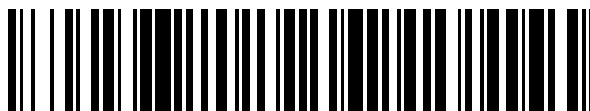


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 313**

51 Int. Cl.:

D07B 1/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2010** **E 10798550 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 2516729**

54 Título: **Cordón revestido de latón con un gradiente de zinc en el revestimiento y su método de fabricación**

30 Prioridad:

23.12.2009 EP 09180692

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2015

73 Titular/es:

NV BEKAERT SA (100.0%)
Bekaertstraat 2
8550 Zwevegem, BE

72 Inventor/es:

BUYTAERT, GUY y
SOMERS, ALBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 550 313 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

Cordón revestido de latón con un gradiente de zinc en el revestimiento y su método de fabricación

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a cables de acero para el refuerzo de artículos de caucho. Los cables de acero muestran un comportamiento de adhesión mejorado a tiempos de curado cortos y después de envejecer. Los artículos de caucho se pueden convertir en neumáticos de cualquier tipo tales como neumáticos para camiones, para turismos o para todo-terrenos, mangueras y tuberías flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, cadenas de caucho, cuerdas de sierra y otros artículos en los que es útil un material compuesto de refuerzo de caucho.

Antecedentes de la invención

Incluso antes de la primera introducción del neumático radial (el "Michelin X", en 1948) se sabía que los cables de acero revestidos de latón formaban un material compuesto excelente con el caucho. La clave para ello era la adhesión entre el caucho y el latón a un alto nivel tal que "el caucho se desgarraba en lugar de que el caucho se separa del cable de acero" (documento GB 515.734 de 1939). Desde entonces se ha realizado un esfuerzo constante para mejorar esta unión del cable de acero sobre latón al caucho.

No obstante, la fuerza de la unión no es estable y evoluciona bajo influencias estáticas y dinámicas. Por tanto se ha vuelto habitual determinar la fuerza de unión en diferentes fases:

- en el curado regular (RC) que es el tiempo TC90 más 5 minutos, siendo TC90 el tiempo al cual el caucho alcanza el 90 % de su par máximo sobre una curva de reómetro tomada a la temperatura de vulcanización
- en el sobre-curado (OC) cuando el caucho se cuece muy por encima de su tiempo de curado normal (normalmente tomado dos veces el tiempo de un curado regular o superior)
- en el infra-curado (UC) cuando el caucho se vulcaniza durante aproximadamente la mitad del tiempo de curado regular
- después del curado en humedad (CH): muestras de RC se mantienen a 93 °C en un entorno a una humedad relativa del 95 % durante 3, 7 o 14 días
- después del envejecimiento en vapor (SA): en el que muestras de RC se cuecen al vapor a 105 °C durante 1 o 2 días.

Estos ensayos acelerados simulan más o menos lo que ha de soportar un neumático durante su vida útil total. Por una parte no sólo se ha de tener en cuenta el nivel de adhesión inicial, sino que también se debe garantizar la retención de la adhesión durante las diferentes circunstancias mencionadas.

La fuerza de la unión después de diferentes condiciones de vulcanización y/o tratamientos de envejecimiento en general se evalúa en un ensayo de extracción como se plantea en la norma ASTM D 2229-04, más detallada en el folleto de la BISFA ("The International Bureau for the Standardisation of Man-made Fibers") "*Internationally agreed methods for testing of steel tyre cord*", 1995 Edition, "*E12 Determination of static adhesion to rubber compound*". En este ensayo se insertan cables de acero en un caucho con forma de bloque y se extraen del caucho a lo largo de la dirección axial del cable de acero después de su vulcanización. La fuerza máxima (en N) obtenida se indica como "fuerza de extracción". Además, se realiza una evaluación cualitativa del "grado de cobertura del caucho" (GCC) (por lo general en una escala porcentual). Para incrementar el poder de discriminación del ensayo, se promedian diversos resultados individuales.

En la actualidad, la gran cantidad de investigaciones de adhesión del caucho a latón se han concentrado en torno a lo que se puede llamar un "modelo de adhesión convencional" para la adhesión del latón al caucho en compuestos vulcanizables de azufre. La evolución en este modelo se puede seguir a través de una serie de documentos importantes:

- G. Haemers, "*The Influence of the Interface Reaction on the Rubber-to-brass Adhesion and Adhesion Retention*", Adhesion 4, editado por K.W. Allen, Applied Science Publishers Ltd. Barking, Essex, Inglaterra, 1980;
- W.J. Van Ooij, "*Mechanisms and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords, An Overview*", presentado en la 124ª ACS Rubber Division Meeting IRC 1983, artículo #59 y publicado en Rubber Chemistry and Technology, Volumen 57, 1984, página 421;
- W.J. Van Ooij, "*Rubber-Brass Bonding*", capítulo 6, p163-195, Rapra Technology Ltd., 2001.

A medida que el número de artículos en torno a este tema se incrementa exponencialmente, se han vuelto indispensables guías de revisión tales como:

- W.S. Fulton, "*Steel tire cord-rubber adhesion, including the contribution of cobalt*" en Rubber Chemistry and Technology, Volumen 78, 2005, páginas 426-456.

- W.J. Van Ooij, Prasan B. Harakuni, y Guy Buytaert, “*Adhesion of Steel Tire Cord to Rubber - A Review*”, en *Rubber Chemistry and Technology*, Volumen 82, ed. 3, 2009, páginas 315-339.

El modelo de adhesión convencional se describirá a continuación. La intención no es abarcar sino ilustrar los puntos sobresalientes que se han de entender para apreciar el carácter no evidente de la invención.

Sobre el cable de acero revestido de latón –en condiciones atmosféricas normales y de temperatura– se formará una capa estratificada en la interfase aire-latón como se muestra en la Figura 1a. El cobre y el zinc –ambos metales– se oxidan fácilmente con el oxígeno. No obstante, los átomos de zinc –que tienen una mayor afinidad por el oxígeno– mantienen la difusión hacia la superficie durante más tiempo que el cobre y se forma una capa de óxido de zinc ZnO (100 Å) –en la que hay presentes inclusiones remanentes de óxido de cobre (Cu)– por debajo de la superficie externa de la capa de óxido de cobre Cu₂O (5 Å). En la parte superior de la capa de latón en bruto CuZn (500 Å) se forman islas de óxido de zinc ZnO mediante la incorporación de oxígeno. Los números entre paréntesis proporcionan indicaciones aproximadas del espesor de las respectivas capas. El equilibrio Cu/Zn resultante en el porcentaje en masa a lo largo del revestimiento se indica a la izquierda del dibujo de la Figura 1a.

El compuesto de caucho sin vulcanizar es una mezcla líquida muy viscosa de diversos constituyentes de los cuales los siguientes desempeñan un papel importante en el proceso de adhesión:

- caucho: caucho natural (NR), caucho de estireno-butadieno (SBR), o caucho de butadieno (BR). El grado de saturación de enlaces tiene influencia en la unión.
- Azufre: mezclado en forma de ciclo-octaazufre (S₈) es crucial en la formación de enlaces y naturalmente también en la vulcanización del caucho.
- Los ingredientes acelerantes inician y catalizan la incorporación de azufre a la red polimérica aleatoria de caucho. Normalmente son de tipo sulfenamida tales como CBS (n-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida), DCBS (n,n-diciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida) y/o TBBS (n-t-butil-2-benzotiazol sulfenamida). Son cruciales para la formación del enlace ya que junto con el azufre forman agentes activos sulfurantes que donan azufre para la reticulación del caucho y la formación de la película de interfase de sulfuro.
- Complejos orgánicos que contienen cobalto –por lo general una sal orgánica de cobalto tal como naftenato de cobalto, estearatos de cobalto o complejos de decanoato de cobalto y boro– se mezclan como promotores de la adhesión. El objeto principal de la introducción de estos compuestos no es aumentar el nivel global de adhesión, sino más bien mejorar la retención de la adhesión con el tiempo (véase más adelante).

Otros constituyentes son aceites de procesamiento (para la mezcla del caucho), agentes de relleno (tales como negro de humo o sílice, para incrementar las propiedades mecánicas del caucho curado), antioxidantes (por ejemplo de tipo amina, para reducir el deterioro de las propiedades del caucho), un sistema activador (tal como óxido de zinc en combinación con ácido esteárico), resinas (tales como hexametoximetilmelamina (HMMM)) o resina de resorcinol formaldehído (RFR, las resinas parecen tener un efecto sinérgico sobre la adhesión al combinarse con sales de cobalto) y se añaden otros ingredientes para otras propiedades.

En general se acepta que durante la vulcanización del material compuesto de caucho-latón se forma una capa de sulfuros sobre la interfase de latón-caucho que preferentemente comprende sulfuro de cobre no estequiométrico Cu_xS (con “x” en torno a 1,8) y menos de sulfuro de zinc. El sulfuro de cobre crece dendríticamente (“como un árbol”) en el caucho líquido viscoso antes de que se desencadene la reacción de vulcanización mediante el acelerante. El caucho vulcanizado se intercala con las dendritas de sulfuro de cobre y proporciona un buen enlace. La capa de sulfuro no debe superar un grosor de 250 nm aproximadamente. El sulfuro de zinc (ZnS) crece junto con el Cu_xS pero la velocidad a la cual crece el ZnS se reduce por la presencia del compuesto de cobalto. El ZnS no aporta por sí mismo a la fuerza de unión.

