

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 910**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)
C23C 22/53 (2006.01)
C23C 22/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2016 PCT/IB2016/050504**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120854**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2016 E 16704479 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3250725**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una chapa recubierta que comprende la aplicación de una solución acuosa que comprende un aminoácido y el uso asociado para mejorar las propiedades tribológicas**

30 Prioridad:
30.01.2015 WO PCT/IB2015/050725

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2020

73 Titular/es:
**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**RACHIELE, LYDIA;
DERULE, HERVÉ y
THAI, DELPHINE**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 762 910 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 para la preparación de una chapa recubierta que comprende la aplicación de una solución acuosa que comprende un aminoácido y el uso asociado para mejorar las propiedades tribológicas

5

[0001] La presente invención se refiere a una chapa que comprende un sustrato de acero que comprende dos caras, al menos una de las cuales está recubierta por un recubrimiento metálico que comprende al menos un 40 % en peso de zinc, a su procedimiento de preparación y al uso de un aminoácido para mejorar las propiedades tribológicas de chapas recubiertas a base de zinc.

10

[0002] Estas chapas de acero recubiertas están destinadas, por ejemplo, al sector de la automoción. Los revestimientos metálicos que comprenden principalmente zinc se utilizan tradicionalmente por su buena protección contra la corrosión.

15 **[0003]** Antes de su uso, las chapas recubiertas de acero se someten generalmente a diversos tratamientos superficiales.

[0004] La solicitud US 2010/0261024 describe la aplicación de una solución acuosa de glicina o ácido glutámico de forma neutra o sal en una chapa de acero recubierta con un recubrimiento a base de zinc para mejorar la resistencia a la corrosión de la chapa.

20

[0005] La solicitud WO 2008/076684 describe la aplicación en una chapa de acero recubierta de zinc, en una chapa de acero electrogalvanizada o en una chapa de acero galvanizada de una composición de pretratamiento que consiste en una solución acuosa que comprende un metal de 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 formadora de película y un compuesto a base de itrio. Este tratamiento con un compuesto a base de cobre se describe como una mejora de la resistencia a la corrosión de la chapa.

25

[0006] La solicitud EP 2458031 describe la aplicación en una chapa de acero galvanizado GI, o una aleación galvanizada GA, de una solución de tratamiento de conversión que comprende un compuesto (A) elegido entre compuestos de titanio o circonio solubles en agua y un compuesto orgánico (B) que puede ser especialmente glicina, alanina, asparagina, ácido glutámico o ácido aspártico en forma neutra o sal. Según esta solicitud, el compuesto (A) forma sobre la chapa una película de conversión que mejora la compatibilidad de la chapa con los recubrimientos aplicados posteriormente, tales como pinturas cataforéticas, y su resistencia a la corrosión. El compuesto (B) se describe como compuesto estabilizador (A).

30

35

[0007] La solicitud WO 00/15878 describe un procedimiento para preparar una chapa recubierta con una capa de metal a base de zinc que presenta buenas propiedades tribológicas muy adecuadas para la conformación, en particular por estampado mediante un tratamiento de hidroxisulfuración. Se busca el desarrollo de procedimientos alternativos que permitan obtener chapas con buenas propiedades tribológicas.

40

[0008] Por lo tanto, un objeto de la invención es proponer un procedimiento para preparar una chapa de acero recubierta con un recubrimiento metálico que comprende al menos 40 % en peso de zinc que presenta buenas propiedades tribológicas bien adaptadas a su posterior conformación, especialmente por estampado.

45

[0009] También se sabe que los procedimientos de decapado químico o electroquímico, recocido en determinadas condiciones atmosféricas, galvanización o incluso electrogalvanización generan absorción de hidrógeno por parte del acero. Este hidrógeno crea fragilidad y puede eliminarse mediante un tratamiento térmico de desgasificación, que generalmente consiste en un recocido base a una temperatura de aproximadamente 200 °C. Tal tratamiento se lleva a cabo generalmente al final del procedimiento de preparación de la chapa, típicamente después de la etapa de aplicación de una película de grasa o aceite a la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7.

50

[0010] La presente solicitud propone un procedimiento para preparar una chapa de acero recubierta con un recubrimiento metálico que comprende al menos un 40 % en peso de zinc que conserva ventajosamente buenas propiedades tribológicas después de un tratamiento térmico de desgasificación.

55

[0011] A estos efectos, la invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1.

[0012] El procedimiento puede asimismo comprender las características de las reivindicaciones 2 a 15, tomadas aisladamente o en combinación.

60

[0013] La invención también se refiere a una chapa según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, y a los usos según las reivindicaciones 19 y 20.

65

[0014] La invención se ilustrará ahora mediante ejemplos dados a modo de indicación, y no a modo de

limitación, y con referencia a la figura adjunta, que es una vista esquemática en sección que ilustra la estructura de una chapa 1 obtenida por un procedimiento según la invención.

5 **[0015]** La chapa 1 de la figura comprende un sustrato 3 de acero recubierto sobre cada una de sus dos caras 5 con un recubrimiento metálico 7. Se observará que los espesores relativos del sustrato 3 y de los recubrimientos 7 que lo recubren no se han respetado en la figura para facilitar la representación.

10 **[0016]** Los revestimientos 7 presentes en las dos caras 5 son análogos y a continuación se describirá uno solo en detalle. De manera alternativa (no se muestra), solo una de las caras 5 presenta un recubrimiento metálico 7.

15 **[0017]** El recubrimiento metálico 7 comprende más del 40 % en peso de zinc, en particular más del 50 % en peso de zinc, preferiblemente más del 70 % en peso de zinc, más preferiblemente más del 90 %, preferiblemente más del 95 %, preferiblemente más del 99 %. El complemento puede consistir en elementos metálicos Al, Mg, Si, Fe, Sb, Pb, Ti, Ca, Sr, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi, tomados solos o en combinación. La medición de la composición de un recubrimiento se lleva a cabo generalmente por disolución química del recubrimiento. El resultado dado corresponde a un contenido promedio en toda la capa.

20 **[0018]** El recubrimiento metálico 7 puede comprender varias capas sucesivas de diferentes composiciones, cada una de las cuales comprende más del 40 % en peso de zinc (o más, como se definió anteriormente). El recubrimiento metálico 7, o una de sus capas constituyentes, también puede presentar un gradiente de concentración de un elemento metálico dado. Cuando el recubrimiento metálico 7, o una de sus capas constituyentes, presenta un gradiente de concentración de zinc, la proporción promedio de zinc en el recubrimiento metálico 7, o en esta capa constituyente, es más del 40 % en peso de zinc (o más, como se definió anteriormente).

25 **[0019]** Para realizar la chapa 1, se puede proceder de la siguiente manera, por ejemplo.

30 **[0020]** El procedimiento puede comprender una etapa previa de preparación del sustrato 3 de acero que presenta dos caras 5, al menos una de las cuales está recubierta con un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos el 40 % en peso de zinc. Se utiliza un sustrato 3 de acero obtenido por ejemplo por laminado en caliente y después en frío. El recubrimiento metálico 7 que comprende más del 40 % en peso de zinc puede depositarse sobre el sustrato 3 por cualquier procedimiento de deposición conocido, en particular por electrogalvanización, deposición física de vapor ("physical vapor deposition" o PVD en inglés), deposición por chorro de vapor sónico ("Jet Vapor Deposition" o JVD) o galvanizado en caliente.

