

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 978**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06	(2006.01)	C25D 5/48	(2006.01)
C23C 2/26	(2006.01)	B32B 37/12	(2006.01)
C23C 22/05	(2006.01)	C23C 22/07	(2006.01)
C23C 22/78	(2006.01)	C23C 22/53	(2006.01)
C23C 22/82	(2006.01)	C23C 22/68	(2006.01)
C23F 11/14	(2006.01)	C23C 22/83	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01)		
B32B 15/01	(2006.01)		
C25D 3/22	(2006.01)		
C25D 3/56	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2016 PCT/IB2016/050507**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120856**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2016 E 16704481 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3250726**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una chapa recubierta que comprende la aplicación de una solución acuosa que comprende un aminoácido y uso asociado para mejorar la compatibilidad con un adhesivo**

30 Prioridad:
30.01.2015 WO PCT/IB2015/050723

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2020

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

72 Inventor/es:
**RACHIELE, LYDIA;
DERULE, HERVE y
THAÏ, DELPHINE**

74 Agente/Representante:
SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 792 978 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 recubierta que comprende la aplicación de una solución acuosa que comprende un aminoácido y uso asociado para mejorar la compatibilidad con un adhesivo

5

[0001] La presente invención se refiere a una chapa que comprende un sustrato de acero que presenta dos caras de las que al menos una está recubierta por un recubrimiento metálico que comprende al menos el 40 % en peso de cinc, a su procedimiento de preparación y al uso de un aminoácido para mejorar la compatibilidad de las chapas recubiertas con recubrimientos a base de cinc con un adhesivo.

10

[0002] Antes de su uso, las chapas recubiertas de acero se someten generalmente a diversos tratamientos superficiales.

[0003] La solicitud WO 2008/076684 describe la aplicación en una chapa de acero recubierta de cinc, 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 capaz de mejorar la adherencia entre la chapa y la capa posterior, tal como una pintura cataforética, y su resistencia a la corrosión.

[0004] La solicitud EP 2 458 031 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) seleccionado 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 de 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 estabilizador del compuesto (A).

[0005] Estas chapas de acero recubiertas están destinadas, por ejemplo, al sector de la automoción. Los recubrimientos metálicos que comprenden principalmente cinc se usan tradicionalmente por su buena protección contra la corrosión.

[0006] En la industria automovilística en concreto, las chapas se ensamblan a menudo mediante adhesivos para la realización de ciertas partes de los vehículos, como, por ejemplo, umbrales de puerta.

[0007] En la industria automovilística, la combinación de una chapa con un adhesivo a menudo se evalúa mediante un ensayo de tracción en una probeta formada por dos lengüetas de la chapa, en el que estas lengüetas están pegadas a una parte de su superficie con el adhesivo.

40

[0008] En esa ocasión, se evalúa por un lado la adherencia del adhesivo a la chapa midiendo el esfuerzo de tracción a la rotura y por otro lado la compatibilidad del adhesivo y de la chapa por determinación visual de la naturaleza de la rotura.

[0009] En esa ocasión se pueden observar principalmente tres tipos, o facies, de rotura:

- la rotura cohesiva, cuando la rotura se produce en el espesor del adhesivo;
 - la rotura adhesiva (fig. 4), cuando la rotura se produce en una de las interfaces entre las lengüetas y el adhesivo;
 - la rotura cohesiva superficial (fig. 3), cuando la rotura se produce en el adhesivo en las cercanías de una interfaz entre las lengüetas y el adhesivo.

[0010] En la industria automovilística se busca evitar las roturas adhesivas que traducen una mala compatibilidad del adhesivo con la chapa, tanto antes del envejecimiento de la cola como después del envejecimiento.

[0011] Sin embargo, los ensayos de tracción hacen aparecer demasiadas roturas adhesivas durante el uso de ciertos adhesivos habituales para la industria automovilística en las chapas con recubrimientos de cinc.

[0012] Tales proporciones de rotura adhesiva no son aceptables para los fabricantes de automóviles, lo que podría limitar el uso de estos nuevos recubrimientos para ciertas aplicaciones.

60

[0013] Por lo tanto, uno de los objetos de la invención es proponer un procedimiento para preparar una chapa de acero recubierta con un recubrimiento metálico que comprende al menos el 40 % en peso de cinc que presenta una mejor compatibilidad con los adhesivos y limita así los riesgos de rotura adhesiva.

[0014] Otro de los objetos de la invención es proponer un procedimiento que presenta además una mejor

65

compatibilidad con los adhesivos incluso después del envejecimiento de los mismos.

