14	11,3	90%
Ref 3		NA	NA	NA	NA	11,8	100%
Ref 4					7	12	80%
Ref 5					14	11,5	60%

Tabla 2: Fuerzas de tracción máxima y propiedades de la ruptura de las probetas a base de chapas electrocincadas probadas

N.º Ensayo	Adhesivo	Amino ácido	Concentración (g/l)	pH	Envejecimiento (días)	Fuerza máx. (MPa)	Perfiles de ruptura (RCS)
9A	BM1496V	L-prolina	20	natural	NA	12,2	95%
9B			50			10	100%
Ref 6		NA	NA	NA	NA	14,6	60%

5 2.2 Pruebas de medición del coeficiente de fricción (μ) en función de la presión de contacto (MPa)

[0103] Se realizaron pruebas para medir el coeficiente de fricción (μ) en función de la presión de contacto (MPa) y se describen a modo de ejemplos no limitativos.

10 **[0104]** Se utilizaron muestras de chapas de acero 1 revestidas con un revestimiento metálico 7 que comprende aproximadamente un 99 % de zinc (chapa de acero GI, calidad DX56D, espesor 0,7 mm), muestras de chapa de acero electrocincada 1 cuyo revestimiento comprende 100 % de zinc (chapa de acero EG, calidad DC06, espesor 0,8 mm), muestras de chapa de acero Fortiform® electrocincada 1 cuyo revestimiento comprende 100 % de zinc (7,5 μ m en ambas caras) o bien muestras de chapa de acero 1 revestidas mediante depósito de chorro de vapor sónico (Zn JVD) cuyo revestimiento comprendía el 100 % de zinc (7,5 μ m en ambas caras).

15 **[0105]** De estas chapas de acero se cortaron muestras cuyas dimensiones eran de 450 mm x 35 mm x espesor (0,7 mm para GI y 0,8 mm para EG). Las muestras se sumergieron durante un tiempo de inmersión de 20 s a una temperatura de 50 °C en una solución acuosa de prolina o treonina cuyo pH fue opcionalmente ajustado por adición de H₃PO₄. Se aplicó aceite de Fuchs® 3802-39S (en una cantidad de 3 g/m²), Fuchs® 4107S (de rechazo) o QUAKER 6130 (de rechazo) sobre una cara de las muestras.

20 **[0106]** Luego se midió el coeficiente de fricción (μ) en función de la presión de contacto (MPa) variando la presión de contacto de 0 a 80 MPa:

- 25
- sobre la muestra de la chapa tratada con la solución acuosa de prolina o treonina preparada de este modo y
 - sobre una muestra de chapa revestida no tratada con aminoácidos (control).

30 **[0107]** Se realizaron varias fases de prueba (fases A, B y C en la tabla 3 a continuación).

[0108] Como se ilustra en la tabla 3 a continuación, se ha observado que la aplicación de una solución acuosa de prolina o treonina permite:

- 35
- reducir el coeficiente de fricción con respecto a una chapa revestida sin tratar con dicha solución (control) y/o
 - evitar una fricción repentina o vibración ("*stick slip*" en inglés), mientras que, a ciertas presiones, se observan vibraciones en el caso de una chapa revestida no tratada con dicha solución (control),
 - conservar las propiedades tribológicas mejoradas, aunque la chapa revestida tratada haya sido tratada mediante lavado/reengrasado.

Tabla 3: Propiedades tribológicas (observación de vibración y coeficiente de fricción (μ) en función de la presión ejercida) para las muestras de chapas analizadas.