35 **[0021]** Según una primera alternativa, el sustrato 3 de acero que presenta dos caras 5, al menos una de las cuales está recubierta con un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc, se obtiene por electrogalvanización del sustrato 3 de acero. La aplicación del recubrimiento puede tener lugar en una cara (la chapa 1 comprende entonces solo un recubrimiento metálico 7), o en ambas caras (la chapa 1 comprende dos revestimientos metálicos 7).

40 **[0022]** Según una segunda alternativa, el sustrato 3 de acero que presenta dos caras 5, al menos una de las cuales está recubierta con un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc, se obtiene por galvanización en caliente del sustrato 3 de acero.

45 **[0023]** En general, el sustrato 3 está en forma de una banda que se hace pasar por un baño para depositar el recubrimiento metálico 7 por inmersión en caliente. La composición del baño varía dependiendo de si la chapa 1 deseada es una chapa de acero galvanizado GI ("galvanized steel sheet" en inglés), GA (aleación galvanizada o "galvannealed steel sheet" en inglés) o una chapa recubierta con una aleación de zinc y magnesio, una aleación de zinc y 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, Zr o Bi. Estos diferentes elementos adicionales pueden permitir, entre otros, mejorar la ductilidad o la adhesión del recubrimiento metálico 7 al sustrato 3. El experto en la materia que conoce sus efectos sobre las características del recubrimiento metálico 7 sabrá emplearlos en función del objetivo complementario buscado. El baño también puede contener elementos residuales provenientes de los lingotes de alimentación o como resultado del paso del sustrato 3 por el baño, lo que causa impurezas inevitables en el recubrimiento metálico 7.

60 **[0024]** Según una realización, el sustrato 3 de acero que presenta dos caras 5, al menos una de las cuales está recubierta con un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc, es una chapa de acero galvanizado GI. El recubrimiento metálico 7 es entonces un recubrimiento de zinc GI. Tal recubrimiento comprende más del 99 % en peso de zinc.

65 **[0025]** Según otra realización, el sustrato 3 de acero que presenta dos caras 5, al menos una de las cuales está recubierta con un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc, es una chapa de acero galvanizado GI. El recubrimiento metálico 7 es entonces un recubrimiento de zinc GA. Una chapa de acero galvanizado GA se obtiene por recocido ("annealing" en inglés) de una chapa de acero galvanizado GI. En este caso,

el procedimiento comprende, por lo tanto, una etapa de galvanizado en caliente del sustrato 3 de acero, y luego una etapa de recocido. El recocido hace que el hierro del sustrato de acero 3 se difunda en el recubrimiento metálico 7. El recubrimiento metálico 7 de una chapa GA comprende típicamente de 10 % a 15 % en peso de hierro.

5 **[0026]** En otra realización, el recubrimiento metálico 7 es una aleación de zinc y aluminio. El recubrimiento metálico 7 puede comprender, por ejemplo, 55 % en peso de aluminio, 43,5 % en peso de zinc y 1,5 % en peso de silicio, como el Aluzinc® vendido por ArcelorMittal.

10 **[0027]** En otra realización, el recubrimiento metálico 7 es una aleación de zinc y magnesio, que comprende preferiblemente más del 70 % en peso de zinc. Los recubrimientos metálicos que comprenden zinc y magnesio se denominarán generalmente aquí recubrimientos de zinc-magnesio o ZnMg. La adición de magnesio al recubrimiento metálico 7 aumenta claramente la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos, lo que puede permitir reducir su espesor o aumentar la garantía de protección contra la corrosión a lo largo del tiempo.

15 **[0028]** El recubrimiento metálico 7 puede ser especialmente una aleación de zinc, magnesio y aluminio, que comprende preferiblemente más del 70 % en peso de zinc. Los recubrimientos metálicos que comprenden zinc, magnesio y aluminio se denominarán generalmente aquí recubrimientos de zinc-aluminio-magnesio o ZnAlMg. La adición de aluminio (típicamente del orden del 0,1 % en peso) a un recubrimiento a base de zinc y magnesio permite mejorar también la resistencia a la corrosión y hace que la chapa recubierta sea más fácil de moldear. Asimismo,
20 actualmente, los revestimientos metálicos que comprenden principalmente zinc compiten con los revestimientos que comprenden zinc, magnesio y opcionalmente aluminio.

25 **[0029]** En general, el recubrimiento metálico 7 del tipo ZnMG o ZnAlMG comprende entre el 0,1 y el 10 % en peso, típicamente entre el 0,3 y el 10 % en peso, en particular entre el 0,3 y el 4 % en peso de magnesio. Por debajo del 0,1 % en peso de Mg, la chapa recubierta no es suficientemente resistente a la corrosión y por encima del 10 % en peso de Mg, el recubrimiento de ZnMg o ZnAlMG se oxida demasiado y no se puede utilizar.

30 **[0030]** A efectos de la presente solicitud, cuando un orden numérico se describe como situado entre un límite inferior y un límite superior, se da por supuesto que se incluyen dichos límites. Por ejemplo, se incluye un recubrimiento que comprende 0,1 % o 10 % en peso de magnesio cuando se utiliza la expresión "El recubrimiento metálico 7 comprende entre 0,1 y 10 % en peso de magnesio".

35 **[0031]** El recubrimiento metálico 7 del tipo ZnAlMg comprende aluminio, típicamente entre el 0,5 y el 11 % en peso, en particular entre el 0,7 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 6 % en peso de aluminio. Típicamente, la proporción másica entre el magnesio y el aluminio en el recubrimiento metálico 7 del tipo ZnAlMg es estrictamente inferior o igual a 1, preferentemente estrictamente inferior a 1 y más preferentemente estrictamente inferior a 0,9.

40 **[0032]** La impureza inevitable más común presente en el recubrimiento metálico 7 y resultante del paso del sustrato por el baño es el hierro, que puede estar presente en un contenido de hasta 3 % en peso, generalmente menor o igual a 0,4 % en peso, típicamente entre 0,1 y 0,4 % en peso con respecto al recubrimiento metálico 7.

45 **[0033]** Las impurezas inevitables de los lingotes de alimentación, para los baños de ZnAlMg, son generalmente plomo (Pb), presente en un contenido de menos del 0,01 % en peso con respecto al recubrimiento metálico 7, cadmio (Cd), presente en un contenido de menos del 0,005 % en peso con respecto al recubrimiento metálico 7 y estaño (Sn) presente en un contenido de menos del 0,001 % en peso con respecto al recubrimiento metálico 7.

50 **[0034]** Elementos adicionales seleccionados de Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi pueden estar presentes en el recubrimiento metálico 7. El contenido en peso de cada elemento adicional es generalmente inferior al 0,3 %.

[0035] El recubrimiento metálico 7 presenta generalmente un espesor inferior o igual a 25 µm y persigue, de manera clásica, proteger el sustrato 3 de acero de la corrosión.

55 **[0036]** Después del depósito del recubrimiento metálico 7, el sustrato 3, por ejemplo, se expande mediante boquillas que proyectan un gas a uno y otro lado del sustrato 3.

60 **[0037]** Seguidamente, el recubrimiento metálico 7 se deja enfriar de forma controlada para que se solidifique. El enfriamiento controlado del recubrimiento metálico 7 se proporciona a una velocidad preferentemente superior o igual a 15 °C/s o incluso superior a 20 °C/s entre el comienzo de la solidificación (es decir, cuando el recubrimiento metálico 7 cae justo por debajo de la temperatura del liquidus) y el final de la solidificación (es decir, cuando el recubrimiento metálico 7 alcanza la temperatura del solidus).