- 5 **[0015]** También se sabe que los procedimientos de decapado químico o electroquímico, recocido en determinadas condiciones atmosféricas, galvanización o incluso electrolgalvanizado generan absorción de hidrógeno por parte del acero. Este hidrógeno crea fragilidad y puede eliminarse mediante un tratamiento térmico de desgasificación, que normalmente 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, normalmente después de la etapa de aplicación de una película de grasa o aceite a la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7.
- 10 **[0016]** La solicitud suministra un procedimiento para preparar una chapa de acero recubierta con un recubrimiento metálico que comprende al menos el 40 % en peso de cinc que conserva ventajosamente una mejor compatibilidad con los adhesivos después de un tratamiento térmico de desgasificación.
- 15 **[0017]** A estos efectos, la invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1.
- [0018]** El procedimiento puede asimismo comprender las características de las reivindicaciones 2 a 13, tomadas aisladamente o en combinación.
- 20 **[0019]** La invención se refiere asimismo a una chapa según la reivindicación 14 a 17, un ensamblaje según la reivindicación 18 y el uso según la reivindicación 19.
- [0020]** A continuación, se va a ilustrar la invención con ejemplos dados a título indicativo y no limitativo, y en referencia a las figuras anexas en las que:
- 25 - la figura 1 es una vista esquemática en sección transversal que ilustra la estructura de una chapa 1 obtenida por un procedimiento según la invención,
 - la figura 2 es una vista esquemática que ilustra una probeta usada para un ensayo de tracción, o un ensamblaje según la invención; y
 30 - las figuras 3 y 4 son fotografías que muestran respectivamente una rotura cohesiva superficial y una rotura adhesiva.
- [0021]** La chapa 1 de la figura 1 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 1 para facilitar la representación.
- 35 **[0022]** Los recubrimientos 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.
- [0023]** El recubrimiento metálico 7 comprende más del 40 % en peso de cinc, en particular más del 50 % en peso de cinc, preferentemente más del 70 % en peso de cinc, más preferentemente más del 90 %, preferentemente más del 95 %, preferentemente 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.
- 45 **[0024]** El recubrimiento metálico 7 puede comprender varias capas sucesivas de diferentes composiciones, cada una de las cuales comprende más del 40 % en peso de cinc (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 cinc, la proporción promedio de cinc en el recubrimiento metálico 7, o en esta capa constituyente, es de más del 40 % en peso de cinc (o más, como se definió anteriormente).
- 50 **[0025]** Para realizar la chapa 1, se puede proceder, por ejemplo, de la siguiente manera.
- 55 **[0026]** 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 cinc. Se usa 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 cinc puede depositarse sobre el sustrato 3 por cualquier procedimiento de deposición conocido, en particular por electrolgalvanizado, deposición física de vapor («physical vapor deposition» o PVD en inglés), deposición por chorro de vapor sónico («Jet Vapor Deposition» o JVD en inglés) o galvanización en caliente con templado.
- 60 **[0027]** 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 el 40 % en peso de cinc, se obtiene por electrolgalvanizado del sustrato 3 de acero. La aplicación del recubrimiento puede tener lugar en una cara (la chapa
- 65

1 comprende entonces solo un recubrimiento metálico 7) o en ambas caras (la chapa 1 comprende dos recubrimientos metálicos 7).

5 **[0028]** 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 el 40 % en peso de cinc, se obtiene por galvanización en caliente del sustrato 3 de acero.

10 **[0029]** Según una tercera 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 el 40 % en peso de cinc, se obtiene indiferentemente por electrogalvanizado del sustrato 3 de acero o por galvanización en caliente del sustrato 3 de acero.

[0030] 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 15 «galvannealed steel sheet» en inglés) o una chapa recubierta con una aleación de cinc y magnesio, una aleación de cinc y aluminio o una aleación de cinc, 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, 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 20 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.

25 **[0031]** En 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 el 40 % en peso de cinc, es una chapa de acero galvanizado GI. El recubrimiento metálico 7 es entonces un recubrimiento de cinc GI. Tal recubrimiento comprende más del 99 % en peso de cinc.

30 **[0032]** 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 el 40 % en peso de cinc, es una chapa de acero galvanizado GA. El recubrimiento metálico 7 es entonces un recubrimiento de cinc 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 galvanización 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 35 recubrimiento metálico 7 de una chapa GA comprende normalmente del 10 % al 15 % en peso de hierro.

40 **[0033]** En otra realización, el recubrimiento metálico 7 es una aleación de cinc y aluminio. El recubrimiento metálico 7 puede comprender, por ejemplo, el 55 % en peso de aluminio, el 43,5 % en peso de cinc y el 1,5 % en peso de silicio, como el Aluzinc® vendido por ArcelorMittal.

[0034] En otra realización, el recubrimiento metálico 7 es una aleación de cinc y magnesio, que comprende preferentemente más del 70 % en peso de cinc. Los recubrimientos metálicos que comprenden cinc y magnesio se denominarán generalmente aquí recubrimientos de cinc-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 45 espesor o aumentar la garantía de protección contra la corrosión a lo largo del tiempo.

[0035] El recubrimiento metálico 7 puede ser especialmente una aleación de cinc, magnesio y aluminio, que comprende preferentemente más del 70 % en peso de cinc. Los recubrimientos metálicos que comprenden cinc, magnesio y aluminio se denominarán generalmente aquí recubrimientos de cinc-aluminio-magnesio o ZnAlMg. La 50 adición de aluminio (normalmente del orden del 0,1 % en peso) a un recubrimiento a base de cinc y magnesio permite mejorar también la resistencia a la corrosión y hace que la chapa recubierta sea más fácil de conformar. Asimismo, actualmente, los recubrimientos metálicos que comprenden principalmente cinc compiten con los recubrimientos que comprenden cinc, magnesio y opcionalmente aluminio.

55 **[0036]** En general, el recubrimiento metálico 7 del tipo ZnMg o ZnAlMg comprende entre el 0,1 y el 10 % en peso, normalmente 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 usar.

60 **[0037]** 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 el 0,1 % o el 10 % en peso de magnesio cuando se usa la expresión «El recubrimiento metálico 7 comprende entre el 0,1 y el 10 % en peso de magnesio».

65 **[0038]** El recubrimiento metálico 7 del tipo ZnAlMg comprende aluminio, normalmente 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. Normalmente, 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.

- 5 **[0039]** 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 el 3 % en peso, generalmente menor o igual al 0,4 % en peso, normalmente entre el 0,1 y el 0,4 % en peso con respecto al recubrimiento metálico 7.
- 10 **[0040]** 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.
- 15 **[0041]** 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 %.
- [0042]** El recubrimiento metálico 7 presenta generalmente un espesor inferior o igual a 25 µm y persigue, de
20 manera clásica, proteger el sustrato 3 de acero de la corrosión.
- [0043]** 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.
- 25 **[0044]** 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 líquido) y el final de la solidificación (es decir, cuando el recubrimiento metálico 7 alcanza la temperatura del sólido).
- 30 **[0045]** 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 recubra finalmente con un recubrimiento metálico 7.
- 35 **[0046]** 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.
- [0047]** La superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 se somete a una etapa de tratamiento superficial que consiste en aplicarle una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina,
40 ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina, valina 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 preferentemente un L-aminoácido por razones de coste.
- 45 **[0048]** 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 la adherencia de un adhesivo sobre la chapa recubierta obtenida. Esta mejora no se observa independientemente del aminoácido usado. Por ejemplo, la adherencia de un adhesivo no ha mejorado aplicando glutamina o serina a una chapa recubierta por un recubrimiento metálico 7 que comprende al menos el 40 % en peso
50 de cinc. Todavía no se ha presentado ninguna teoría para explicar por qué ciertos aminoácidos permiten mejorar la adherencia de un adhesivo y otros no.
- [0049]** La solución acuosa aplicada puede comprender un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina, valina y una mezcla de los mismos,
55 estando cada aminoácido en forma neutra o de sal.
- [0050]** La solución acuosa aplicada puede comprender un aminoácido seleccionado entre alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glicina, metionina, prolina, treonina, valina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal.
- 60 **[0051]** La solución acuosa aplicada puede comprender normalmente un aminoácido seleccionado entre alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, metionina, prolina, treonina y valina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal.
- 65 **[0052]** La solución acuosa aplicada puede comprender un aminoácido seleccionado entre alanina, ácido