Los diversos elementos de una capa de adhesión están indicados en la Figura 1b en la que “Rbb” indica el caucho vulcanizado, “Cu_xS/ZnS (500 Å)” indica la capa dendrítica de sulfuro, junto con las capas de “Cu_xS (20 Å)” y “ZnS (50 Å)”. Cabe señalar que el cobre metálico ha desaparecido de la capa de ZnO (100 Å).

La fuerza de adhesión inicial del enlace del latón y el caucho depende de la composición, el espesor y la morfología de esta capa de sulfuro, que a su vez se determina mediante (únicamente del lado del cable de acero):

- El contenido de cobre del revestimiento de latón que a su vez determina la naturaleza de la capa de ZnO. Se ha comprobado que revestimientos con un mayor contenido de cobre (por encima del 67,5 % en peso de Cu, que contienen principalmente latón de fase α) producen revestimientos de ZnO no homogéneos después de trabajar en frío, mientras que revestimientos con un bajo contenido de cobre (por ejemplo, el 63,5 % en peso de Cu, que contienen latón de fase α y β) producen un revestimiento de ZnO cerrado, delgado y homogéneo después de trabajar en frío. Este último revestimiento es mucho más preferido puesto que reduce el crecimiento del Cu₂S estequiométrico que precipita en la interfase de caucho-latón en forma de cristales quebradizos que no se añaden a la adhesión de la capa de sulfuro. Un revestimiento homogéneo de ZnO también da lugar a una capa de Cu_xS más delgada y homogénea. Por tanto, en

general se acepta que es indispensable la presencia de una capa cerrada y homogénea de ZnO para obtener un buen nivel de adhesión.

- La pureza de la superficie del revestimiento, es decir, la presencia de inhibidores de la reactividad (tales como restos de lubricación) inhibe la formación de Cu_xS .
- Además, el revestimiento de latón no se debe considerar que sea un revestimiento cerrado al 100 %. Una pequeña parte del acero sale a la superficie pero esto no es perjudicial para la retención de la adhesión.

Cabe señalar que en muchos casos el deseo de que haya una capa de óxido de zinc en la superficie del revestimiento se expresa en términos de tener una baja concentración de cobre en la superficie. Véase, por ejemplo, documento EP 0 265 993.

La pérdida de adhesión después del tratamiento OC, CH o SA se atribuye principalmente a la posterior “deszincificación” de la capa de latón que se encuentra bajo la película de sulfuro. Bajo la influencia de calor y humedad, el Zn se difundirá aún más fuera de la capa de latón hasta por debajo de la capa de sulfuro y engrosará la capa de ZnO mientras también se forma $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Esto da lugar a un debilitamiento de la capa de enlace. La presencia de compuestos de cobalto en el caucho reduce enormemente esta difusión puesto que se presume que los iones de Co^{2+} modificarán la estructura defectuosa del óxido de zinc –y también del sulfuro de cobre– y así la hará menos penetrable a los iones de Zn^{2+} . El uso de complejos orgánicos que contienen cobalto por tanto es ubicuo en la industria de los neumáticos y en la industria del caucho en general.

No obstante, el uso de compuestos que contienen cobalto en el caucho también tiene una profunda influencia sobre las propiedades mecánicas del caucho curado con el tiempo tal como un incremento en la velocidad de propagación de las grietas. Esto es debido a que el cobalto –como la mayoría de metales de transición– es un catalizador de la oxidación que promueve la oxidación de las moléculas de dieno del caucho. Por tanto, la búsqueda de la cantidad óptima de compuesto de cobalto en el caucho de adhesión para encontrar un equilibrio entre la retención de la adhesión y el envejecimiento del caucho es una tarea inacabada para todos los fabricantes de neumáticos. Además, la cantidad de cobalto liberada al medio ambiente por los miles de millones de neumáticos que se reciclan, en su mayoría por incineración (por ejemplo, en los hornos de cemento), es inmensa y supone una amenaza para el medio ambiente. Por último, el cobalto es un material estratégico y es bastante caro. Por tanto al añadirlo a todo el compuesto se añade demasiado, puesto que únicamente tiene una función positiva en la capa de adhesión que tiene 100 nm de “espesor” aproximadamente.

Por tanto, ha habido un esfuerzo constante para hallar formas para al menos reducir la cantidad de cobalto en un neumático mediante la fijación del cobalto a la superficie del cable de acero, es decir, ponerlo únicamente donde sea necesario. Esto optimizaría la retención de la adhesión, reduciría el envejecimiento del caucho, reduciría el crecimiento de grietas y reduciría el uso de cobalto. Se han acometido intentos en diversas direcciones tales como:

- Dar a los filamentos un tratamiento oleoso inmediatamente después de estirarlos, en el que el aceite contiene un compuesto de cobalto (documentos JP 2003171887, US 7152644, EP 1243692).
- Dar a los filamentos un tratamiento superficial con agentes que comprenden un agente de acoplamiento de silano y un compuesto que contiene cobalto (documentos KR 10-2001-0019497, WO 2006/001199)
- Extraer los filamentos en un lubricante que contiene cobalto (documentos US 6372697, EP 1172430).

Estas soluciones tienen el inconveniente de que se introducen aceites lubricantes que contienen cobalto en el espacio de trabajo con los problemas sanitarios y de seguridad asociados. Además, el cobalto no se encuentra metálicamente unido a latón y se puede verter en el procesamiento posterior de los filamentos.

- Otros métodos buscan aplicar el cobalto en forma metálica encima del revestimiento de latón por medio de métodos de deposición física de vapor (documentos EP 0314230, EP 0872511).

Estas soluciones tienen el inconveniente de que el método de aplicación es caro y consume energía.

- Los primeros métodos desarrollados para incorporar cobalto a revestimientos de latón eran electrolíticos, con los que se forman capas consecutivas de Cu, Co y Zn sobre un cordón de diámetro intermedio seguido por la difusión mutua por calor: documentos US 4255496, US 4265678. El semi-producto resultante se extrae posteriormente hasta el filamento de diámetro final.

Cuando se sigue este último procesamiento, el cobalto se incorpora en su estado metálico al revestimiento de latón que es mucho menos perjudicial para el medio ambiente y la salud. El uso de sustancias que contienen cobalto está limitado a la zona intermedia del cable, que se puede controlar mucho mejor con respecto a las precauciones de seguridad y sanitarias.

Aparte del cobalto, se han identificado otros metales y se ha demostrado que también aportan mejoras en la retención de la adhesión. Por tanto, como alternativa al cobalto (Co) se puede usar el siguiente grupo de metales como tercer metal en la aleación ternaria:

- níquel (Ni): véanse, por ejemplo documentos EP 0343254, GB 2039580
- hierro (Fe), véase, por ejemplo documento US 4446198
- estaño (Sn), véanse, por ejemplo documentos EP 1730322, US 2003/0003319
- manganeso (Mn), véase, por ejemplo documento US 4677033
- molibdeno (Mo), documento EP 0188036

Uno de los inconvenientes de las aleaciones ternarias galvanizadas es que la acumulación de la adhesión inicial en compuestos de caucho sin cobalto es más lenta que con las aleaciones normales de latón. Este problema también se produce para el níquel como se explica en el documento EP 0343254. Una acumulación de la adhesión demasiado lenta se incrementa con el ciclo de vulcanización del neumático que da lugar a un menor rendimiento de producción. Aunque este gradiente inicial lento de vulcanización se puede compensar añadiendo complejos orgánicos de cobalto al caucho, esto puede anular las ventajas de revestimiento ternario. Esta fue una de las razones por las que los revestimientos de aleaciones ternarias no tuvieron éxito en la década de los 80 del siglo pasado.

Divulgación de la invención

Por tanto, un objeto de la invención es mejorar adicionalmente la técnica anterior de forma notable al mejorar los revestimientos de latón ternarios sobre cables de acero. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un cable de acero con un revestimiento de aleación ternaria o cuaternaria a base de latón que tenga una retención mejorada de la adhesión y más en particular tenga una acumulación de la adhesión rápida. Es otro objeto más de la invención proporcionar un método sobre cómo producir dicho cable de acero mejorado con un revestimiento de aleación ternaria o cuaternaria. También es un objeto de la invención proporcionar un sistema de adhesión entre el caucho y los cables de acero en el que el caucho está libre de complejos orgánicos de cobalto añadidos.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención se proporciona un cable de acero para el refuerzo de artículos de caucho.

El término “cable de acero” se debe considerar en su sentido más amplio: un único filamento –por ejemplo, una varilla o un cordón– también se considera un “cable de acero”. Por otra parte, el cable de acero puede estar compuesto de múltiples filamentos cableados o agrupados juntos en una hebra o incluso simplemente agrupados juntos en un haz de filamentos esencialmente paralelos. Dichas hebras o haces a su vez se pueden cablear o agrupar juntos en una cuerda. Todos estos ensamblajes –incluyendo el filamento individual– se consideran –para los fines de esta solicitud– “cables de acero”.