[0038] Como alternativa, el centrifugado puede adaptarse para extraer el recubrimiento metálico 7 aplicado en una cara 5, de modo que solo una de las caras 5 de la chapa 1 se revista finalmente con un recubrimiento metálico 7.

[0039] La banda así tratada puede ser sometida seguidamente a una etapa llamada de *skin-pass* que le permite endurecerse y darle una rugosidad que facilite su posterior conformación.

[0040] La superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 se somete a una etapa de tratamiento superficial para aplicarle una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado de alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glutamina, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos. Cada aminoácido puede estar en forma neutra o de sal. En el sentido de la solicitud, un aminoácido es uno de los 22 aminoácidos proteicos (isómero L) o uno de sus isómeros, especialmente sus isómeros D. El aminoácido es preferiblemente un L-aminoácido por razones de coste.

[0041] La invención se basa en el descubrimiento inesperado de que la aplicación en la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 de una solución acuosa que comprende un aminoácido de la lista definida anteriormente permite mejorar las propiedades tribológicas de la chapa obtenida, lo que facilita su posterior conformación, especialmente mediante estampación. Esta mejora no se observa independientemente del aminoácido utilizado. Por ejemplo, las propiedades tribológicas no han mejorado aplicando valina o serina a una chapa recubierta por un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos un 40 % en peso de zinc. Todavía no se ha presentado ninguna teoría para explicar por qué ciertos aminoácidos pueden mejorar las propiedades tribológicas y otros no.

[0042] La solución acuosa aplicada puede comprender un aminoácido seleccionado entre alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glutamina, glicina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0043] La solución acuosa aplicada puede comprender un aminoácido seleccionado entre alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, glutamina, glicina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0044] La solución acuosa aplicada puede comprender en particular un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0045] La solución acuosa aplicada puede comprender un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0046] La solución acuosa aplicada puede comprender típicamente un aminoácido seleccionado entre alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glicina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0047] La solución acuosa aplicada puede comprender típicamente un aminoácido seleccionado de alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, glicina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0048] Preferiblemente, en la primera alternativa en la que la chapa 1 es una chapa de acero electrogalvanizada, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se selecciona entre ácido aspártico, cisteína, metionina, prolina y treonina, y una mezcla de estos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal, en particular entre cisteína, metionina, prolina y treonina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal, por ejemplo entre metionina, prolina y treonina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0049] Preferiblemente, en la segunda alternativa en la que la chapa 1 es una chapa obtenida por galvanización en caliente del sustrato 3 de acero, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se elige entre alanina, arginina y ácido glutámico, cisteína, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal. Típicamente, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se selecciona de alanina, ácido glutámico, cisteína, glicina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal, por ejemplo, entre alanina, ácido glutámico, glicina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0050] Preferiblemente, en la tercera alternativa en la que la chapa 1 es indiferentemente una chapa de acero galvanizado o una chapa obtenida por galvanización en caliente del sustrato 3 de acero, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se selecciona entre cisteína, metionina, prolina y treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal, por ejemplo entre metionina, prolina y treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.

[0051] El aminoácido se selecciona especialmente entre la prolina en forma neutra o sal, la cisteína en forma neutra o sal, y una mezcla de los mismos. La prolina es particularmente efectiva para mejorar las propiedades

tribológicas de la chapa 1. La cisteína permite ventajosamente analizar la cantidad de aminoácido depositado en la superficie en virtud de su función tiol, por ejemplo, por espectrometría de fluorescencia de rayos X (SFX).

[0052] Preferiblemente, el aminoácido se selecciona entre la prolina en forma neutra o sal, la treonina en forma neutra o sal, y una mezcla de los mismos. La prolina y la treonina no solo mejoran las propiedades tribológicas de la superficie de la chapa, sino que también mejoran la compatibilidad de la superficie con un adhesivo y mejoran la resistencia a la corrosión de la chapa.

[0053] La mejora en la resistencia a la corrosión se puede demostrar, por ejemplo, mediante pruebas según las normas ISO 6270-2 de 2005 y/o VDA 230-213 de 2008, y la mejora de la compatibilidad de la superficie de la chapa con un adhesivo puede demostrarse, por ejemplo, llevando a cabo pruebas de tracción en muestras de chapas ensambladas por medio de un adhesivo y posiblemente envejecidas, hasta que el ensamblaje se rompa y se mida el esfuerzo máximo de tracción y la naturaleza de la fractura.

[0054] Es particularmente sorprendente que la treonina y/o la prolina permitan mejorar estas tres propiedades al mismo tiempo. En las condiciones probadas, los otros aminoácidos no permitieron una mejora de estas tres propiedades en ningún tipo de recubrimiento metálico que comprende al menos un 40 % en peso de zinc (en el mejor de los casos, los otros aminoácidos han permitido observar una mejora de dos de estas propiedades, pero no de las tres).

[0055] La solución acuosa aplicada generalmente comprende de 1 a 200 g/l, en particular de 5 g/l a 150 g/l, típicamente de 5 g/l a 100 g/l, por ejemplo de 10 a 50 g/l de aminoácido en forma neutra o de sal o mezcla de aminoácidos en forma neutra o de sal. La mejora más importante en las propiedades tribológicas del recubrimiento metálico 7 de la chapa 1 se observó usando una solución acuosa que comprende de 5 g/l a 100 g/l, en particular de 10 a 50 g/l de aminoácido o de una mezcla de aminoácidos. Cuando el aminoácido es treonina, la mejora más importante de las propiedades tribológicas de la chapa 1 se observó usando una solución acuosa que comprende de 5 g/l a 50 g/l, en particular de 10 a 50 g/l de treonina. Cuando el aminoácido es prolina y el recubrimiento metálico (7) se obtuvo por galvanización en caliente del sustrato 3 de acero, se observó la mejora más importante en las propiedades tribológicas de la chapa 1 usando una solución acuosa que comprende de 5 g/l a 100 g/l, en particular de 10 a 50 g/l de prolina.

[0056] La solución acuosa aplicada comprende generalmente de 10 a 1750 mmol/L, en concreto de 40 mmol/L a 1300 mmol/L, típicamente de 40 mmol/L a 870 mmol/L, por ejemplo de 90 a 430 mmol/L de aminoácidos en forma neutra o de sal o mezcla de aminoácidos en forma neutra o sales. La mejora más importante en las propiedades tribológicas del recubrimiento metálico 7 de la chapa 1 se observó usando una solución acuosa que comprende de 40 mmol/L a 870 mmol/L, en particular de 90 a 430 mmol/L de aminoácido o de una mezcla de aminoácidos. Cuando el aminoácido es la treonina o una de sus sales, la mejora más significativa de las propiedades tribológicas de la chapa 1 se observó utilizando una solución acuosa que comprende de 40 mmol/L a 430 mmol/L, en particular de 90 mmol/L a 430 mmol/L de treonina o de una de sus sales. Cuando el aminoácido es la prolina o una de sus sales y el recubrimiento metálico (7) se obtuvo por galvanización en caliente del sustrato 3 de acero, se observó la mejora más importante en las propiedades tribológicas de la chapa 1 usando una solución acuosa que comprende de 40 mmol/L a 870 mmol/L, en particular de 90 mmol/L a 430 mmol/L de prolina o de una de sus sales.