Chapa	Aceite		Solución acuosa aplicada			Presión (MPa) a la que se observa una vibración	Coeficiente de fricción (μ)				
			Aminoácido (natural)	Concentración de aminoácido (g/l)	pH de la solución acuosa		a 40 MPa	a 60 MPa	a 80 MPa		
GI	Fuchs® 3802- 39S	A	Ningún (control)	NA	NA	21	0,180	0,190	0,200		
			Prolina	50	6,3	NA	0,145	0,160	0,150		
				100	6,3	NA	0,120	0,120	0,105		
				150	6,3	NA	0,110	0,105	0,105		
			Treonina	20	5,6	NA	0,130	0,155	0,140		
				50	5,6	NA	0,110	0,110	0,100		
				80	5,6	NA	0,110	0,100	0,090		
			100	5,6	NA	0,115	0,110	0,100			
GI		C	Ningún (control)	NA	NA	18	0,18	0,19	0,17		
			Prolina	80	4,0*	NA	0,13	0,13	0,12		
			Prolina**	80	4,0*	NA	0,14	0,14	0,13		
EG DC06		Quaker		Ningún (control)	NA	NA	43	0,170	0,200	0,190	
				Prolina	50	Natural	NA	0,120	0,120	0,120	
	Treonina			20	natural	NA	0,125	0,125	0,110		
EG DC06	Quaker			Ningún (control)	NA	NA	18	0,19	0,16	0,14	
				Prolina	70	natural	NA	0,15	0,12	0,11	
Fortiform					Ningún (control)	NA	NA	NA	0,18	0,15	0,13
					Prolina	70	natural	NA	0,13	0,12	0,11
Zn JVD	Fuchs® 4107S		A	Ningún (control)	NA	NA	NA	0,25	0,22	0,18	
				Prolina	10	natural	NA	0,24	0,20	0,17	
		Prolina		20	natural	NA	0,20	0,17	0,14		
		B	Ningún (control)	NA	NA	NA	0,27	0,23	0,20		
			Prolina	10	natural	NA	0,24	0,20	0,17		
			Prolina	20	natural	NA	0,20	0,17	0,14		
			Prolina	70	natural	NA	0,14	0,12	0,10		
		Quaker	A	Ningún (control)	NA	NA	NA	0,26	0,23	0,20	
	Prolina			10	natural	NA	0,25	0,20	0,18		
	Prolina			20	natural	NA	0,20	0,17	0,15		
	Ningún (control)			NA	NA	NA	0,26	0,23	0,20		
	B	Prolina	10	natural	NA	0,25	0,20	0,18			
Prolina		20	natural	NA	0,20	0,17	0,15				
Prolina		70	natural	NA	0,14	0,12	0,10				

EG: sustrato electrocincado

*: pH ajustado por adición de H_3PO_4

** : prueba después de recibir un tratamiento de lavado/reengrasado

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una chapa (1) que comprende al menos las etapas de:
 - 5 - suministrar un sustrato de acero (3) donde al menos una cara (5) está revestida con un revestimiento metálico (7) que comprende al menos un 40 % en peso de zinc,
 - aplicación sobre la superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7) de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de entre alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina,
 - 10 donde la solución acuosa está libre de compuestos que comprenden un metal del grupo IIIB o del grupo IVB y el porcentaje de masa en extracto seco del aminoácido en forma neutra o salina o de la mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina en la solución acuosa es mayor o igual a un 75 %, preferentemente mayor o igual a un 90 %.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende una etapa previa de preparación del sustrato de acero (3) donde al menos una cara (5) está revestida con un revestimiento metálico (7) seleccionado de entre galvanizado en caliente, depósito por chorro de vapor sónico y electrocincado del sustrato de acero (3).
 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el revestimiento metálico (7) se
 - 20 selecciona de entre un revestimiento de zinc GI, un revestimiento de zinc GA, una aleación de zinc y aluminio, una aleación de zinc y magnesio y una aleación de zinc, magnesio y aluminio, preferentemente el revestimiento metálico (7) es una aleación de zinc y magnesio que comprende entre el 0,1 y el 10 % en peso de Mg y, opcionalmente, entre el 0,1 y el 20 % en peso de Al, siendo el resto del revestimiento metálico Zn, las impurezas inevitables y
 - 25 o Bi.
 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde el aminoácido se selecciona de entre alanina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos,
 - 30 donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina, preferentemente el aminoácido se selecciona de entre la prolina en forma neutra o salina, la cisteína en forma neutra o salina y una mezcla de las mismas, preferentemente la prolina en forma neutra o salina.
 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 4, donde el sustrato de acero (3) del
 - 35 que al menos una cara (5) está revestida con un revestimiento metálico (7) se ha preparado mediante electrocincado y el aminoácido se selecciona de entre ácido aspártico, cisteína, metionina, prolina y treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina.
 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el sustrato de acero (3) del que al
 - 40 menos una cara (5) está revestida con un revestimiento metálico (7) se ha preparado mediante galvanización por inmersión en caliente y el aminoácido se selecciona de entre alanina, arginina, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina.
 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el aminoácido es treonina en
 - 45 forma neutra o salina o una mezcla de prolina y treonina, donde la prolina y la treonina se encuentran en forma neutra o salina.
 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución acuosa
 - 50 comprende de 1 a 200 g/l de aminoácido en forma neutra o salina o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina, o de 10 a 1750 mmol/l de aminoácido en forma neutra o salina o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina.
 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde la solución acuosa tiene un pH
 - 55 comprendido entre un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 3] y un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido + 1], preferentemente entre un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 3] y un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 1].
 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde la solución acuosa se aplica a una
 - temperatura comprendida entre 20 y 70 °C y/o donde la solución se aplica durante un periodo comprendido entre 0,5 s y 40 s sobre la superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7).
 - 60 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, donde la solución se aplica mediante recubrimiento con rodillo.
 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa de
 - 65 aplicación sobre la superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7) de una solución acuosa que comprende un aminoácido, una etapa de secado, preferentemente realizada sometiendo la chapa (1) a una temperatura