Los filamentos del cable de acero comprenden un sustrato de acero con un revestimiento. Una composición de acero típica para su uso en un cable de acero tiene un contenido de carbono mínimo del 0,65 %, un contenido de manganeso que oscila entre el 0,40 % y el 0,70 %, un contenido de silicio que oscila entre el 0,15 % y el 0,30 %, un contenido máximo de azufre del 0,03 %, un contenido máximo de fósforo del 0,30 %, todos los porcentajes que son porcentajes en peso. Únicamente hay trazas de cobre, níquel y/o cromo. Una composición de acero típica para un cable de acero de alta resistencia tiene un contenido mínimo de carbono del 0,80 % aproximadamente, por ejemplo, del 0,78-0,82 % en peso. Además, el “cable de acero” no necesariamente existe sólo en forma de “filamentos de acero”: no se excluyen *per se* tipos de cables híbridos que comprenden otras fibras naturales o fabricadas por el hombre tales como fibras de aramida o de nailon. La presencia de un único filamento de acero es –para los fines de esta solicitud– suficiente para considerarlo un “cable de acero”.

La atención de la invención se centra en el revestimiento sobre el filamento de acero. El revestimiento está fabricado de una aleación que comprende cobre y zinc y uno o dos metales adicionales. Por tanto, el revestimiento es una aleación ternaria o cuaternaria a base de latón. El otro metal adicional puede ser cobalto (Co) que es el más preferido. Igualmente preferido es el níquel (Ni). Otros metales preferidos que son igualmente adecuados son el hierro (Fe), el estaño (Sn), el manganeso (Mn), el indio (In), el bismuto (Bi), y el molibdeno (Mo). Para el caso de hierro (Fe), este debe estar integrado en el revestimiento de la aleación. Por tanto no se considera la difusión del hierro desde el sustrato de acero hacia el revestimiento y tampoco mejora la retención de la adhesión hasta el nivel esperado.

Como alternativa adicional, el revestimiento puede ser una aleación cuaternaria que comprende cobre, zinc y dos metales seleccionados del grupo de Co, Ni, Fe, Sn, Mn, In, Bi, Mo. De nuevo los revestimientos cuaternarios son conocidos en general, y Cu-Zn-Ni-Co en particular (véase documento EP 0175632). Este último es el más preferido.

El uno o dos metales adicionales al latón se encuentran presentes en el grueso del revestimiento. Con ello se quiere decir que el uno o dos metales no se pueden discernir en forma de capas en el revestimiento, es decir, el uno o dos metales se encuentran a lo largo de todo el espesor del revestimiento. Por tanto no se considera uno o dos metales en forma de capas –como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0314230 o EP 0188036. El uno o dos metales se encuentran presentes en forma de primeras capas superiores hacia el sustrato. Esto se puede evaluar mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X como se explica más adelante.

El espesor del revestimiento se encuentra entre 50 y 400 nm, más preferentemente entre 120 y 220 nm. Este es un espesor promedio como se determina habitualmente usando AAS (espectroscopía de absorción atómica) o ICP (plasma acoplado por inducción) como se describe en el folleto de la BISFA ("The International Bureau for the Standardisation of Man-made Fibres") "*Internationally agreed methods for testing steel tyre cord*", método E11/1

"*Determination of mass and composition of brass coating: Atomic Absorption Spectroscopy*", método E11/2 "*Determination of mass and composition of brass coating: Inductively Coupled Plasma (ICP) method*" o método E11/4 "*Determination of mass and composition of brass coating: X-ray fluorescence – wet method*", pero teniendo en cuenta la presencia del uno o los dos metales adicionales. El método E11/1, E11/2 y E11/4 expresan el resultado en "B gramos de revestimiento por kg de cordón revestido". Esto se puede convertir fácilmente en el espesor promedio

"t" (en nm) mediante:

$$t = 235 \times B \times d$$

en la que "d" es el diámetro del filamento en mm.

En la misma medición se puede determinar la concentración de masas del cobre, zinc y el uno o dos metales adicionales. A partir de la concentración de masas, se puede calcular la concentración atómica de cada uno de los metales con respecto al número total de átomos de metales en el revestimiento. Preferentemente, la concentración atómica de cobre se encuentra entre el 58 y el 75 % atómico. La concentración atómica del metal adicional o la suma de las concentraciones atómicas de los dos metales adicionales se encuentra entre el 1 y el 10 % atómico, siendo de zinc el resto de átomos. Incluso es más preferido si la concentración atómica del metal adicional o la suma de las concentraciones atómicas de los metales adicionales se encuentra entre el 2 y el 8 %.

La característica acerca del cable de la invención ahora es que la cantidad de zinc, también metálico en forma de óxido o de hidróxido o cualquier otra forma, que está presente sobre la superficie del revestimiento de la invención – se reduce enormemente en comparación con aleaciones ternarias o cuaternarias conocidas. De hecho, como se mostrará en las realizaciones preferidas del texto, los inventores han comprobado que al reducir enormemente la concentración de zinc en la superficie los resultados de infra-curado (UC) obtenidos en el compuesto sin cobalto se pueden mejorar enormemente. Esto es más notable en el sentido de que es contrario a lo que normalmente cabría esperar en el "Modelo de adhesión convencional", en el que debe haber presente una capa de óxido de zinc delgada, pero cerrada, para obtener una buena adhesión.

Como se ha explicado en los antecedentes de la invención, el óxido de zinc y el óxido de cobre se formarán fácilmente sobre la superficie externa del revestimiento de latón. Debido a la alta afinidad del zinc por el oxígeno, el óxido de zinc crecerá más rápido y aislará al óxido de cobre del resto del cobre. Por tanto, la concentración de zinc se incrementa enormemente hacia la superficie puesto que el zinc es extraído hacia la superficie por el oxígeno. La mayoría de este zinc –de hecho el 100 % aproximadamente– está presente en forma de óxido de zinc.

La presencia relativa de zinc, cobre y el uno o dos metales adicionales a lo largo del revestimiento se puede determinar realizando una espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en combinación con un perfilado de profundidad con una pistola de iones de argón. La XPS se ha convertido en una de las técnicas de análisis superficiales patrón y por tanto se ha seleccionado como técnica de referencia para esta aplicación. Un uso temprano de la técnica se encuentra ilustrado, por ejemplo, en "*Industrial applications of XPS: Study of polymer-to-metal adhesion failure*" de W.J. Van Ooij, A. Kleinhesselink y S.R. Leyenaar, Surface Science 89 (1979), p165-173. La técnica es muy conocida en la materia y está fácilmente disponible para los expertos en la materia. Además, aparte de los fotoelectrones, también se pueden detectar los electrones de Auger y la situación de unión de los átomos derivados de los mismos. La XPS a veces también se denomina ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico). La precisión de la técnica también se ha incrementado con los años y se han vuelto disponibles potentes herramientas de *software* que permiten unos análisis cuantitativos relativamente buenos en un pequeño porcentaje.

A continuación sólo se consideran los análisis superficiales de cables de acero desnudos, es decir, la superficie del cable de acero únicamente se ha sometido al aire, temperaturas y presiones ambientales. La superficie del cable de acero no se ha hecho reaccionar con ninguna otra sustancia tal como, por ejemplo, azufre en el caucho. La superficie del cable de acero se analiza en su estado "según se ha producido". La persona experta sabe que dicha reacción dará lugar a productos de reacción que alteran la presencia relativa de los elementos en el revestimiento. Un ejemplo de cómo se puede modificar la abundancia atómica de los elementos se ilustra, por ejemplo, en el documento US 2003/0003319. En él, el perfil del revestimiento se registra antes (Figura 1 del documento 2003/0003319) y después de someter la muestra a una reacción de sulfatación (Figura 2 del documento 2003/0003319).

La pistola de argón se ajusta de forma los átomos superficiales que sometan a pulverización catódica a una velocidad de 0,1 nm/s cuando α -hierro se somete a pulverización catódica (un haz de Ar^+ "normalizado"). Para los fines de esta solicitud, esta velocidad de pulverización catódica se mantendrá también para el revestimiento del cable de acero (aunque esto podría ser ligeramente diferente). Para establecer el límite, la velocidad de pulverización catódica se debe calibrar a 0,1 nm/s sobre α -hierro.

En XPS un rayo X monocromático de alta energía incide sobre la muestra en un punto de 15 µm a 1 mm aproximadamente –preferentemente de 100 µm– de diámetro en condiciones de alto vacío. Los fotones de rayos X interaccionan con los átomos en la superficie, lo que provoca que los átomos se ionicen y los electrones sean emitidos mediante un proceso de fotoemisión. Los fotoelectrones se miden por su energía cinética E_K , que depende de la energía “ $h\nu$ ” de los rayos X primarios y de la energía de unión EB del orbital atómico en el que tiene su origen el electrón; su relación viene dada por:

$$E_K = h\nu - EB - W$$

en la que W es la función de trabajo del espectrómetro. Estas energías de unión (puesto que se pueden inyectar varios electrones de átomos diferentes del mismo metal) forman una huella para la presencia del metal.

La XPS demuestra la presencia de los átomos en una capa de 3 a 5 nm aproximadamente por debajo del punto de análisis y se puede inferir la presencia relativa de los diferentes elementos en ese punto. Para los fines de esta solicitud, sólo se considera la presencia de cobre, zinc y el uno o dos metales. También se pueden detectar otros elementos (excepto el hidrógeno y el helio) pero no se consideran para la evaluación de la invención.