[0057] Por supuesto, las proporciones en masa y moles del aminoácido (o de cada uno de los aminoácidos cuando se usa una mezcla de aminoácidos) en la solución acuosa no pueden ser mayores que las proporciones correspondientes al límite de solubilidad del aminoácido a la temperatura a la que se aplica la solución acuosa.

[0058] Generalmente, el porcentaje en masa de extracto seco del aminoácido en forma neutra o de sal o de la mezcla de aminoácidos neutros o de sales en la solución acuosa es mayor o igual al 50 %, en particular mayor o igual al 65 %, típicamente mayor o igual al 75 %, especialmente mayor o igual al 90 %, preferiblemente mayor o igual al 95 %. Asimismo, en general, el porcentaje molar de extracto seco del aminoácido en forma neutra o de sal en la solución acuosa es mayor o igual al 50 %, típicamente mayor o igual al 75 %, en particular mayor o igual al 90 %, preferiblemente mayor o igual al 95 %.

[0059] 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 inferior a 80 g/l, preferiblemente inferior a 40 g/l. Preferiblemente, la solución acuosa está libre de sulfato de zinc y sulfato de hierro.

[0060] Generalmente, la solución acuosa que comprende un aminoácido comprende menos de 10 g/l, típicamente 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. Preferiblemente, la solución acuosa está libre de iones de zinc (salvo las trazas inevitables, que podrían provenir, por ejemplo, de la contaminación, por el sustrato, del baño de la solución acuosa).

[0061] La solución acuosa que comprende un aminoácido generalmente comprende menos de 0,005 g/l de iones de hierro. La solución acuosa que comprende un aminoácido generalmente comprende pocos iones metálicos

- además del potasio, sodio, calcio y zinc, típicamente menos de 0,1 g/l, especialmente menos de 0,05 g/l, por ejemplo menos de 0,01 g/l, preferiblemente menos de 0,005 g/l de iones metálicos que no sean potasio, sodio, calcio y zinc. Típicamente, la solución acuosa está libre de iones metálicos que no sean zinc, sodio, calcio y potasio. La solución acuosa que comprende un aminoácido generalmente comprende pocos iones metálicos distintos del zinc, típicamente
- 5 menos de 0,1 g/l, en particular menos de 0,05 g/l, por ejemplo menos de 0,01 g/l, preferiblemente menos de 0,005 g/l de iones metálicos distintos del zinc. Típicamente, la solución acuosa está libre de iones metálicos distintos al zinc. En particular, la solución acuosa que comprende un aminoácido generalmente comprende pocos iones de cobalto y/o níquel, típicamente menos de 0,1 g/l, especialmente menos de 0,05 g/l, por ejemplo menos de 0,01 g/l de iones de cobalto y/o níquel. Preferiblemente, la solución acuosa está libre de iones de cobalto y/o libre de iones de níquel y/o
- 10 libre de iones de cobre y o libre de iones de cromo. La solución acuosa está libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB (Sc, Y, La, Ac) o del grupo IVB (Ti, Zr, Hf, Rf). Preferiblemente, está libre de iones metálicos (salvo las impurezas metálicas inevitables, que podrían provenir, por ejemplo, de la contaminación, por el sustrato, del baño de la solución acuosa).
- 15 **[0062]** En general, la ausencia de iones metálicos en la solución acuosa permite evitar alterar la acción del ingrediente activo que es el aminoácido o la mezcla de aminoácidos.
- [0063]** Además, la solución acuosa que comprende un aminoácido generalmente comprende menos de 0,1 g/l, en particular menos de 0,05 g/l, por ejemplo menos de 0,01 g/l de compuestos que comprenden cromo VI, o más
- 20 generalmente cromo. En general, está libre de compuestos que comprenden cromo VI, o más generalmente cromo.
- [0064]** Además, la solución acuosa generalmente está libre de agente oxidante.
- [0065]** Por otro lado, la solución acuosa generalmente está libre de resina, en particular de resina orgánica.
- 25 Una resina es un producto polimérico (natural, artificial o sintético) que es una materia prima para la fabricación de, por ejemplo, plásticos, textiles, pinturas (líquidas o en polvo), adhesivos, barnices, espumas poliméricas. Puede ser termoplástica o termoestable. Más generalmente, la solución acuosa está generalmente libre de polímero.
- [0066]** La ausencia de resina permite obtener una capa de tratamiento delgada y, por lo tanto, facilitar su
- 30 eliminación durante el desengrase antes de fosfatar y pintar. En estas condiciones, una resina tiende a dejar residuos que alteran la fosfatación.
- [0067]** El pH de la solución acuosa aplicada comprende generalmente un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido - 3] a un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido + 3], en particular un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido - 2] a un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido + 2], preferiblemente un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido - 1] a un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido + 1]. Por ejemplo, cuando el aminoácido es la prolina cuyo punto isoelectrico es 6,3, el pH de la solución acuosa es generalmente de 3,3 a 9,3, especialmente de 4,3 a 8,3, preferiblemente de 5,3 a 7,3.
- 35
- [0068]** El pH de la solución acuosa aplicada generalmente comprende un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido -3] a un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido + 1], preferiblemente de un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido - 3] a un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido - 1], en particular de un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido - 2,5] a un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido - 1,5], típicamente un pH igual al [punto isoelectrico del aminoácido - 2]. Por ejemplo, cuando el aminoácido es la prolina con un punto
- 40 isoelectrico de 6,3, el pH de la solución acuosa es preferiblemente de 3,3 a 5,3, en concreto 3,8 a 4,8, típicamente en el rango de 4,0, como 4,3. Tal pH hace posible promover la unión entre el aminoácido y el recubrimiento metálico 7. En particular, un procedimiento llevado a cabo con una solución con un pH de este tipo permite obtener una chapa que conserva sus propiedades tribológicas mejoradas, incluso cuando se ha sometido a un tratamiento de lavado/reengrase. Generalmente, una vez que se ha preparado la chapa según la invención, puede ser cortada en
- 45 espacios en blanco antes de ser moldeada, típicamente por estampado. Para eliminar las impurezas depositadas en la chapa como resultado de este corte, se puede implementar un tratamiento de lavado/reengrase. Esto consiste en aplicar un aceite de baja viscosidad a las superficies de la chapa, después se cepilla y luego se aplica un aceite de mayor viscosidad. Sin estar limitado por ninguna teoría particular, se supone que una solución que tiene tal pH permite obtener el aminoácido en la forma protonada (NH₃⁺), lo cual favorecería la unión entre el aminoácido y el recubrimiento
- 50 metálico 7 y, por lo tanto, el mantenimiento del aminoácido en la superficie a pesar del tratamiento de lavado/reengrase. A un pH diferente y en particular mayor que el [punto isoelectrico del aminoácido-1], la amina del aminoácido es poco o no protonada: los enlaces entre el aminoácido y el recubrimiento metálico 7 serían más débiles y el aminoácido sería más probable que se disolviera en el aceite usado durante el tratamiento de lavado/reengrase, lo que llevaría a su eliminación al menos parcial y, por lo tanto, a unas propiedades tribológicas más deficitarias de la
- 55 superficie de la chapa que se ha sometido a dicho tratamiento.
- [0069]** Los expertos en la materia saben cómo adaptar el pH de la solución acuosa, agregando una base si desea aumentar el pH, o un ácido, como el ácido fosfórico, si desea reducirlo.
- 60
- [0070]** En el sentido de la solicitud, una base o un ácido está indiferentemente en forma neutra y/o de sal.
- 65

Generalmente, la proporción de ácido es inferior a 10 g/l, en particular 1 g/l en la solución. Preferiblemente, el ácido fosfórico se agrega junto en forma neutra y en forma de sal (por ejemplo sodio, calcio o potasio), por ejemplo en una mezcla de $H_3 PO_4/NaH_2 PO_4$. El ácido fosfórico permite ventajosamente medir la cantidad de solución acuosa (y, por lo tanto, de aminoácido) depositada en la superficie mediante fósforo y/o sodio, por ejemplo, por espectrometría de fluorescencia de rayos X (SFX).