aspártico, ácido glutámico, metionina, prolina, treonina y valina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal.

- 5 **[0053]** Preferentemente, 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, ácido glutámico, cisteína, metionina, prolina y treonina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal, en particular entre ácido aspártico, ácido glutámico, metionina, prolina y treonina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal.
- 10 **[0054]** Preferentemente, 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, ácido glutámico, prolina, treonina, valina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal.
- 15 **[0055]** Preferentemente, en la tercera alternativa en la que la chapa 1 es indiferentemente una chapa obtenida por electrogalvanizado o una chapa obtenida por galvanización en caliente del sustrato 3 de acero, el aminoácido de la solución acuosa aplicada se elige entre ácido glutámico, prolina, treonina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal.
- 20 **[0056]** El aminoácido se selecciona especialmente entre la prolina en forma neutra o de sal, la cisteína en forma neutra o de sal, y una mezcla de las mismas. La prolina es particularmente efectiva para mejorar la adherencia del adhesivo. 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).
- 25 **[0057]** Preferentemente, el aminoácido se selecciona entre prolina en forma neutra o de sal, treonina en forma neutra o de sal y una mezcla de las mismas. La prolina y la treonina permiten de hecho no solo mejorar la compatibilidad de la superficie de la chapa con un adhesivo, sino también mejorar la resistencia a la corrosión de la chapa y las propiedades tribológicas de la superficie de la chapa (lo que la convierte en bien adaptada para su conformación ulterior, principalmente por embutición).
- 30 La mejora de la resistencia a la corrosión puede ponerse de relieve, por ejemplo, haciendo ensayos según las normas ISO 6270-2 de 2005 y/o VDA 230-213 de 2008, y la mejora de las propiedades tribológicas puede ponerse de relieve por ejemplo midiendo el coeficiente de rozamiento (μ) en función de la presión de contacto (MPa), por ejemplo, de 0 a 80 MPa.
- 35 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 el 40 % en peso de cinc (en el mejor de los casos, los otros aminoácidos han permitido observar una mejora de dos de estas propiedades, pero no de las tres).
- 40 **[0058]** La solución acuosa aplicada generalmente comprende de 1 a 200 g/l, en particular de 5 g/l a 150 g/l, normalmente 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 de la compatibilidad del recubrimiento metálico 7 de la chapa 1 con el adhesivo 13 se observó usando una solución acuosa que comprendía de 5 g/l a 100 g/l, en particular
- 45 de 10 a 50 g/l de aminoácido o de una mezcla de aminoácidos.
- [0059]** La solución acuosa aplicada comprende generalmente de 10 a 1.750 mmol/L, en concreto de 40 mmol/L a 1.300 mmol/L, normalmente 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 de sales. La mejora más importante de la compatibilidad
- 50 del recubrimiento metálico 7 de la chapa 1 con el adhesivo 13 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.
- [0060]** 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
- 55 correspondientes al límite de solubilidad del aminoácido a la temperatura a la que se aplica la solución acuosa.
- [0061]** 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 %, normalmente mayor o igual al 75 %, especialmente mayor o igual al 90 %, preferentemente mayor o igual al
- 60 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 %, normalmente mayor o igual al 75 %, en particular mayor o igual al 90 %, preferentemente mayor o igual al 95 %.
- [0062]** La solución acuosa puede comprender sulfato de cinc y/o sulfato de hierro. La proporción de sulfato de
- 65 cinc en la solución acuosa es generalmente inferior a 80 g/l, preferentemente inferior a 40 g/l. Preferentemente, la

solución acuosa está libre de sulfato de cinc y sulfato de hierro. Generalmente, la solución acuosa que comprende un aminoácido 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 cinc. Preferentemente, la solución acuosa está libre de iones de cinc (salvo las trazas inevitables, que podrían provenir, por ejemplo, de la contaminación, por el sustrato, del 5 baño de la solución acuosa).

[0063] 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 cinc, normalmente menos de 0,1 g/l, especialmente menos de 0,05 g/l, por ejemplo, 10 menos de 0,01 g/l, preferentemente menos de 0,005 g/l de iones metálicos que no sean potasio, sodio, calcio y cinc. Normalmente, la solución acuosa está libre de iones metálicos que no sean cinc, sodio, calcio y potasio. La solución acuosa que comprende un aminoácido generalmente comprende pocos iones metálicos distintos del cinc, normalmente menos de 0,1 g/l, en particular menos de 0,05 g/l, por ejemplo, menos de 0,01 g/l, preferentemente 15 menos de 0,005 g/l de iones metálicos distintos del cinc. Normalmente, la solución acuosa está libre de iones metálicos distintos al cinc. En particular, la solución acuosa que comprende un aminoácido generalmente comprende pocos iones de cobalto y/o níquel, normalmente 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. Preferentemente, la solución acuosa está libre de iones de 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 un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB (Sc, Y, La, Ac) o del grupo IVB (Ti, Zr, Hf, Rf). Preferentemente, está libre de 20 iones metálicos (salvo las impurezas metálicas inevitables, que podrían provenir, por ejemplo, de la contaminación, por el sustrato, del baño de la solución acuosa).