Cuando ahora se mide la abundancia de Zn con respecto al total de zinc, cobre y el uno o los dos metales adicionales, en función de la profundidad, el revestimiento de la invención se distingue de los revestimientos de la técnica anterior en que en los primeros 10 nm aproximadamente del revestimiento la abundancia de átomos de zinc es inferior que la abundancia de zinc a 10 nm aproximadamente en el revestimiento o a mayor profundidad.

La frase “10 nm aproximadamente” tiene en cuenta la incertidumbre de la velocidad de pulverización catódica de la pistola de argón. A pesar de que la velocidad de pulverización catódica se puede calibrar con precisión sobre α -hierro, se producen efectos de matriz que no permiten una extrapolación directa de esta velocidad de pulverización catódica a la aleación de revestimiento. La profundidad de “10 nm aproximadamente” corresponde a un tiempo de pulverización catódica de 100 segundos exactamente con la pistola de argón calibrada. En realidad, la profundidad de la pulverización catódica después de 100 segundos sobre la aleación de revestimiento no será muy diferente de 10 nm (se estima que es de 8 a 15 nm).

En una redacción alternativa pero equivalente: a cada punto de medición realizado a diferentes tiempos de pulverización catódica acumulativos inferiores a 100 segundos, la abundancia de zinc con respecto a la del cobre, del zinc y del uno o los dos metales adicionales es inferior o igual a la abundancia medida a 100 segundos o superior de pulverización catódica con un haz de Ar^+ normalizado.

La inyección de un fotoelectrón también producirá una reordenación de los electrones restantes en la capa de iones excitados, con lo que un electrón exterior ocupará el hueco. Esta relajación libera energía que se emite en forma de fotón de fluorescencia de rayos X o de electrón de Auger. La energía cinética del electrón de Auger es inferior a la del fotoelectrón (puesto que se origina en una capa electrónica externa, es decir, con una energía de unión inferior) y además, la energía difiere de la configuración de enlace químico del átomo. En el caso del zinc, los electrones de Auger de relajación LMM proporcionan información acerca de si hay presente zinc en su estado metálico no unido (Zn^0) o de si está presente en estado unido al oxígeno (ZnO), o en forma de hidróxido ($Zn(OH)_2$). “L” y “M” indican el número cuántico principal de los electrones involucrados: un electrón de la capa “L” es eyectado por el haz incidente, cuyo lugar es ocupado con un electrón de la capa “M”, mientras que otro electrón de la capa “M” abandona el átomo en forma de electrón de Auger. Mediante la desconvolución del espectro de energía del electrón de Auger por medio de un análisis de los componentes principales se puede determinar la configuración del enlace químico de los átomos de zinc a lo largo del perfil de profundidad del revestimiento.

El análisis del espectro de electrones de Auger del revestimiento de acuerdo con la invención muestra que hay presentes átomos de zinc en forma metálica dentro de los primeros pocos nanómetros del revestimiento. El resto de los átomos de zinc están presentes en estado unido al oxígeno. Preferentemente, al menos uno de cada cuatro átomos de zinc están presentes en estado metálico dentro de los primeros pocos nanómetros de revestimiento, estando el resto de los átomos de zinc en estado unido al oxígeno. También es posible que uno de cada 3 átomos de zinc se encuentre presente en su forma metálica, estando el resto de los átomos de zinc en estado unido al oxígeno.

Con los primeros pocos nanómetros se quiere decir: la profundidad de la toma de muestras de la irradiación con rayos X en la propia superficie, es decir, cuando ha tenido lugar la pulverización catódica durante menos de 10 segundos. Esta profundidad de la toma de muestras aumenta con la profundidad de penetración del haz de rayos X. La profundidad de penetración del haz dependerá de la energía de la irradiación de rayos X. Para la mayoría de analizadores de XPS esta es de 3 a 5 nm aproximadamente. En caso de conflicto, la energía de la toma de muestras de rayos X se debe ajustar a la de la radiación monocromática AlK_{α} (1486,6 eV).

La cantidad reducida de zinc (en forma metálica u oxidada) en la superficie del revestimiento difiere de los revestimientos ternarios o cuaternarios conocidos hasta ahora. Dicha cantidad reducida de zinc es indicativa de ausencia de óxido de zinc en la superficie como se muestra en el análisis por XPS de electrones de Auger. Esto es

contradictorio con lo recomendado y observado de forma general en la materia en la que un revestimiento de latón debe tener una capa de óxido de zinc cerrada a través de la cual deben difundirse los átomos de cobre para alcanzar la superficie (cfr., modelo de adhesión convencional).

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención se proporciona un método para producir un cable de acero. El método parte de un cordón de acero con un diámetro intermedio de un tamaño y una composición adecuados para fabricar el cable de acero. Después de limpiar, el cordón se reviste electrolíticamente con cobre. Esto se puede realizar en cualquier baño de deposición de cobre conocido en la técnica tal como un baño de sulfato de cobre o de pirofosfato de cobre o una combinación secuencial de ambos. A continuación, el cordón de un diámetro intermedio revestido de cobre se reviste electrolíticamente con un tercer metal seleccionado del grupo constituido por cobalto, níquel, estaño, indio, manganeso, hierro, bismuto y molibdeno. Existen baños adecuados para cada uno de estos: por ejemplo, para el cobalto es adecuada una solución de sulfato de cobalto como se explica en el documento US 4.255.496, para el níquel se puede usar un baño de Watts (véase, por ejemplo, documento GB 2.039.580), para el manganeso se puede usar un baño de sulfato de manganeso como se desvela, por ejemplo, en el documento US 4.677.033, para el hierro se puede usar un baño de sulfato de ferroamonio (véase, por ejemplo, documento US 4.446.198).

Opcionalmente, esto puede ir seguido de la deposición electrolítica de un cuarto metal. Si no se sigue esta vía opcional, se producirá una aleación ternaria, mientras que si se adopta, se formará una aleación cuaternaria.

Por último, se lleva a cabo la secuencia de revestimiento con la deposición electrolítica de zinc, que normalmente se realiza en un baño de sulfato de zinc.

Se debe tener cuidado de que los metales subsiguientes se depositen en orden de nobleza partiendo del metal más noble (que será el cobre). De esta forma se puede prevenir la disolución no deseada de la capa depositada previamente. Así, el tercer metal debe ser menos noble que el cobre, el cuarto metal opcional es menos noble que el tercer metal y el zinc debe ser menos noble que el tercer y cuarto metales.

El espesor o cantidad de los diferentes metales se puede controlar mediante la corriente de deposición y el tiempo de permanencia en los diferentes baños. La cantidad de cobre, zinc, el tercer y cuarto metales opcionales a depositar sobre el cordón de diámetro intermedio se seleccionan de forma que se obtenga un revestimiento sobre el filamento extraído final que comprenda entre el 58 y el 75 % atómico de cobre, y entre el 1 y el 10 % atómico, o más exactamente entre el 2 y el 8 % atómico, en total de dichos tercer y cuarto metales opcionales, en el que los porcentajes atómicos se toman con respecto a la cantidad total solamente de átomos de cobre, zinc, tercer metal y cuarto metal opcionales. El experto en la materia sabe cómo calcular las cantidades necesarias de metales sobre el cordón de diámetro intermedio para obtener las cantidades deseadas sobre el filamento final.

Después del revestimiento, las diferentes capas se difunden entre sí para obtener la aleación. La difusión se realiza mediante aportación de calor, por ejemplo, calentamiento resistido, calentamiento en horno (al vacío o en atmósfera protectora) o calentamiento inductivo. Dependiendo de la tecnología de difusión usada puede ser necesario eliminar el óxido de zinc superficial después de la difusión para mejorar la extracción del filamento en la etapa siguiente. Esto es conocido en la técnica: véase, por ejemplo, documento EP 1.295.985, [0042], etapa (5).

La extracción se realiza en un lubricante a través de una serie de boquillas, conocido por el experto en la materia como trefilado en mojado. Durante el trefilado, la resistencia a la tracción del cordón se incrementa con cada reducción del diámetro.

El filamento se puede considerar por sí mismo como un cable de acero, pero en la mayoría de los casos, diferentes filamentos se ensamblarán juntos para formar un cable de acero multifilamento. El ensamblaje se puede realizar mediante cableado, agrupamiento o empaquetamiento de los filamentos como conoce el experto en la materia.

Durante las etapas del proceso de trefilado en mojado se formará una capa de óxido de zinc. Contrariamente a lo establecido en el modelo de adhesión convencional los inventores comprobaron que lo mejor es eliminar esta capa de óxido de zinc. Existen dos posibles casos en los que se puede eliminar el óxido de zinc:

- el óxido de zinc se puede eliminar del cable de acero ensamblado
- el óxido de zinc se puede eliminar de los filamentos individuales antes del ensamblaje de los filamentos en un cable de acero.

Naturalmente las superficies también se pueden limpiar en ambos casos, es decir, tanto a nivel de filamento como a nivel del cable de acero. La limpieza del óxido de zinc del cable de acero ensamblado es algo más preferida puesto que se limpian muchos filamentos de una vez.