[0071] En una realización, la solución acuosa consiste en una mezcla de agua, aminoácido en forma neutra o sal o una mezcla de aminoácidos independientemente en forma neutra o sales y opcionalmente una base o una mezcla de bases, o un ácido o una mezcla de ácidos. La base o ácido sirve para ajustar el pH de la solución acuosa. El aminoácido confiere propiedades tribológicas mejoradas. La base o el ácido hacen posible reforzar este efecto. La adición de otros compuestos no es necesaria.

[0072] En el procedimiento según la invención, la solución acuosa que comprende un aminoácido se puede aplicar a una temperatura comprendida entre 20 y 70 °C. El tiempo de aplicación de la solución acuosa puede estar entre 0,5 s y 40 s, preferentemente entre 2 s y 20 s.

[0073] La solución acuosa que comprende un aminoácido puede aplicarse por inmersión, aspersión o cualquier otro sistema.

[0074] La aplicación de la solución acuosa sobre la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 puede llevarse a cabo por cualquier medio, por ejemplo por inmersión, por pulverización ("spray" en inglés) o por recubrimiento por rodillo ("roll coat" en inglés). Se prefiere esta última técnica porque facilita el control de la cantidad de solución acuosa aplicada al tiempo que garantiza una distribución homogénea de la solución acuosa en la superficie. Generalmente, el espesor de la película húmeda que consiste en la solución acuosa aplicada a la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 es de 0,2 a 5 µm, típicamente entre 1 y 3 µm.

[0075] Por "aplicación en la superficie exterior 15 del recubrimiento 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 recubrimiento metálico 7. Por lo tanto, se infiere que la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 no están recubierta con una capa intermedia (una película, un recubrimiento o una solución) que impediría que la solución acuosa que comprende un aminoácido entre en contacto con la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7.

[0076] Típicamente, el procedimiento comprende, después de la etapa de aplicar a la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 una solución acuosa que comprende un aminoácido, una etapa de secado, que permite obtener en la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 una capa que comprende (o que consiste en) un aminoácido (en forma neutra o de sal) o una mezcla de aminoácidos (independientemente en formas neutras o sales). Esto se puede hacer sometiendo la chapa 1 a una temperatura entre 70 y 120 °C, por ejemplo entre 80 y 100 °C, generalmente durante 1 a 30 segundos, especialmente de 1 a 10 segundos, por ejemplo 2 s. En particular, un procedimiento llevado a cabo con dicha etapa de pH permite obtener una chapa que conserva sus propiedades tribológicas mejoradas, incluso cuando se ha sometido a un tratamiento de lavado/reengrase.

[0077] El recubrimiento metálico 7 de la chapa 1 obtenida se reviste típicamente con una capa que comprende de 0,1 a 200 mg/m², en particular de 25 a 150 mg/m², en particular de 50 a 100 mg/m², por ejemplo de 60 a 70 mg/m² de aminoácidos (en forma neutra o de sal) o una mezcla de aminoácidos (independientemente en formas neutras o sales). La cantidad de aminoácido depositada en la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 puede determinarse analizando la cantidad de aminoácido depositado (por ejemplo, por infrarrojos), o midiendo la cantidad de aminoácido restante en la solución acuosa (p. ej. por dosificación acidobica y/o por conductividad), ya que se conoce la concentración inicial de aminoácidos de la solución acuosa. Además, cuando el aminoácido o uno de los aminoácidos es la cisteína, la cantidad de cisteína depositada en la superficie se puede determinar mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (SFX).

[0078] Generalmente, la capa que comprende un aminoácido (en forma neutra o de sal) o una mezcla de aminoácidos (independientemente en formas neutras o sales) que recubren el recubrimiento metálico 7 de la chapa 1 obtenida comprende de 50 a 100 % en peso, especialmente del 75 al 100 % en peso, típicamente del 90 al 100 % en peso de aminoácidos (en forma neutra o sal) o una mezcla de aminoácidos (independientemente en formas neutras o sales).

[0079] El procedimiento puede comprender (o estar libre de) otras(s) etapa(s) de tratamiento de superficie distintas que la aplicación de una solución acuosa que comprenda un aminoácido (por ejemplo, tratamiento de superficie de oxidación alcalina y/o tratamiento de conversión química). Cuando esta(s) etapa(s) de tratamiento de superficie conduce(n) a la formación de una capa en el recubrimiento metálico 7, esta(s) otra(s) etapa(s) de tratamiento de superficie es (son) llevada(s) a cabo simultáneamente o después de la etapa de aplicación de una solución acuosa que comprende un aminoácido en la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7, de modo que no haya una capa intermedia entre la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 y la solución acuosa que comprende un

aminoácido. Estas etapas opcionales de tratamiento de superficie mencionadas anteriormente pueden comprender otras subetapas de enjuague, secado, etc.

5 **[0080]** Después de aplicar la solución acuosa que comprende un aminoácido, generalmente se aplica una película de grasa o aceite a la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 recubierto con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos para protegerlo contra la corrosión

10 **[0081]** La banda posiblemente puede enrollarse antes de ser almacenada. Típicamente, antes de dar forma a la pieza, se corta. Luego se puede volver a aplicar una película de grasa o aceite a la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 recubierto con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos antes de la conformación.

15 **[0082]** Preferiblemente, el procedimiento está exento de una etapa de desengrasado (típicamente realizada aplicando una solución acuosa básica de pH generalmente mayor que 9 a la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7) antes de la conformación. De hecho, el tratamiento con una solución acuosa básica en la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 recubierto con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos podría conducir a la eliminación parcial o total del aminoácido o aminoácidos que se han depositado en la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7), lo cual debe evitarse.

20 **[0083]** La chapa puede entonces conformarse mediante cualquier método adaptado a la estructura y forma de las piezas que se van a fabricar, preferiblemente mediante estampación, como por ejemplo estampación en frío. La chapa 1 conformada corresponde entonces a una pieza, por ejemplo, una pieza de automóvil.

25 **[0084]** Una vez que se ha formado la chapa 1, el procedimiento puede comprender (o estar exento de):

- una etapa de desengrase, que se lleva a cabo típicamente aplicando una solución acuosa básica a la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7, y/o
- otra(s) etapa(s) de tratamiento de superficie, por ejemplo una etapa de fosfatación, y/o
- una etapa de cataforesis.

30 **[0085]** La invención se refiere igualmente a la chapa 1 que puede ser producida por este procedimiento. Dicha chapa comprende al menos una porción de al menos una superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 recubierto con una capa que comprende de 0,1 a 200 mg/m², en particular de 25 a 150 mg/m², en particular de 50 a 100 mg/m², por ejemplo de 60 a 70 mg/m² de aminoácido en forma neutra o sal.