[0064] 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. 25

[0065] 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 generalmente cromo. En general, está libre de compuestos que comprenden cromo VI, o más generalmente cromo. 30

[0066] Además, la solución acuosa generalmente está libre de agente oxidante.

[0067] Por otro lado, la solución acuosa generalmente está libre de resina, en particular de resina orgánica. 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 35 termoplástica o termoestable. Más generalmente, la solución acuosa está generalmente libre de polímero.

[0068] La ausencia de resina permite obtener una capa de tratamiento delgada y, por lo tanto, facilitar su eliminación durante el desengrase antes de fosfatar y pintar. En estas condiciones, una resina tiende a dejar residuos que alteran la fosfatación. 40

[0069] El pH de la solución acuosa aplicada comprende generalmente de un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido - 3] a un pH igual al [punto isoeléctrico del aminoácido + 3], en particular 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, 45 cuando el aminoácido es la 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.

[0070] 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], en particular 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 la prolina con un punto isoeléctrico de 6,3, el pH de la solución acuosa es preferentemente de 3,3 a 5,3, en concreto 3,8 a 4,8, normalmente en el rango de 4,0, como 4,3. Tal pH hace posible promover la unión entre el aminoácido y el recubrimiento metálico 55 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 de compatibilidad con los adhesivos 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 piezas en bruto antes de ser moldeada, normalmente por estampado. Para eliminar las impurezas depositadas en la chapa como resultado de este corte, se puede implementar un tratamiento de lavado/reengrase. 60 Esto consiste en aplicar un aceite de baja viscosidad a las superficies de la chapa, después se pule 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 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 isoeléctrico del aminoácido - 1], la amina del 65 aminoácido está poco o nada protonada: los enlaces entre el aminoácido y el recubrimiento metálico 7 serían más

débiles y el aminoácido tendría mayor tendencia a disolverse 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 de compatibilidad más deficitarias de la chapa que se ha sometido a dicho tratamiento con los adhesivos.

5 **[0071]** 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.

[0072] En el sentido de la solicitud, una base o un ácido está indiferentemente en forma neutra y/o de sal. Generalmente, la proporción de ácido es inferior a 10 g/l, en particular 1 g/l en la solución. Preferentemente, 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_3PO_4/NaH_2PO_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).

15 **[0073]** En una realización, la solución acuosa consiste en una mezcla de agua, aminoácido en forma neutra o de sal o una mezcla de aminoácidos independientemente en forma neutra o de 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 las propiedades mejoradas de compatibilidad con los adhesivos. La base o el ácido hacen posible reforzar este efecto. La adición de otros compuestos no es necesaria.

20 **[0074]** 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.

25 **[0075]** La solución acuosa que comprende un aminoácido puede aplicarse por inmersión, aspersion o cualquier otro sistema.

[0076] 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, normalmente entre 1 y 3 µm.

35 **[0077]** 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 está 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.

[0078] Normalmente, 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 comprendida 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 mejoradas de compatibilidad con los adhesivos, incluso cuando se ha sometido a un tratamiento de lavado/reengrase.

50 **[0079]** El recubrimiento metálico 7 de la chapa 1 obtenida se recubre normalmente con una capa que comprende de 0,1 a 200 mg/m², especialmente 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 (por ejemplo, por dosificación acidobásica 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).

60 **[0080]** Generalmente, la capa que comprende un aminoácido (en forma neutra o de sal) o una mezcla de aminoácidos (independientemente en formas neutras o de sales) que recubren el recubrimiento metálico 7 de la chapa 1 obtenida comprende del 50 al 100 % en peso, especialmente del 75 al 100 % en peso, normalmente del 90 al 100 % en peso de aminoácidos (en forma neutra o de sal) o una mezcla de aminoácidos (independientemente en formas neutras o de sales).

65

[0081] 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 y de secado.

[0082] 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

[0083] La banda posiblemente puede enrollarse antes de ser almacenada. Normalmente, antes de dar forma a la pieza, se corta. A continuación, 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.

[0084] Preferentemente, el procedimiento está libre de una etapa de desengrasado (normalmente 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 y/o antes de la aplicación de un adhesivo. De hecho, el aceite o la grasa presentes en la superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 será absorbida en general por el adhesivo que se aplicará posteriormente y que, por tanto, no resulta perjudicial. Además, 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.

[0085] La chapa puede entonces conformarse mediante cualquier método adaptado a la estructura y forma de las piezas que se van a fabricar, preferentemente mediante estampación, como, por ejemplo, estampación en frío. La chapa 1 conformada corresponde entonces a una pieza, por ejemplo, una pieza de automóvil.

[0086] Como se ilustra esquemáticamente en la figura 1, se puede aplicar un adhesivo 13 localmente en al menos una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 sobre la cual se ha aplicado al menos uno de los aminoácidos mencionados anteriormente para permitir, en particular, ensamblar la chapa 1 a otra chapa y así constituir una parte de vehículo automóvil, por ejemplo. El adhesivo 13 puede ser cualquier tipo de cola o de masilla usada de manera clásica en la industria automovilística. Estos adhesivos pueden estar entre adhesivos estructurales, estructurales reforzados (por ejemplo, de tipo «crash») o semiestructurales, masillas de estanqueidad o masillas de fijación, que tienen naturalezas químicas variadas, como epoxi, poliuretano o caucho.

[0087] Una vez ensamblada la chapa 1 en otra chapa por medio del adhesivo 13, el procedimiento puede comprender entonces (o estar libre de):

- 45 - una etapa de desengrase, que se lleva a cabo normalmente 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.

[0088] 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 de sal.

[0089] Preferentemente, un adhesivo 13 está presente localmente en al menos una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 recubierto con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos de la chapa 1.

[0090] La invención se refiere asimismo a un ensamblaje que comprende:

- 60 - una primera chapa 1 tal como se define anteriormente, y
- una segunda chapa, estando la primera chapa 1 y la segunda chapa ensambladas por medio del adhesivo 13 presente localmente en al menos una superficie exterior 15 del recubrimiento metálico 7 recubierto con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos de la primera chapa 1.