comprendida entre 70 y 120 °C durante de 1 a 30 segundos.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa de aplicación sobre la superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7) de una solución acuosa que comprende un aminoácido y la etapa opcional de secado, una etapa de aplicación de una película de grasa o aceite sobre la superficie exterior (15) del revestimiento (7) revestido de una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa de aplicación sobre la superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7) de una solución acuosa que comprende un aminoácido, la etapa opcional de secado y la etapa opcional de aplicación de una película de grasa o aceite, una etapa de moldeo de la chapa (1), preferentemente realizada por estampación.
15. Chapa (1) capaz de obtenerse mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Chapa (1) según la reivindicación anterior, de la cual al menos una parte de al menos una superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7) está revestida con una capa que comprende de 0,1 a 200 mg/m² de aminoácido en forma neutra o salina o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina.
17. Chapa (1) según la reivindicación 15 o 16, de la cual al menos una parte de al menos una superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7) está revestida con una capa que comprende del 75 al 100 % en peso de aminoácido en forma neutra o salina o de mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina.
18. El uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de entre alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, lisina, metionina, prolina, serina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido se encuentra en forma neutra o salina, donde la solución acuosa está libre de compuestos que comprenden un metal del grupo IIIB o del grupo IVB, y el porcentaje de masa en extracto seco del aminoácido en forma neutra o salina o de la mezcla de aminoácidos en forma neutra o salina en la solución acuosa es mayor o igual a un 75 %, para mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie exterior (15) de un revestimiento metálico (7) que reviste al menos una cara (5) de un sustrato de acero (3), donde el revestimiento metálico (7) comprende al menos un 40 % en peso de zinc.
19. El uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de entre prolina, treonina y una mezcla de las mismas, donde la prolina y la treonina se encuentran independientemente en forma neutra o salina, donde la solución acuosa está libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB, para:
- mejorar la compatibilidad, con un adhesivo 13, de al menos una parte de una superficie exterior (15) de un revestimiento metálico (7) que reviste al menos una cara (5) de un sustrato de acero (3),
 - mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7) que reviste al menos una cara (5) del sustrato de acero (3), y
 - mejorar las propiedades tribológicas de la superficie exterior (15) del revestimiento metálico (7) que reviste al menos una cara (5) del sustrato de acero (3),
- donde el revestimiento metálico (7) comprende al menos un 40 % en peso de zinc.