35 **[0086]** La invención también se refiere al uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glutamina, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido está en forma neutra o de sal, la solución acuosa está libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB, para mejorar las propiedades tribológicas de una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 con un sustrato 3 de acero, donde el recubrimiento metálico 7 comprende al menos 40 % en peso de zinc. La mejora de las propiedades tribológicas puede demostrarse en particular reduciendo o incluso eliminando la fricción de deslizamiento ("stick slip" en inglés), y/o reduciendo el coeficiente de fricción (**m**) cuando se aplica el aminoácido definido anteriormente.

45 **[0087]** Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la solución acuosa, las condiciones de aplicación de la solución acuosa y el recubrimiento metálico 7 son, por supuesto, aplicables.

50 **[0088]** La invención también se refiere a un método para mejorar las propiedades tribológicas de una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 de un sustrato 3 de acero, que comprende al menos las etapas siguientes:

- presentación de un sustrato 3 de acero que presenta dos caras 5, al menos una de las cuales está recubierta con un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos el 40 % en peso de zinc,
- aplicación en la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glutamina, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal, y la solución acuosa está libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB.

60 **[0089]** Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la solución acuosa, las condiciones de aplicación de la solución acuosa y el recubrimiento metálico 7 y las posibles etapas adicionales en el procedimiento son, por supuesto, aplicables.

[0090] La invención también se refiere al uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre prolina, treonina y una mezcla de los mismos, donde la prolina y la treonina están

independientemente en forma neutra o sal, estando la solución acuosa libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB, para:

- 5 - mejorar la compatibilidad, con un adhesivo 13, de al menos una porción de una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 de un sustrato 3 de acero,
 - mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 del sustrato 3 de acero, y
 - mejorar las propiedades tribológicas de la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 que reviste al menos una cara 5 del sustrato 3 de acero,
- 10 donde el recubrimiento metálico 7 comprende al menos 40 % en peso de zinc.

[0091] Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la solución acuosa, las condiciones de aplicación de la solución acuosa y el recubrimiento metálico 7 son, por supuesto, aplicables.

[0092] La invención se refiere asimismo a un procedimiento para:

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

25 dicho procedimiento comprende al menos los etapas de:

- presentación de un sustrato 3 de acero que presenta dos caras 5, al menos una de las cuales está recubierta con un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos el 40 % en peso de zinc,
- 30 - aplicación en la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre prolina, treonina y una mezcla de los mismos, donde la prolina y la treonina están independientemente en forma neutra o sal, estando la solución acuosa libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB.

[0093] Las realizaciones preferidas descritas anteriormente para la solución acuosa, las condiciones de aplicación de la solución acuosa y el recubrimiento metálico 7 y las posibles etapas adicionales en el procedimiento son, por supuesto, aplicables.

Ejemplo 1: Mediciones del coeficiente de fricción (**m**) en función de la presión de contacto (MPa)

40 **[0094]** Para ilustrar la invención, se han llevado a cabo pruebas para medir el coeficiente de fricción (**m**) en función de la presión de contacto (MPa) y se describen a modo de ejemplos no limitantes.

[0095] Se utilizaron muestras de chapas 1 de acero recubiertas con un recubrimiento metálico 7 que comprende aproximadamente un 99 % de zinc (chapa de acero GI de calidad DX56D, espesor 0,7 mm), muestras de chapas de acero electrolgalvanizadas 1 cuyo recubrimiento incluía el 100 % de zinc (chapa de acero EG calidad DC06, espesor 0,8 mm), muestras de chapas 1 en acero Fortiform® electrolgalvanizadas, cuyo recubrimiento comprendía 100 % de zinc (7,5 mm en ambos lados) o muestras de chapas 1 de acero recubiertas por deposición por chorro de vapor sónico (Zn JVD), cuyo recubrimiento comprendía 100 % de zinc (7,5 mm en ambos lados).

50 **[0096]** Se cortaron muestras de dimensiones de 450 mm x 35 mm x espesor (0,7 mm para GI y 0,8 mm para EG) de estas chapas de acero. Las muestras se sumergieron durante un tiempo de inmersión de 20 segundos a una temperatura de 50 °C en una solución acuosa de aminoácidos cuyo pH posiblemente se había ajustado mediante la adición de H₃PO₄. Se aplicaron Fuchs® 3802-39S (en una cantidad de 3 g/m²), Fuchs® 4107S (rechazar) o QUAKER 6130 (rechazar) en un lado de las muestras.

55 **[0097]** Luego se midió el coeficiente de fricción (**m**) en función de la presión de contacto (MPa) variando la presión de contacto de 0 a 80 MPa:

- en la muestra de la chapa según la invención así preparada, y
- 60 - en una muestra de chapa recubierta no tratada con un aminoácido (control).

[0098] Se realizaron varias fases de prueba (fases A, B y C en la tabla 1 a continuación).

[0099] Como se ilustra en la tabla 1 a continuación, se ha observado que la aplicación de una solución que comprende un aminoácido como se definió anteriormente permite:

- reducir el coeficiente de fricción con respecto a una chapa recubierta no tratada con dicha solución (control), y/o
 - evitar una fricción suave o fricción de deslizamiento ("stick slip" en inglés), mientras que a ciertas presiones, se observa una fricción de deslizamiento para una chapa recubierta no tratada por dicha solución (control),
- 5 - preservar las propiedades tribológicas de la superficie exterior, incluso después de un tratamiento térmico de desgasificación.

[0100] Estos efectos ventajosos no se observaron para una muestra de chapa recubierta tratada con valina para la cual se observó fricción suave a 42 MPa.

10

[0101] Las otras propiedades de las chapas 1 obtenidas por el procedimiento según la invención (propiedades mecánicas, compatibilidad con una o más etapas posteriores de cataforesis y/o fosfatación y/o pintura) no se han visto degradadas.

Tabla 1: Propiedades tribológicas (Observación de una fricción por deslizamiento y coeficiente de fricción (μ) en función de la presión ejercida) para las muestras de chapas probadas.

Lámina	Aceite	Aminoácido (natural)	Solución acuosa aplicada			Presión (MPa) a la que se observa la fricción por deslizamiento	Coeficiente de fricción (μ)				
			Concentración aminoácidos (g/L)	depH de la solución acuosa	de pH de la solución acuosa		MPa	MPa	MPa		
GI		Ninguno (Control)	NA	NA	NA	21	0,180	0,190	0,200		
		Alanina	20	6,0	NA	NA	0,125	0,155	0,140		
			50	6,0	NA	NA	0,105	0,095	0,090		
			100	6,0	NA	NA	0,100	0,095	0,090		
		Prolina	150	6,0	NA	NA	0,100	0,095	0,085		
			50	6,3	NA	NA	0,145	0,160	0,150		
			100	6,3	NA	NA	0,120	0,120	0,105		
		Treonina	150	6,3	NA	NA	0,110	0,105	0,105		
			20	5,6	NA	NA	0,130	0,155	0,140		
			50	5,6	NA	NA	0,110	0,110	0,100		
80	5,6		NA	NA	0,110	0,100	0,090				
GI	Fuchs 3802-39S	Ninguno (Control)	NA	NA	NA	46	0,145	0,130	0,140		
		Cisteína	20	4,0	NA	NA	0,120	0,115	0,110		
			100	4,0	NA	NA	0,100	0,100	0,100		
			150	4,0	NA	NA	0,100	0,100	0,100		
		Glicina	10	4,0	NA	NA	0,120	0,125	0,115		
			20	4,0	NA	NA	0,110	0,110	0,115		
			100	4,0	NA	NA	0,100	0,095	0,090		
			200	4,0	NA	NA	0,100	0,090	0,090		
		GI		Ácido glutámico	10	4,0	NA	NA	0,130	0,130	0,130
				Arginina	10	4,0	NA	NA	0,120	0,140	0,135
			20	4,0	NA	NA	0,120	0,125	0,120		