65

[0091] La invención también se refiere al uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina, valina y una mezcla de los mismos, en la que 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 la compatibilidad entre un adhesivo 13 y al menos una parte de una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 que recubre al menos una cara 5 con un sustrato 3 de acero, en la que el recubrimiento metálico 7 comprende al menos el 40 % en peso de cinc.

[0092] 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.

[0093] La invención también se refiere a un procedimiento para mejorar la compatibilidad, con un adhesivo 13, de al menos una parte de una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 que recubre 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 cinc,
- 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, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina, valina 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.

[0094] 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.

[0095] A continuación, se describe asimismo el uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre prolina, treonina y una mezcla de las mismas, en la que la prolina y la treonina están independientemente en forma neutra o de 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 parte de una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 que recubre 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 recubre 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 recubre al menos una cara 5 del sustrato 3 de acero,

en la que el recubrimiento metálico 7 comprende al menos el 40 % en peso de cinc.

[0096] 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.

[0097] A continuación, se describe igualmente un procedimiento para:

- mejorar la compatibilidad, con un adhesivo 13, de al menos una parte de una superficie exterior 15 de un recubrimiento metálico 7 que recubre 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 recubre 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 recubre al menos una cara 5 del sustrato 3 de acero,

comprendiendo dicho procedimiento al menos las 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 cinc,
- 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 las mismas, en la que la prolina y la treonina están independientemente en forma neutra o de sal, estando la solución acuosa libre de un compuesto que comprende un metal del grupo IIIB o del grupo IVB.

[0098] 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.

65

Ejemplo 1: Ensayos de tracción

[0099] Para ilustrar la invención, se han realizado ensayos de tracción que se van a describir a continuación a modo de ejemplo no limitativo.

5

[0100] Se han usado muestras de chapas 1 recubiertas con un recubrimiento metálico 7 que comprende aproximadamente el 99 % de cinc (chapa de acero GI), o muestras de chapas 1 de acero electrogalvanizadas que comprenden el 100 % de cinc (chapa de acero EG).

10 **[0101]** Como se ilustra en la figura 2, cada probeta 27 se preparó de la siguiente manera. Se cortaron las lengüetas 29 en la chapa 1 que se va a evaluar. Estas lengüetas 29 tenían dimensiones de 25 mm x 12,5 mm x 0,2 mm.

15 **[0102]** Las lengüetas 29 se sumergieron durante un tiempo de inmersión de 20 segundos a una temperatura de 50 °C en una solución acuosa de aminoácido 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.

[0103] Se aplicó aceite Fuchs® 3802-39S a las lengüetas 29 en una cantidad de 3 g/m².

20

[0104] 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 la empresa Dow® Automotive. Estos adhesivos se han seleccionado porque son adhesivos que conducen convencionalmente a roturas adhesivas antes del envejecimiento y/o después del envejecimiento del adhesivo.

25

[0105] 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.

30 **[0106]** Los ensayos de envejecimiento se llevaron a cabo con las probetas 27 cuyas lengüetas 29 se pegaron con cola BM1044. El envejecimiento natural del adhesivo se simula mediante envejecimiento en una cataplasma húmeda a 70 °C durante 7 o 14 días.

35 **[0107]** 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 rotura de la probeta 27.

[0108] Tras el ensayo, se anotó la tensión máxima de tracción y se evaluó visualmente la naturaleza de la rotura.

40 **[0109]** En la tabla 1 se agrupan los resultados obtenidos sobre la chapa GI.

[0110] En la tabla 2 se agrupan los resultados sobre la chapa electrogalvanizada (EG).

[0111] RCS significa rotura cohesiva superficial.

45

[0112] Como se ilustra en las tablas 1 y 2 siguientes, las chapas 1 que se sometieron a un tratamiento con una solución acuosa que comprendía un aminoácido tal como se definió anteriormente favorecen la aparición de roturas cohesivas superficiales, contrariamente a las chapas de referencia para las cuales solo se constatan roturas adhesivas.

50 **[0113]** En particular, en las chapas GI (tabla 1):

- con el adhesivo BM1496V, las facies de rotura observadas en los ensayos 1 a 5B según la invención están constituidas únicamente por rotura cohesiva superficial, contrariamente a la referencia que no se ha sometido a tratamiento (Ref. 1) en el que se constata un 30 % de rotura adhesiva. A modo de contraejemplo, las chapas 1 que se han sometido a un tratamiento con una solución acuosa que contiene serina o glutamina (ensayos CE1 y CE2) presentan una facies de rotura degradada con respecto a la referencia Ref 1 en sí, siendo la rotura mayoritariamente adhesiva.

55 - Con el adhesivo BM1440G, las facies de rotura observadas en los ensayos según la invención están constituidas también únicamente por rotura cohesiva superficial, contrariamente a la referencia que no se ha sometido a tratamiento (Ref. 2) en la que se constata el 20 % de rotura adhesiva;

- Con el adhesivo BM1044, se observó que la adherencia del adhesivo en las chapas según la invención (ensayos 7A a 7C) envejece mejor que en la referencia, después de 7 y 14 días de cataplasma húmeda.

60 **[0114]** En particular, en las chapas electrogalvanizadas (tabla 2):

65

- con el adhesivo BM1496V, las facies de rotura observadas en los ensayos 8A a 9B según la invención están constituidos mayoritariamente por rotura cohesiva superficial, contrariamente a la referencia que no se ha sometido a tratamiento (Ref. 6) en la que se constata el 40 % de rotura adhesiva;

- con el adhesivo BM1044, se observó que la adherencia del adhesivo en las chapas según la invención (ensayos 5 10A-10B) envejece mejor que en la referencia (Ref 7-Ref 8), después de 7 días de cataplasma húmeda. A modo de contraejemplo, las chapas 1 que se han sometido a un tratamiento con una solución acuosa que comprende serina o glutamina (ensayos CE3 y CE5) presentan una facies de rotura degradada con respecto a la referencia en sí, siendo la rotura mayoritariamente adhesiva.