La eliminación de este óxido de zinc se puede realizar de diversas formas:

En primer lugar existen medios químicos para eliminar el óxido de zinc al limpiar los cables de acero tales como limpieza del cable de acero en una solución ácida o alcalina. Para la limpieza ácida, se prefieren las siguientes

soluciones ácidas: ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido clorhídrico.

Para la limpieza alcalina, se prefieren las siguientes soluciones alcalinas: hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, amoníaco, metilamina.

5 Normalmente la limpieza se realiza mediante inmersión en un tanque, aclarado con agua y secado.

En segundo lugar, existe la posibilidad de limpieza por plasma como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0270144. La limpieza por plasma se puede producir en condiciones de baja presión o se puede realizar incluso en condiciones atmosféricas.

10 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención se proporciona un artículo de caucho reforzado. El cable de acero de la invención es adecuado en particular para el refuerzo de artículos de caucho tales como neumáticos (de todo tipo: turismos, camiones, furgonetas ligeras, todo-terrenos, aviones), cintas (cintas transportadoras, cintas dentadas, cintas planas, cintas elevadoras), mangueras (mangueras hidráulicas de alta presión, tubos flexibles, mangueras de perforación), cables revestidos de caucho (tales como cables de ascensor, o cables de sierra). El cable de acero de la invención es más adecuado para reforzar los compuestos de caucho que están esencialmente libres de cobalto.

Breve descripción de las Figuras en los dibujos

20 La Figura 1a muestra un dibujo esquemático de las diferentes capas de un revestimiento de latón binario.

La Figura 1b muestra el revestimiento de latón binario conocido después de la vulcanización del caucho.

25 La Figura 2a muestra la composición elemental relativa de Cu-Co-Zn como se obtiene mediante XPS sobre un revestimiento ternario de Cu-Co-Zn, como se conoce en la técnica anterior.

Las Figuras 2b, 2c, 2d muestran la composición elemental relativa de Cu-Co-Zn como se obtiene mediante XPS según la aleación ternaria de la invención mediante al limpiar en diferentes reactivos.

30 La Figura 3 muestra un gráfico de Wagner que identifica las diferentes energías de fotoelectrones y de electrones de relajación de Auger de átomos de zinc en las configuraciones de enlace indicadas.

Modo(s) de realización de la invención

35 A continuación se explican realizaciones detalladas de la invención así como una ilustración de la técnica anterior con sus problemas asociados.

En primer lugar, se prepararon diferentes muestras de acuerdo con la técnica anterior con latón normal y con Cu-Co-Zn ternario por medio de la galvanización secuencial sobre un cordón intermedio con un alto contenido de carbono (0,80 % en peso de C) con un diámetro de 1,44 mm. Se siguió la siguiente secuencia de producción:

1. Pre-tratamiento del cordón:
Inmersión en una solución de ácido clorhídrico HCl (220 g/l a 60 °C), seguido por decapado electroquímico en ácido sulfúrico (H_2SO_4 600 g/l a 25 °C con una densidad de corriente de 250 A/dm²);
- 45 2. Galvanoplastia de cobre en una solución de pirofosfato de cobre ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$). La solución contenía 25 g/l de Cu y 180 g/l de pirofosfato a una temperatura de 45 °C y un pH de 8,2 aproximadamente. La densidad de corriente era de 8,6 A/dm²;
3. Galvanoplastia de cobalto en una solución de sulfato de cobalto (CoSO_4) que contiene 40 g/l de Co a 45 °C mantenida a un pH de 2,5 a 3;
- 50 4. Galvanoplastia de zinc en una solución de sulfato de zinc (ZnSO_4) que contiene 50 g/l de Zn a 25 °C mantenida un pH de 2 con una densidad de corriente de 8,8 A/dm²;
5. El cordón intermedio revestido se pasó a través de una bobina de calentamiento por inducción de frecuencia media para la formación de la aleación ternaria;
6. El exceso de óxido de zinc, formado durante el proceso de difusión térmica, se eliminó mediante la inmersión del cordón en ácido fosfórico (H_3PO_4 con una concentración de 30 g/l mantenido a temperatura ambiente), seguido de aclarado con agua y secado;
- 55 7. El cordón de diámetro intermedio se sometió a trellado en mojado hasta un diámetro de filamento de 0,26 mm;
8. Tres cordones se agruparon juntos en un cable de acero de alta tensión de 3 × 0,26.

60 Se prepararon tres muestras diferentes:

- Muestra A: una muestra de referencia del 63,5 % en peso de latón de Cu (o del 64,2 % atómico) sin cobalto. No se realizó deposición electrolítica de Co, es decir, no se llevó a cabo la etapa 3;
- 65 – Muestra B: una muestra de la técnica anterior del 63,5 % en peso de latón de Cu con el 7,5 % en peso de Co (63,6 % atómico de Cu, 8,1 % atómico de Co). En la etapa 3 se aplicó una densidad de corriente de 22

A/dm² al baño;

- Muestra C: una muestra de la técnica anterior del 63,5 % en peso de latón de Cu con el 4,0 % en peso de Co (63,9 % atómico de Cu, 4,3 % atómico de Co). En la etapa 3 se aplicó una densidad de corriente de 12 A/dm² al baño;

5 Se buscó un peso objetivo de 2,9 a 3,3 g/kg en el filamento estirado final para todas las muestras (que corresponden a un espesor promedio del revestimiento de 174 a 198 nm).

10 Se realizaron ensayos de adhesión ASTM en dos compuestos de investigación diferentes (CMPD1) y (CMPD2). La composición de los compuestos se proporciona en la Tabla I. Es importante que CMPD1 sea un compuesto que contenga sales de cobalto mientras que CMPD2 sea un compuesto libre de cobalto. Se usó una longitud de la inserción de 7,5 mm, las muestras se curaron a 150 °C y cada muestra se sometió a ensayo de forma repetida al menos en 6 ocasiones.

Se realizaron los siguientes ensayos de adhesión:

- 15 - infra-curado (UC) 10 minutos a 150 °C
- curado normal (RC) 17 minutos a 150 °C
- sobre-curado (OC) 400 minutos a 150 °C

Las muestras de curado normal se sometieron a ensayos adicionales de retención de la adhesión:

- 20 - curado en humedad durante 3, 7 y 14 días a 93 °C y una humedad relativa del 95 % (indicado con CH3, CH7 y CH14 a continuación)
- envejecimiento en vapor durante 1 y 2 días a 105 °C (abreviado como SA1 y SA2)

25 Los resultados de los ensayos de extracción de las muestras A, B y C en CMPD2 y de las muestras A y B en CMPD1 se resumen en la Tabla II. La Tabla III muestra el "Grado de cobertura del caucho" de los extremos extraídos obtenidos en los ensayos de adhesión.

30 A partir de estas tablas resulta evidente el problema con la muestra de referencia A y las muestras B y C de la técnica anterior:

- Los revestimientos binarios de latón muestran buenos resultados de adhesión en UC, RC y OC pero resultados de retención de la adhesión inferiores (CH, SA) cuando se utilizan en compuestos libres de cobalto (muestra A en CMPD2). Este problema se puede resolver mediante la adición de compuestos que contienen cobalto al compuesto de caucho (muestra A en CMPD1). Esta es la solución utilizada en los neumáticos de hoy día.
- Los revestimientos de latón ternario Cu-Co-Zn muestran un comportamiento de retención de la adhesión superior en compuestos libres de cobalto (Muestras B y C en CMPD2) en comparación con la muestra de referencia A, pero muestran una mala acumulación de la adhesión (UC y RC es inferior que para la muestra de referencia A). La reacción de adhesión se ralentiza incluso con el aumento del contenido de cobalto (muestras C y B en CMPD2).
- Para corregir esto, se puede considerar la adición de nuevo de compuestos de cobalto al compuesto de caucho (muestra B en CMPD1). Sin embargo, los resultados no muestran una mejora notable con el revestimiento de latón normal (muestra A en CMPD1).

45 Esta es una de las razones por las que las aleaciones ternarias (tales como Cu-Co-Zn) no tuvieron éxito en el pasado: no fue posible eliminar completamente el uso de sales de cobalto en el compuesto de caucho.

50 Ahora los inventores han comprobado que al limpiar la superficie de las muestras de aleación ternaria en una solución ácida tal como ácido fosfórico (20 % en peso de H₃PO₄ a 40 °C), seguido de aclarado en agua desmineralizada y secado, podría superarse este comportamiento adverso de las aleaciones ternarias de la técnica anterior. Se prepararon las muestras D y E y de esta manera se sometieron a ensayos de adhesión idénticos. La muestra D es la muestra B limpia, mientras que la muestra E es la muestra C limpia. De nuevo se realizaron los mismos ensayos de curado de adhesión y ensayos de retención de la adhesión. Los resultados se resumen en la columna (6) y (7) de la Tabla II y III.

Los resultados obtenidos sobre muestras limpias de aleación ternaria mostraron unos resultados de adhesión notablemente superiores en UC, RC así como después de CH y SA y ello en CMPD2, un compuesto libre de cobalto. En cuanto a la media y la desviación típica ("std") de los resultados en la columna (6) y (7) el promedio no sólo es el más alto, sino que las desviaciones también son las más bajas. Los resultados del GCC en este sentido son muy próximos a los resultados del POF. Este es el revestimiento de adhesión ideal:

- se obtienen rápidamente altos niveles de adhesión, y
- se retienen en circunstancias extremas, y
- 65 - sin ninguna sustancia que contiene cobalto en el compuesto de caucho.