(continuación)

				100		4,0		NA	0,100	0,100	0,105
				150		4,0		NA	0,105	0,105	0,105
				NA		NA		18	0,18	0,19	0,17
GI		C		80		4,0*		NA	0,13	0,13	0,12
				80		4,0*		NA	0,14	0,14	0,13
				NA		NA		43	0,170	0,200	0,190
EG DC06				5		natural		40	0,145	0,130	0,120
				30		natural		NA	0,140	0,130	0,120
				50		natural		NA	0,120	0,130	0,150
				50		Natural		NA	0,120	0,120	0,120
				20		natural		NA	0,125	0,125	0,110
				NA		NA		18	0,19	0,16	0,14
EG DC06				70		natural		NA	0,15	0,12	0,11
			Quaker	70		natural		NA	0,15	0,12	0,11
				NA		NA		NA	0,18	0,15	0,13
Fortiform				70		natural		NA	0,13	0,12	0,11
				NA		NA		NA	0,25	0,22	0,18
		A		10		natural		NA	0,24	0,20	0,17
				20		natural		NA	0,20	0,17	0,14
				NA		NA		NA	0,27	0,23	0,20
			Fuchs® 4107S	10		natural		NA	0,24	0,20	0,17
				20		natural		NA	0,20	0,17	0,14
				70		natural		NA	0,14	0,12	0,10
Zn JVD				NA		NA		NA	0,26	0,23	0,20
		A		10		natural		NA	0,25	0,20	0,18
				20		natural		NA	0,20	0,17	0,15
				NA		NA		NA	0,26	0,23	0,20
		B		10		natural		NA	0,25	0,20	0,18
			Quaker	20		natural		NA	0,20	0,17	0,15
				NA		NA		NA	0,26	0,23	0,20
				10		natural		NA	0,25	0,20	0,18
				20		natural		NA	0,20	0,17	0,15

(continuación)

	Prolina	70	natural	NA	0,14	0,12	0,10
--	---------	----	---------	----	------	------	------

EG: sustrato electrogalvanizado
 *: pH ajustado mediante la adición de H₃PO₄
 **: prueba después de haberse sometido a un tratamiento de lavado/reengrase
 ***: prueba después de someterse a un tratamiento térmico de desgasificación (tratamiento térmico durante 24 horas a 210 °C en un horno).

ES 2 762 910 T3

Ejemplo 2: Pruebas de resistencia a la corrosión y pruebas de tracción para los aminoácidos de prolina y treonina

2.1. Pruebas de tracción

- 5 **[0102]** Se han realizado pruebas de tracción que se describen a título de ejemplo no limitativo.
- [0103]** Se han utilizado muestras de chapas 1 recubiertas con un recubrimiento metálico 7 que comprende aproximadamente 99 % de zinc (chapa de acero GI), o muestras de chapas 1 de acero electrogalvanizadas que comprenden 100 % de zinc (chapa de acero EG).
- 10 **[0104]** Cada probeta 27 se preparó como sigue. Se cortaron las lengüetas 29 en la chapa 1 que se va a evaluar. Estas lengüetas 29 tenían dimensiones de 25 mm × 12,5 mm × 0,2 mm.
- [0105]** Las lengüetas 29 se sumergieron durante un tiempo de inmersión de 20 segundos a una temperatura de 50 °C en una solución acuosa de prolina o treonina cuyo pH se había ajustado mediante la adición de H₃PO₄, con la excepción de chapas de referencia (Ref) que no han sido sometidas a ningún tratamiento con un aminoácido.
- 15 **[0106]** Se aplicó aceite Fuchs® 3802-39S a las lengüetas 29 en una cantidad de 3 g/m².
- 20 **[0107]** Dos lengüetas 29 se pegaron con un sello 31 de adhesivo BM1496V, BM1440G o BM1044, que son adhesivos llamados "de choque" a base de epoxi comercializados por Dow® Automotive. Estos adhesivos se han seleccionado porque son adhesivos que conducen convencionalmente a fracturas adhesivas antes del envejecimiento y/o después del envejecimiento del adhesivo.
- 25 **[0108]** La probeta 27 así formada se elevó luego a 180 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos, lo que permite cocer el adhesivo.
- [0109]** Las pruebas de envejecimiento se llevaron a cabo con las probetas 27 cuyas lengüetas 29 se pegaron con pegamento BM1044. El envejecimiento natural del adhesivo se simula mediante envejecimiento en una cataplasma húmeda a 70 °C durante 7 o 14 días.
- 30 **[0110]** El ensayo de tracción se realizó a continuación a una temperatura ambiente de 23 °C, imponiendo una velocidad de tracción de 10 mm/min a una lengüeta 29, paralelamente a esta, mientras que la otra lengüeta 29 de la probeta 27 se fijó. El ensayo continúa hasta la fractura de la probeta 27.
- 35 **[0111]** Al final del ensayo se anotó el esfuerzo máximo de tracción y se evaluó visualmente la naturaleza de la fractura (fractura cohesiva, cuando la fractura se produce en el espesor del adhesivo - fractura adhesiva, cuando se produce en una de las interfaces entre la chapa y el adhesivo - fractura cohesiva de superficie, cuando la fractura se produce en el adhesivo cerca de una interfaz entre las lengüetas y la chapa) (teniendo en cuenta que en la industria del automóvil, el objetivo es evitar las fracturas adhesivas que se traducen en una mala compatibilidad del adhesivo con la chapa).
- 40 **[0112]** En la tabla 2 se agrupan los resultados obtenidos sobre la chapa GI.
- 45 **[0113]** En la tabla 3 se agrupan los resultados sobre la chapa electrogalvanizada (EG).
- [0114]** RCS significa fractura cohesiva superficial.
- [0115]** Como se ilustra en las tablas 2 y 3 a continuación, las chapas 1 que se han sometido a un tratamiento con una solución acuosa que comprende prolina o treonina promueven la aparición de fracturas cohesivas superficiales, contrariamente a las chapas de referencia para las que se encontraron más fracturas adhesivas.
- 50 **[0116]** En particular, en las chapas GI (tabla 2):
- 55 - con el adhesivo BM1496V, las facies de fractura observadas en los ensayos con la prolina o la treonina consisten solo en fractura cohesiva superficial, contrariamente a la referencia que no se ha sometido a tratamiento (Ref. 1) donde se constata un 30 % de fractura adhesiva;
- 60 - con el adhesivo BM1440G, las facies de fractura observadas en los ensayos con la prolina o la treonina también consisten solo en fractura cohesiva superficial, contrariamente a la referencia que no se ha sometido a tratamiento (Ref. 2) donde se constata una 20 % de fractura adhesiva;
- con el adhesivo BM1044, se observa que la adhesión del adhesivo en las chapas con la prolina o la treonina (ensayos 7A a 7C) envejece mejor que en la referencia, después de 7 y 14 días de cataplasma húmeda.
- 65 **[0117]** En particular, en las chapas electrogalvanizadas (tabla 3), con el adhesivo BM1496V, las facies de

fractura observadas en los ensayos 8A a 9B con la prolina o la treonina consisten principalmente en fractura cohesiva superficial, contrariamente a la referencia que no se ha sometido a tratamiento (Ref. 6) donde se constata un 40 % de fractura adhesiva.