10 **[0115]** 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: Máximas tensiones de tracción y naturaleza de la rotura para probetas basadas en chapas GI probadas.

N.º Ensayo	Adhesivo	Amino ácido	Concentración g/L	pH	Envejecimiento (días)	Tensión máx. MPa	Facies de rotura (RCS)	
1	BM1496V	Ácido glutámico	0,01	Natural	NA	18,0	80 %	
2A		L-prolina	20	4	NA	17,8	100 %	
2B			50			16,8	100 %	
2C			100			15,1	100 %	
2D			150			14,4	100 %	
3A		L-alanina	20	4	NA	17,2	100 %	
3B			50			15,7	100 %	
3C			100			15,3	100 %	
3D			150			13,1	100 %	
4A		L-treonina	20	4	NA	16,8	100 %	
4B			50			15,9	100 %	
4C			80			15	100 %	
4D			100			14,8	100 %	
5A		L-valina	20	4	NA	17	100 %	
5B			50			17,1	100 %	
Ref 1		NA	NA	NA	NA	NA	17,9	70 %
CE1		L-glutamina	20	Natural	NA	NA	17,6	5 %
CE2		L-serina	20	Natural	NA	NA	15,4	0 %
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		NA	NA	NA	NA	7	12	80 %
Ref 5	NA	NA	NA	NA	14	11,5	60 %	

Tabla 2: Máximas tensiones de tracción y naturaleza de la rotura para probetas basadas en chapas electrogalvanizadas probadas.

N.º Ensayo	Adhesivo	Amino ácido	Concentración (g/L)	pH	Envejecimiento (días)	Tensión Máx. (MPa)	Facies de rotura (RCS)
8A	BM1496V	L-cisteína	20	natural	NA	14,2	80 %
8B			50			12,9	95 %
9A		L-prolina	20	natural	NA	12,2	95 %
9B			50			10	100 %
Ref 6		NA	NA	NA	NA	14,6	60 %
10A	BM1044	L-cisteína	30	natural	NA 7	14,2	100 %
10B						12	100 %
Ref 7		NA	NA	NA	NA 7	16,2	100 %
Ref 8						13,5	80 %
CE3		L- glutamina	20	natural	7	13,1	50 %
CE4		L-serina	20 50	natural	7	9	40 %
CE5					5,8	10 %	

5 Ejemplo 2: Ensayo del coeficiente de rozamiento (μ) en función de la presión de contacto (MPa) y ensayos de resistencia a la corrosión para los aminoácidos prolina y treonina

2.1. Ensayos de resistencia a la corrosión

10 **[0116]** A fin de ilustrar la invención, se realizaron ensayos 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 el 99 % de cinc (chapa de acero GI), o muestras de chapas 1 de acero electrogalvanizadas que comprenden el 100 % de cinc (chapas de acero EG), a las que se aplicó:

- 15 - una solución acuosa de prolina o treonina cuyo pH en su caso se ajustó agregando H_3PO_4 , y después
- aceite Fuchs® 3802-39S en una cantidad de 3 g/m²,
- y tras haber sido selladas.

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. 2.2. Ensayo de medición del coeficiente de rozamiento (μ) en función de la presión de contacto (MPa)

[0117] Para ilustrar la invención, se han llevado a cabo ensayos para medir el coeficiente de rozamiento (μ) en función de la presión de contacto (MPa) y se describen a modo de ejemplos no limitativos.

25

[0118] Se usaron muestras de chapas 1 de acero recubiertas con un recubrimiento metálico 7 que comprenden aproximadamente el 99 % de cinc (chapa de acero GI de calidad DX56D, espesor 0,7 mm), muestras de chapas de acero electrogalvanizadas 1 cuyo recubrimiento incluía el 100 % de cinc (chapa de acero EG calidad DC06, espesor 0,8 mm), muestras de chapas 1 de acero Fortiform® electrogalvanizadas, cuyo recubrimiento comprendía el 100 % de cinc (7,5 μ m en ambas caras) o muestras de chapas 1 de acero recubiertas por deposición por chorro de vapor sónico (Zn JVD), cuyo recubrimiento comprendía el 100 % de cinc (7,5 μ m en ambas caras).

[0119] 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 s a una temperatura de 50 °C en una solución acuosa de prolina o de treonina cuyo pH se había ajustado en su caso

35

mediante la adición de H_3PO_4 . Se aplicaron Fuchs® 3802-39S (en una cantidad de 3 g/m²), Fuchs® 4107S (a saturación) o QUAKER 6130 (a saturación) en un lado de las muestras.

ES 2 792 978 T3

[0120] A continuación, se midió el coeficiente de rozamiento (μ) en función de la presión de contacto (MPa) variando la presión de contacto de 0 a 80 MPa:

- en la muestra de la chapa tratada con la solución acuosa de prolina o de treonina así preparada, y
- 5 - en una muestra de chapa recubierta no tratada con un aminoácido (control).

[0121] Se realizaron varias fases de ensayo (fases A, B y C en la tabla 3 mostrada a continuación).

[0122] Como se ilustra en la tabla 3 a continuación, se ha observado que la aplicación de una solución acuosa de prolina o de treonina permite:

- reducir el coeficiente de rozamiento con respecto a una chapa recubierta no tratada por dicha solución (control), y/o
- evitar un rozamiento con deslizamiento («stick slip» en inglés), mientras que a determinadas presiones se observa un rozamiento con deslizamiento para una chapa recubierta por dicha solución (control).
- 15 - conservar un bajo coeficiente de rozamiento después de tratamiento térmico de desgasificación.

Tabla 3: Propiedades tribológicas (observación de un rozamiento por deslizamiento y coeficiente de rozamiento μ) en función de la presión ejercida) para las muestras de chapas sometidas a ensayo.