Cuando ahora se busca qué ocurrió exactamente en la superficie de la muestra, se tomaron los perfiles de XPS de:

- la Muestra C tal cual (véase Figura 2a)
- la Muestra C limpia en ácido sulfúrico (véase Figura 2b)
- la Muestra C limpia en ácido fosfórico (es decir, la misma que la muestra E que dio los mejores resultados de adhesión en general, (véase Figura 2c))
- la Muestra C limpia en hidróxido de sodio (véase Figura 2d)

Se obtuvieron los datos de XPS mediante una microsonda de escaneo ESCA Physical Electronics Quantum 2000. El sistema utiliza la radiación monocromatizada de AlK_{α} (1486,6 eV) como fuente de excitación. El analizador con un ángulo de despegue de 45° se hizo funcionar a una energía de paso constante de 23,5 eV. Se realizó el perfilado de profundidad utilizando la pistola de iones de Ar^{+} (2,5 keV) con una tasa de pulverización catódica de 0,1 nm por segundo (para α -hierro). La presión operativa durante el análisis estaba en el intervalo de 10^{-8} Torr bajos. Todos los espectros se obtuvieron con un punto de rayos X de 100 μm de diámetro. Los espectros registrados fueron los de los fotoelectrones emitidos del carbono (C, electrones 1s), oxígeno (O, 1s), azufre (S, 2p), hierro (Fe, 3p), cobre (Cu, $2p^{3/2}$) y electrones de Auger $L_{3}M_{45}M_{45}$, zinc (Zn, $2p^{3/2}$) y electrones de Auger $L_{3}M_{45}M_{45}$ y cobalto (Co, $2p^{3/2}$).

Los espectros obtenidos se analizaron con ULVAC-PHI Multipak versión 8.0. El análisis de los datos de XPS incluía el suavizado por el método de Savitsky-Golay, sustracción de fondo no lineal (Shirley) y análisis factorial objetivo (AFO) en las líneas de Auger del zinc.

Las líneas de Auger del zinc cambian con el entorno del enlace químico como se muestra en la Figura 3. Esta es la denominada gráfica de Wagner en la que se representan los valores medidos de las energías cinética (KE) de los picos específicos de Auger frente a las energías de enlace medidas (BE) de la transición de fotoelectrones relacionada, para los compuestos especificados (Zn, ZnO, $Zn(OH)_2$). Las líneas diagonales son el Parámetro Modificado de Auger que es la suma tanto de KE como de BE. Al hacer un Análisis de los componentes principales (ACP) centrado en estas energías de línea, se puede inferir una estimación de la presencia de los diferentes compuestos de zinc. Este método se utilizó para detectar cuánta cantidad de óxido de zinc estaba presente en la superficie de las muestras.

Las Figuras 2 muestran en las abscisas el tiempo de pulverización catódica total en segundos al cual se detuvo la pulverización catódica y se tomaron los espectros detallados –los puntos de medición. 100 segundos corresponden a 10 nanómetros aproximadamente, como se ha explicado antes. En las ordenadas se muestra el porcentaje de electrones detectados para un metal específico (“Me”, ya sea Cu, Co o Zn) en relación al total (“CuCoZn”) de los electrones detectados de cobre, zinc y cobalto. Por lo tanto, “Cu (%at)” (Δ) indica la cantidad relativa de cobre por todo el revestimiento, mientras que “Co (%at)” ($\circ$) indica la cantidad relativa de cobalto por todo el revestimiento. Puesto que estas se basan en los fotoelectrones, no se hace discriminación respecto al estado de unión. “TotZn (%at)” ($\diamond$) indica la cantidad relativa de zinc en el revestimiento (independientemente del estado de unión) tal como se detecta mediante fotoelectrones, mientras que “Zn (II) (%at)” ($\square$) indica el número relativo de átomos en el estado unido de ZnO (de nuevo en relación con el número total de átomos de Cu-Co-Zn). Esta subdivisión se basa en el análisis ACP de los electrones de Auger procedentes únicamente de los átomos de zinc.

La Figura 2a ilustra claramente que incluso para un revestimiento ternario de Cu-Co-Zn, el zinc está presente de forma más prominente en la superficie, mientras que la concentración de zinc disminuye a más profundidad en el revestimiento. Como se desprende de la curva de “Zn (II)”: todo el zinc presente en la superficie está presente como óxido de zinc. Por lo tanto –incluso en un revestimiento ternario– el zinc se extraerá hacia la superficie para formar allí su óxido. En el interior del revestimiento la señal de zinc decae rápidamente. Así, la presencia de zinc es una función de decaimiento durante los primeros 10 nanómetros aproximadamente (los primeros del total de 100 segundos de tiempo de pulverización catódica) del revestimiento. La presencia de cobre o cobalto se suprime en la superficie debido a la competencia con el zinc. En cuanto a la presencia de cobalto: no hay ninguna indicación de una capa rica en cobalto puesto que la curva de cobalto está esencialmente presente de manera uniforme en toda la masa del revestimiento.

Cuando ahora se limpia la muestra revestida de aleación ternaria de Cu-Zn-Co en ácido fosfórico, la situación se invierte totalmente: Figura 2c. El zinc total en los primeros diez nanómetros aproximadamente, es decir, después de 100 segundos de pulverización catódica, permanece por debajo de la cantidad de zinc a esos diez nanómetros. Por otra parte: más allá de diez nanómetros la cantidad de zinc no cambia apreciablemente. Se puede seguir produciendo un enriquecimiento de zinc muy pequeño en la superficie, pero el máximo de este enriquecimiento permanece por debajo de la cantidad de zinc a una profundidad de diez nanómetros. El enriquecimiento superficial de zinc de nuevo es debido a la presencia de óxido de zinc como se puede deducir de la curva de “Zn (II) (%at)”. Sin embargo, el enriquecimiento de zinc es mucho menor que en la muestra C original (Figura 2a) y las curvas ilustran que hay zinc metálico presente en la superficie del revestimiento. De hecho, hay una diferencia sustancial entre el zinc total y el zinc unido a oxígeno, es decir, el zinc está presente en su forma metálica. Esto es más notable en cuanto a que –a pesar de que la muestra se ha almacenado durante varios días en atmósfera ambiente– no se observa una formación de óxido de zinc excepcionalmente gruesa. Menos de la mitad de los átomos de zinc presentes dentro de los primeros diez nanómetros del revestimiento aproximadamente –correspondientes al primer

punto de medición– están unidos a oxígeno.

Las Figuras 2 “b” y “d” ilustran que otros medios para la limpieza de la superficie (como el ácido sulfúrico e hidróxido de sodio) dan lugar a perfiles similares dentro del revestimiento. Se han confirmado las mismas influencias positivas sobre la adhesión en estas muestras.

Aparte del tratamiento del cable de acero con soluciones ácidas o alcalinas, las muestras B y C también se han limpiado con:

- 10 – MEK (metiletilcetona, un disolvente orgánico fuerte) a temperatura ambiente
- Agua en ebullición a 100 °C
- Isopar N (disolvente de parafeno)
- Limpiador EC al 20 % a temperatura ambiente.
- 15 En ninguno de los casos anteriores se encontró una mejora en el comportamiento de adhesión. Esto descarta que la mejora de la adhesión se pudiera deber a la eliminación de los residuos orgánicos, por ejemplo, de lubricantes.

En la actualidad no está claro cómo se pueden explicar estos resultados en términos del modelo de adhesión convencional. Por consiguiente, el hecho de que las muestras de la invención muestren un comportamiento de adhesión casi perfecto en compuestos libres de cobalto es totalmente inesperado.

Ingrediente	CMPD1	CMPD2
caucho natural TSR10	100 partes	100 partes
ZnO - óxido de zinc	9 phr	9 phr
Ácido esteárico	---	0,7 phr
Negro de humo HAFLS N326	65 phr	65 phr
Compuesto anti-degradación 6PPD (*)	1,8 phr	1,8 phr
Fuente de azufre Crystex HSOT20	6,4 phr	6,4 phr
Acelerante DCBS	0,8 phr	---
Sal de cobalto Manobond 680C	0,27 phr	---
Acelerante TBBS	---	0,7 phr
Retardante PVI	---	0,25 phr

phr: partes por cien partes de caucho

(*) 6PPD es n-1,3-dimetil-n'-fenil-p-fenilendiamina

Tabla I

- 25 Tabla II (el tamaño de la fuente de los números es proporcional a su magnitud)

POF (N)	CMPD2, compuesto libre de Co			CMPD1, compuesto que contiene Co		CMPD2 compuesto libre de Co	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Ensayo	A	C	B	A	B	E	D
UC	307	238	135	317	325	310	318
RC	325	283	234	325	321	299	308
OC	232	224	245	249	237	242	225
CH3D	138	262	254	255	261	281	281
CH7D	118	275	265	185	201	250	268
CH14D	137	232	238	164	167	247	220
SA1D	172	314	305	293	301	295	303
SA2D	131	300	321	213	186	276	234
Promedio	195	266	250	250	250	275	270
Std	82,8	32,8	55,9	59,7	62,0	25,9	39,2