5 Tabla 2: Máximas tensiones de tracción y naturaleza de la fractura para probetas basadas en chapas GI probadas.

N.º de ensayo	Adhesivo	Aminoácido	Concentración g/L	pH	Envejecimiento (días)	Tensión Máxima MPa	Facies de fractura (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	11,8	100 %				
Ref 4		NA	NA	NA	7	12	80 %	
Ref 5		14	11,5	60 %				

Tabla 3: Máximas tensiones de tracción y naturaleza de la fractura para probetas basadas en chapas electrogalvanizadas probadas.

N.º de ensayo	Adhesivo	Aminoácido	Concentración (g/L)	pH	Envejecimiento (días)	Tensión Máx. (Mpa)	Facies de fractura (RCS)
9A	BM1496V	L-Prolina	20	natural	NA	12,2	95 %
9B			50			10	100 %
Ref 6		NA	NA			NA	NA

10 2.2. Pruebas de resistencia a la corrosión

[0118] A fin de ilustrar la invención, se realizaron pruebas de resistencia a la corrosión según las normas ISO 6270-2 de 2005 y/o VDA 230-213 de 2008 en chapas 1 de acero recubiertas con un recubrimiento metálico 7 que comprende aproximadamente 99 % de zinc (chapa de acero GI), o muestras de chapas 1 de acero electrogalvanizadas 15 que comprenden 100 % de zinc (chapas de acero EG), a la que se aplicó:

- una solución acuosa de prolina o treonina cuyo pH posiblemente se ajustó agregando H₃PO₄, y
- aceite Fuchs® 3802-39S en una cantidad de 3 g/m²,
- y tras haber sido selladas.

20

[0119] Parece que las chapas 1 obtenidas por un procedimiento que comprende la aplicación de una solución de prolina o treonina presentan una mejor resistencia a la corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una chapa (1), que comprende al menos las etapas siguientes:
 - 5 - presentación de un sustrato (3) de acero en el que al menos una cara (5) está recubierta con un recubrimiento metálico (7) que comprende al menos el 40 % en peso de zinc,
 - aplicación en la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, lisina, metionina, prolina, treonina, estando cada aminoácido en forma neutra o sal,
 - 10 estando la solución acuosa libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB, y el porcentaje en masa de extracto seco del aminoácido ácido en forma neutra o de sal o de mezcla de aminoácidos en forma neutra o de sal en la solución acuosa es superior o igual 50 %, preferiblemente mayor o igual al 75 %.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una etapa previa de preparación del sustrato
 - 15 (3) de acero, en el que al menos una superficie (5) está recubierta con un recubrimiento metálico (7), elegido entre galvanización en caliente, deposición por chorro de vapor sónico y electrogalvanización del sustrato (3) acero.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el recubrimiento metálico (7) se selecciona entre un recubrimiento de zinc GI, un recubrimiento GA, una aleación de zinc y aluminio, una aleación de
 - 20 zinc y magnesio y una aleación de zinc, magnesio y aluminio, preferiblemente el recubrimiento metálico (7) es una aleación de zinc y magnesio que comprende entre el 0,1 y 10 % en peso de Mg y opcionalmente entre el 0,1 y 20 % en peso de Al, y el resto del recubrimiento metálico es de Zn, las impurezas inevitables y opcionalmente uno o más elementos adicionales seleccionados entre Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni o Bi.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aminoácido se elige
 - 25 entre alanina, arginina, ácido aspártico, cisteína, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal, preferiblemente la prolina en forma neutra o de sal.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 4, en el que el sustrato (3) de acero en el
 - 30 que al menos una cara (5) está recubierta con un recubrimiento metálico (7) se ha preparado por electrogalvanización y el aminoácido es seleccionado entre ácido aspártico, cisteína, metionina, prolina y treonina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el sustrato (3) de acero en el
 - 35 que al menos una cara (5) está recubierta con un recubrimiento metálico (7) ha sido preparado por galvanización en caliente y el aminoácido es seleccionado entre alanina, arginina, cisteína, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o sal.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el aminoácido se elige entre
 - 40 prolina en forma neutra o de sal, la cisteína en forma neutra o de sal, y una mezcla de estos, preferiblemente la prolina en forma neutra o sal.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el aminoácido es la treonina en
 - 45 forma neutra o de sal o una mezcla de prolina y treonina, estando la prolina y la treonina en forma neutra o de sal.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución acuosa
 - 50 comprende de 1 a 200 g/L de aminoácido en forma neutra o sal o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o de sal, o de 10 a 1750 mmol/L de aminoácido en forma neutra o de sal o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o de sal.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución acuosa tiene
 - 55 un pH entre un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 3] y un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido + 1], preferiblemente entre un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 3] y un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 1].
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que, en el que la solución acuosa se
 - 60 aplica a una temperatura de entre 20 y 70 °C y/o en el que la solución se aplica durante una duración de entre 0,5 y 40 segundos en la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7).
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución se aplica
 - 65 mediante recubrimiento por rodillo.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa
 - de aplicación sobre la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) de una solución acuosa que comprende un aminoácido, una etapa de secado, preferiblemente realizada sometiendo la chapa (1) a una temperatura entre 70

y 120 °C durante 1 a 30 segundos.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa de aplicación sobre la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) de una solución acuosa que comprende un aminoácido y la etapa de secado opcional, una etapa de aplicación de una película de grasa o aceite a la superficie exterior (15) del recubrimiento (7) recubierto con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa de aplicación sobre la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) de una solución acuosa que comprende un aminoácido, la etapa de secado opcional y la etapa opcional de aplicación de una película de grasa o aceite, una etapa de conformación de la chapa (1), preferiblemente mediante estampado.
16. Chapa (1) que se puede obtener por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
17. Chapa (1) según la reivindicación anterior, en la que al menos una porción de una superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) está recubierta con una capa que comprende de 0,1 a 200 mg/m² de aminoácido en forma neutra o de sal o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o de sal.
18. Chapa (1) según la reivindicación 16 o 17, en la que al menos una parte de una superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) está recubierta con una capa que comprende del 50 al 100 % en peso de aminoácido en forma de neutra o de sal, o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o de sal.
19. Uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glutamina, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, donde cada aminoácido está en forma neutra o de sal, la solución acuosa está libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB, para mejorar las propiedades tribológicas de una superficie exterior (15) de un recubrimiento metálico (7) que reviste al menos una cara (5) con un sustrato (3) de acero, donde el recubrimiento metálico (7) comprende al menos 40 % en peso de zinc.
20. Uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre prolina, treonina y una mezcla de los mismos, donde la prolina y la treonina están independientemente en forma neutra o sal, estando la solución acuosa 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 porción de una superficie exterior (15) de un recubrimiento metálico (7) que reviste al menos una cara (5) de un sustrato (3) de acero,
 - mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) que reviste al menos una cara (5) del sustrato (3) de acero, y
 - mejorar las propiedades tribológicas de la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) que reviste al menos una cara (5) del sustrato (3) de acero,
- donde el recubrimiento metálico (7) comprende al menos un 40 % en peso de zinc.