Chapa	Aceite	Solución acuosa aplicada				Presión (MPa) a la que se observa el rozamiento de deslizamiento	Coeficiente de rozamiento (μ)		
		Aminoácido (natural)	Concentración de aminoácidos (g/L)	pH de la solución acuosa	a 40 MPa		a 60 MPa	a 80 MPa	
GI	Fuchs 3802-39S	Ninguno (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			
GI	Fuchs 3802-39S	100	5,6	NA	0,115	0,110	0,100		
		Ninguno (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	
		Ninguno (control)	NA	NA	43	0,170	0,200	0,190	
		Prolina	50	Natural	NA	0,120	0,120	0,120	
EG DC06	Quaker	Treonina	20	natural	NA	0,125	0,125	0,110	
		Ninguno (control)	NA	NA	18	0,19	0,16	0,14	
		Prolina	70	natural	NA	0,15	0,12	0,11	
		Prolina***	70	natural	NA	0,15	0,12	0,11	
		Ninguno (control)	NA	NA	NA	0,18	0,15	0,13	
		Prolina	70	natural	NA	0,13	0,12	0,11	

(continuación)

Chapa	Aceite	Solución acuosa aplicada	pH de la solución acuosa			Presión (MPa) a la que se observa el rozamiento de deslizamiento			
			Aminoácido (natural)	Concentración de aminoácidos (g/L)	pH	a 40 MPa	a 60 MPa	a 80 MPa	
GI	Fuchs 3802-39S	A	Ninguno (Control)	NA	NA	21	0,180	0,190	0,200
			Prolina	50	6,3	NA	0,145	0,160	0,150
			Prolina	100	6,3	NA	0,120	0,120	0,105
			Prolina	150	6,3	NA	0,110	0,105	0,105
			Treonina	20	5,6	NA	0,130	0,155	0,140
GI	Fuchs 3802-39S	c	Treonina	50	5,6	NA	0,110	0,110	0,100
			Prolina	80	5,6	NA	0,110	0,100	0,090
			Prolina	100	5,6	NA	0,115	0,110	0,100
			Prolina	NA	NA	18	0,18	0,19	0,17
			Prolina	80	4,0*	NA	0,13	0,13	0,12
EG DC06	Quaker	c	Prolina**	80	4,0*	NA	0,14	0,14	0,13
			Ninguno (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
			Ninguno (control)	NA	NA	18	0,19	0,16	0,14
EG DC06	Quaker	c	Prolina	70	natural	NA	0,15	0,12	0,11
			Prolina***	70	natural	NA	0,15	0,12	0,11
			Ninguno (control)	NA	NA	NA	0,18	0,15	0,13
			Prolina	70	natural	NA	0,13	0,12	0,11
			Prolina	70	natural	NA	0,13	0,12	0,11

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una chapa (1), que comprende al menos las etapas de:
 - 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 cinc,
 - 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, lisina, metionina, prolina, treonina, valina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de 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 al 50 %, preferentemente mayor o igual al 75 %.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una etapa previa de preparación del sustrato (3) de acero, en el que al menos una cara (5) está recubierta con un recubrimiento metálico (7), seleccionado entre galvanización en caliente y electrogalvanizado del sustrato (3) de acero.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el recubrimiento metálico (7) se
 - 20 selecciona entre un recubrimiento de cinc GI, un recubrimiento de cinc GA, una aleación de cinc y aluminio, una aleación de cinc y magnesio y una aleación de cinc, magnesio y aluminio, preferentemente el recubrimiento metálico (7) 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, y el resto del recubrimiento metálico es 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.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el aminoácido se selecciona entre alanina, ácido aspártico, cisteína, metionina, prolina, treonina, valina y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal, preferentemente el aminoácido se selecciona entre prolina en forma neutra o de sal, cisteína en forma neutra o de sal y una mezcla de las mismas, preferentemente prolina en forma neutra o de sal.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el sustrato (3) de acero en el que al menos una cara (5) está recubierta con un recubrimiento metálico (7) ha sido preparado por galvanización en caliente y el aminoácido se selecciona entre alanina, prolina, treonina y valina, y una mezcla de los mismos, estando cada aminoácido en forma neutra o de sal.
- 35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución acuosa comprende de 1 a 200 g/L de aminoácido en forma neutra o de sal o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o de sal, o de 10 a 1.750 mmol/L de aminoácido en forma neutra o de sal o una mezcla de aminoácidos en forma neutra o de sal.
- 40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución acuosa tiene un pH 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].
- 45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución acuosa se aplica a una temperatura comprendida entre 20 y 70 °C y/o en el que la solución se aplica durante un tiempo comprendido entre 0,5 y 40 segundos en la superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7).
- 50 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución se aplica mediante recubrimiento por rodillo.
10. 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
 - 55 un aminoácido, una etapa de secado, preferentemente realizada sometiendo la chapa (1) a una temperatura comprendida entre 70 y 120 °C durante 1 a 30 segundos.
11. 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
 - 60 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.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa
 - 65 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), preferentemente mediante estampado.

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, la etapa de secado opcional, la etapa opcional de aplicación de una película de grasa o aceite, la etapa opcional de conformado de la tela (1), una etapa de aplicación de un adhesivo (13) localmente en al menos una superficie exterior (15) de un recubrimiento metálico (7) recubierto con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos.

10 14. Chapa (1) que se puede obtener por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15 15. 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.

20 16. Chapa (1) según la reivindicación 14 o 15, 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.

25 17. Chapa (1) según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, que puede obtenerse por el procedimiento según la reivindicación 13, que comprende un adhesivo (13) presente localmente en al menos una superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) recubierta con una capa que comprende un aminoácido o una mezcla de aminoácidos.

30 18. Ensamblaje que comprende:

- una primera chapa (1) según la reivindicación 17, y
- una segunda chapa,

estando la primera chapa (1) y la segunda chapa ensambladas por medio del adhesivo (13) presente localmente en al menos una superficie exterior (15) del recubrimiento metálico (7) de la primera chapa (1).