Tabla III (el tamaño de la fuente de los números es proporcional a su magnitud)

GCC (%)	CMPD2, compuesto libre de Co			CMPD1, compuesto que contiene Co		CMPD2 compuesto libre de Co	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Ensayo	A	C	B	A	B	E	D
UC	89	60	30	97	92	93	93
RC	91	85	70	93	93	85	93
OC	86	90	98	92	93	73	90

ES 2 550 313 T3

CH3D	55	90	90	88	87	88	93
CH7D	38	93	85	75	72	85	90
CH14D	64	95	95	60	65	93	90
SA1D	66	98	100	90	90	93	100
SA2D	46	95	98	76	78	90	75
Promedio	67	88	83	84	84	88	91
Std	20,2	12,1	23,6	12,5	10,8	6,8	7,1

REIVINDICACIONES

1. Un cable de acero para el refuerzo de artículos de caucho que comprende uno o más filamentos que tienen un sustrato de cordón de acero con un revestimiento de una aleación que comprende cobre, zinc y uno o dos metales seleccionados del grupo constituido por cobalto, níquel, estaño, indio, manganeso, hierro, bismuto y molibdeno, dichos uno o dos metales que están presentes a lo largo de la masa de dicho revestimiento, caracterizado por que la abundancia de los átomos de zinc detectables en los primeros 10 nm aproximadamente de dicho revestimiento es inferior que la abundancia de átomos de zinc detectables a 10 nm aproximadamente en dicho revestimiento o a mayor profundidad, dicha abundancia de átomos de zinc que se detecta mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X sobre la superficie del cable de acero en su estado recién producido, dicha abundancia que se toma con respecto al total de átomos de zinc, cobre, uno o dos átomos metálicos.
2. El cable de acero de la reivindicación 1 en el que dicho un metal es cobalto o níquel o dichos dos metales son cobalto y níquel.
3. El cable de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en el que dentro de la profundidad de toma de muestras de la irradiación de rayos X en la propia superficie de dicho revestimiento, hay presentes átomos de zinc en estado metálico, el estado de dichos átomos de zinc que se obtiene del espectro de energía de los electrones de Auger de relajación LMM como se mide mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
4. El cable de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que dentro de la profundidad de toma de muestras de la irradiación de rayos X en la propia superficie de dicho revestimiento, al menos uno de cada cuatro de los átomos de zinc está presente en su estado metálico, el resto de dichos átomos de zinc que están en un estado unido al oxígeno, el estado de dichos átomos de zinc que se obtiene del espectro de energía de los electrones de Auger de relajación LMM como se mide mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
5. El cable de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la concentración atómica de dicho un metal o dos metales tomados juntos se encuentra entre el 1 y el 10 %, y la concentración atómica de cobre se encuentra entre el 58 y el 75 %, el resto que son átomos de zinc, dicha concentración atómica que se toma sobre la masa del revestimiento y con respecto al número total de átomos de cobre, zinc y dichos un metal o dos metales.
6. El cable de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la concentración atómica de dicho un metal o dos metales tomados juntos se encuentra entre el 2 y el 8 %, y la concentración atómica de cobre se encuentra entre el 58 y el 75 %, el resto que son átomos de zinc, dicha concentración atómica que se toma sobre la masa del revestimiento y con respecto al número total de átomos de cobre, zinc y dichos un metal o dos metales.
7. Un método para producir un cable de acero con un comportamiento de adhesión mejorado adecuado para el refuerzo de un artículo de caucho, con uno o más filamentos, que comprende las etapas de:
 - suministro de un cordón de diámetro intermedio limpio de un tamaño y una composición de acero adecuados para la fabricación de un cable de acero;
 - el revestimiento electrolítico de dicho cordón de diámetro intermedio con una cantidad de cobre;
 - el revestimiento electrolítico de dicho cordón de diámetro intermedio revestido de cobre con una cantidad de un tercer metal.
 - opcionalmente el revestimiento electrolítico de dicho cordón intermedio revestido de cobre y un tercer metal con una cantidad de un cuarto metal;
 dicho tercer o cuarto metales que se seleccionan del grupo constituido por cobalto, níquel, estaño, indio, manganeso, hierro, bismuto y molibdeno,
 - el revestimiento electrolítico de dicho cordón de diámetro intermedio revestido de cobre, tercer metal y cuarto metal opcionales con una cantidad de zinc;
 - la difusión del cobre, zinc, tercer metal y cuarto metal opcionales en una aleación mediante la aplicación de calor a dicho cordón de diámetro intermedio;
 - el trefilado en mojado de dicho cordón intermedio revestido a un diámetro final para producir un filamento;
 - opcionalmente el ensamblaje de dos o más de dichos filamentos en dicho cable de acero;
 caracterizado por que dicho cable de acero se limpia para eliminar de la superficie de dicho cable de acero el óxido de zinc que se forma durante o después de dicha etapa de trefilado en mojado.
8. El método de la reivindicación 7 que se caracteriza por que dichos filamentos se limpian mediante la eliminación de óxido de zinc de la superficie de dichos filamentos antes del ensamblaje o sin ensamblarlos en dicho cable de acero.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 en el que dicha etapa de limpieza de dicho cable o filamentos de

acero es mediante limpieza con una solución ácida o alcalina.

10. El método de la reivindicación 9 en el que dicha eliminación de los óxidos de zinc en exceso de la superficie de dichos filamentos se realiza mediante limpieza en una solución de uno cualquiera de los siguientes: ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido clorhídrico.

11. El método de la reivindicación 9 en el que dicha eliminación de los óxidos de zinc en exceso de la superficie de dichos filamentos se realiza mediante limpieza en una solución de uno cualquiera de los siguientes: hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, amoníaco, metilamina.

12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 en el que la cantidad de cobre, zinc, tercer y cuarto metales opcionales se selecciona para obtener un revestimiento sobre dicho filamento que comprende entre el 58 y el 75 % atómico de cobre, y entre el 1 y el 10 % atómico en total de dichos tercer y cuarto metales opcionales, dichos porcentajes atómicos que se toman con respecto a la cantidad total de átomos de cobre, zinc, tercer metal y cuarto metal opcionales.

13. Un artículo de caucho reforzado que comprende un compuesto de caucho y un elemento de refuerzo caracterizado por que dicho elemento de refuerzo es un cable de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

14. El artículo de caucho reforzado de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho compuesto de caucho está libre de cobalto añadido.

15. El artículo de caucho reforzado de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 en el que dicho artículo de caucho es uno de los siguientes: un neumático, una manguera, una cinta, un cable de acero revestido de caucho.