35 19. Uso de una solución acuosa que comprende un aminoácido seleccionado entre alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, glicina, lisina, metionina, prolina, treonina, valina y una mezcla de los mismos, en el que cada aminoácido está en forma neutra o de sal, la solución acuosa está libre de un compuesto que comprenda 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 recubrimiento metálico (7) que recubre al menos una cara (5) con un sustrato (3) de acero, en el que el recubrimiento metálico (7) comprende al menos el 40 % en peso de cinc.

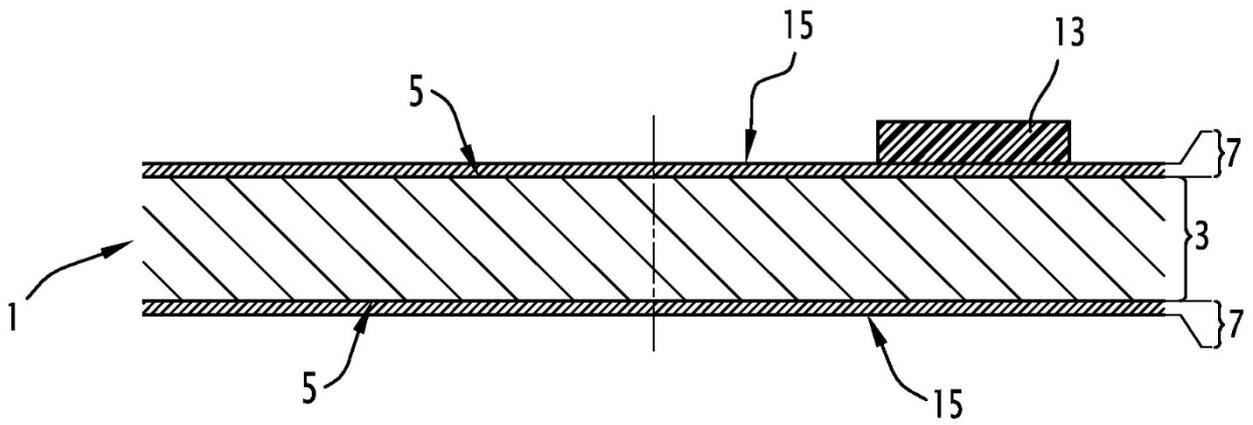


FIG.1

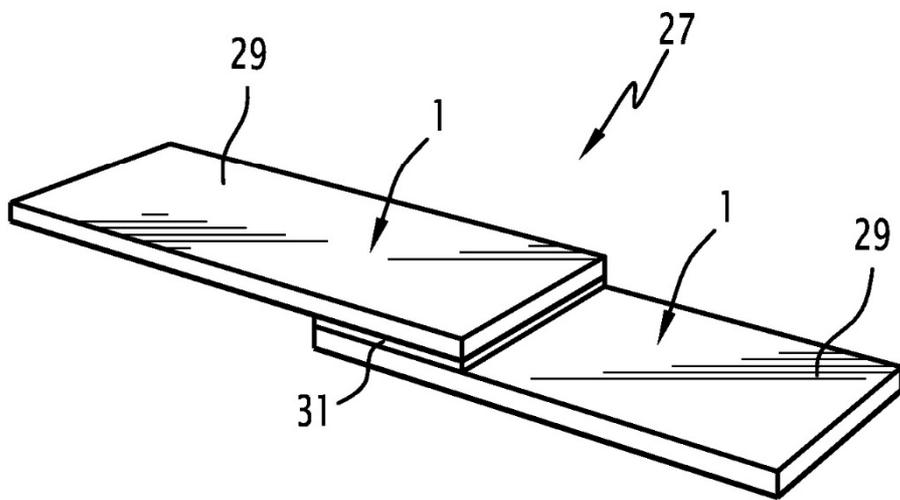


FIG.2

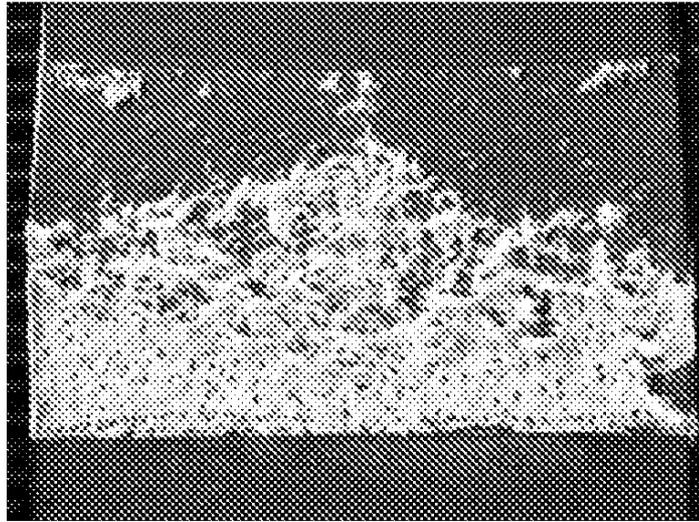


FIG.3

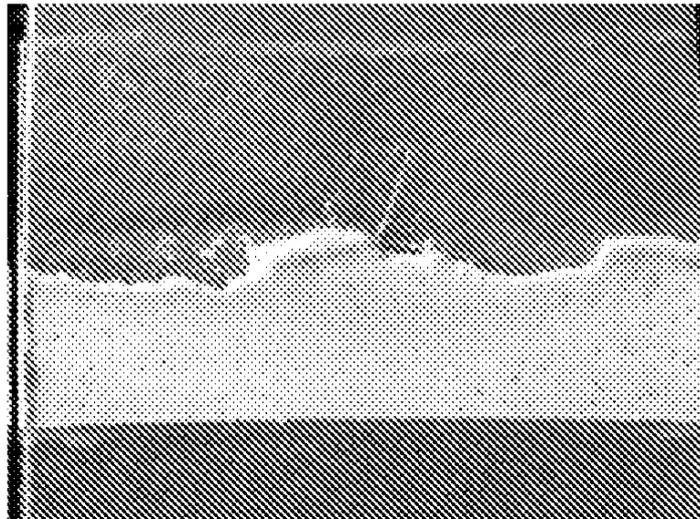


FIG.4