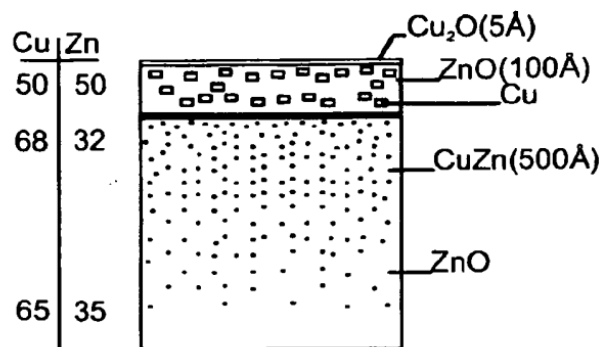


Fig. 1a

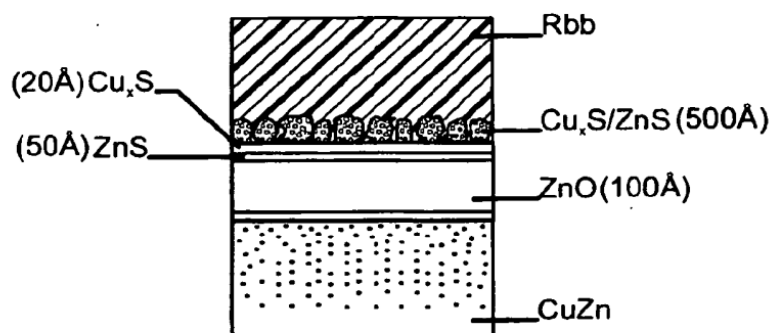
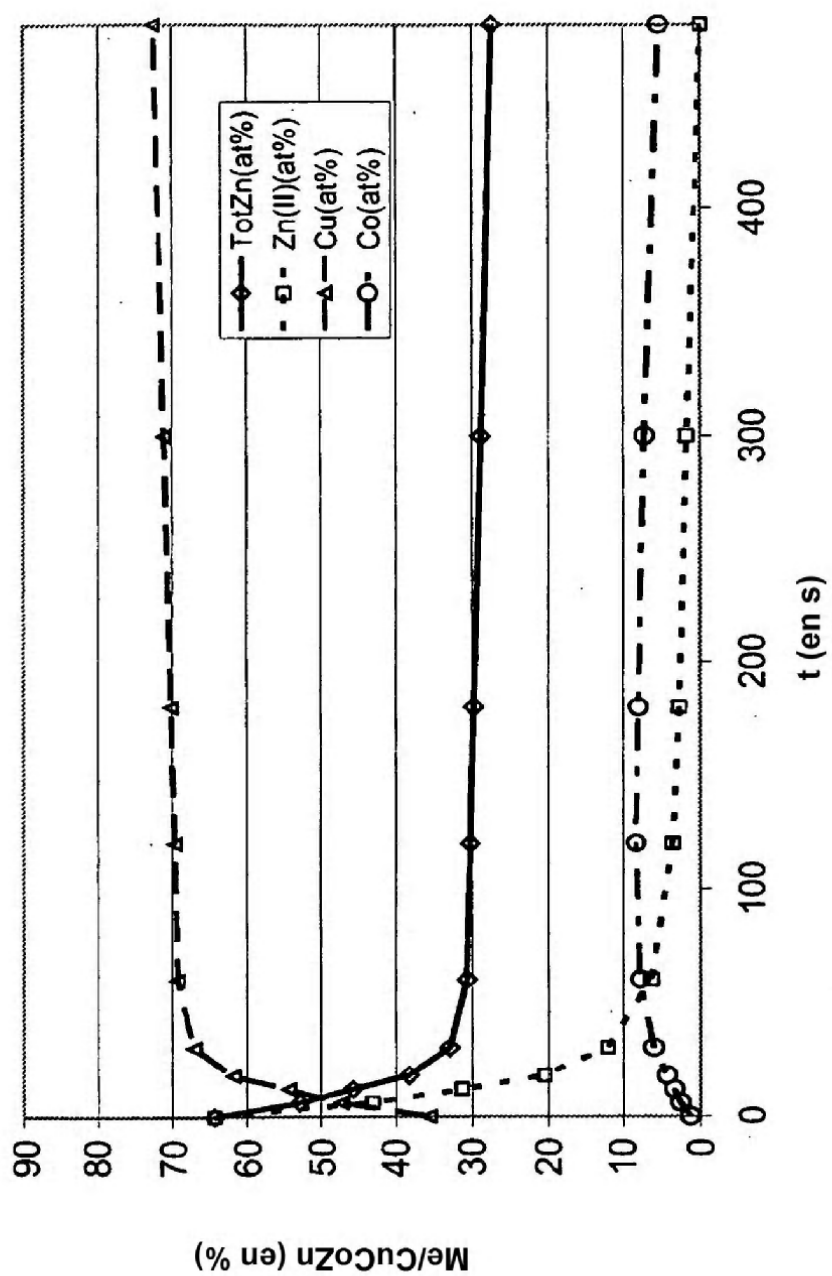


Fig. 1b

**Fig. 2a**

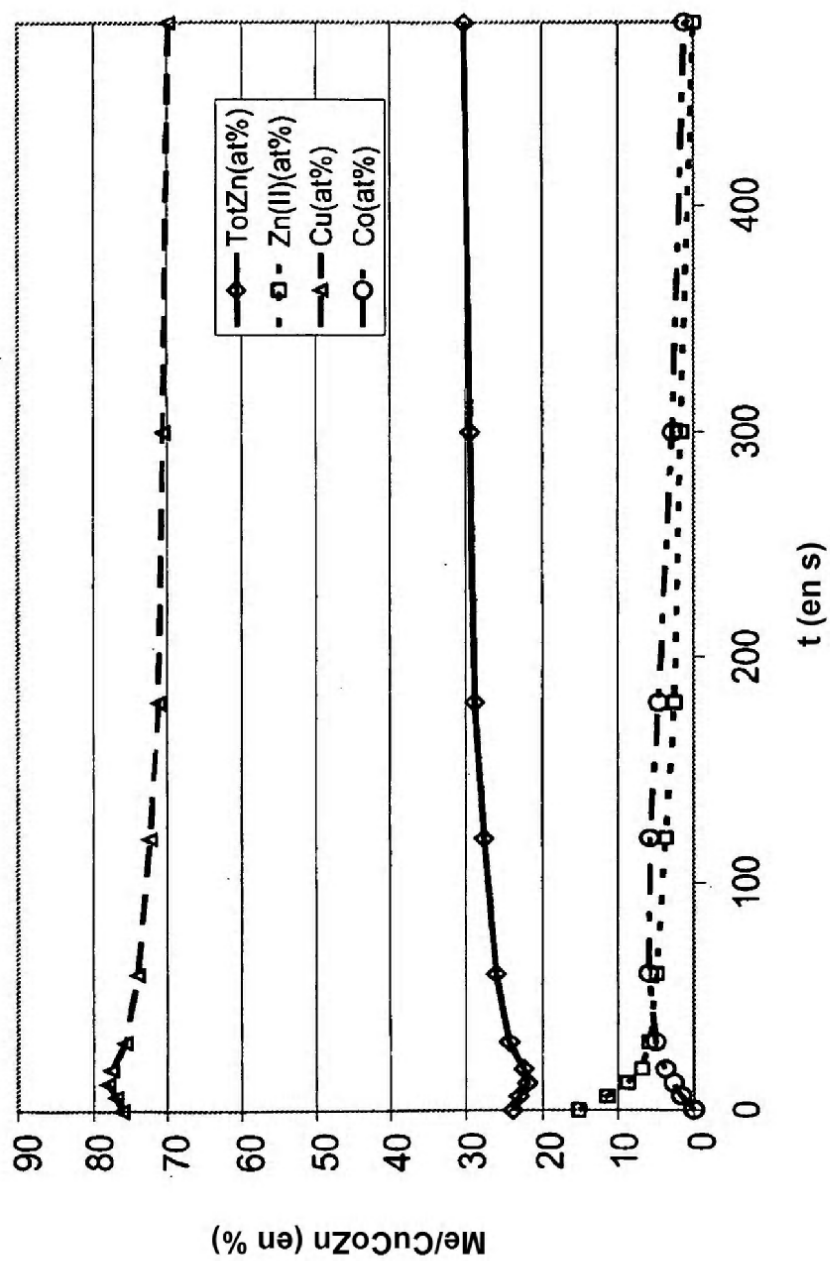


Fig. 2b

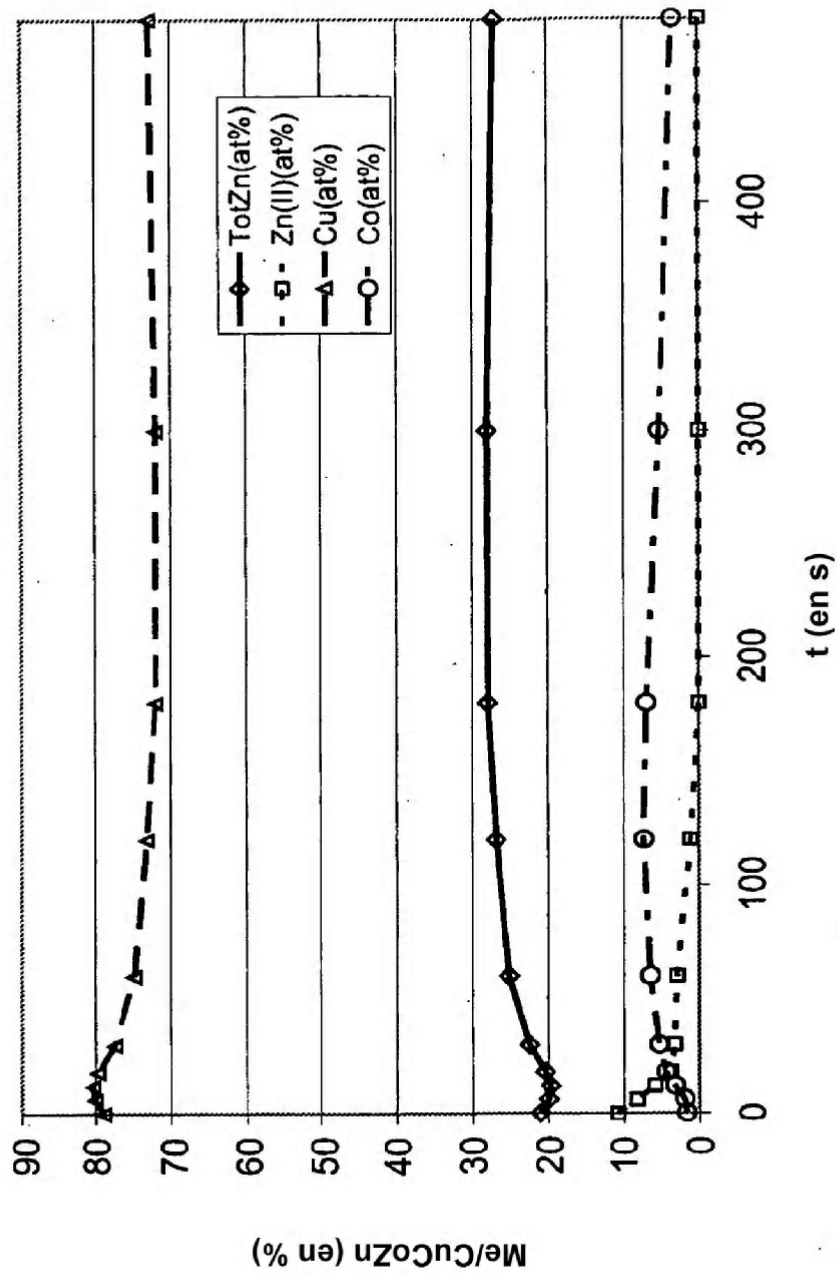


Fig. 2c

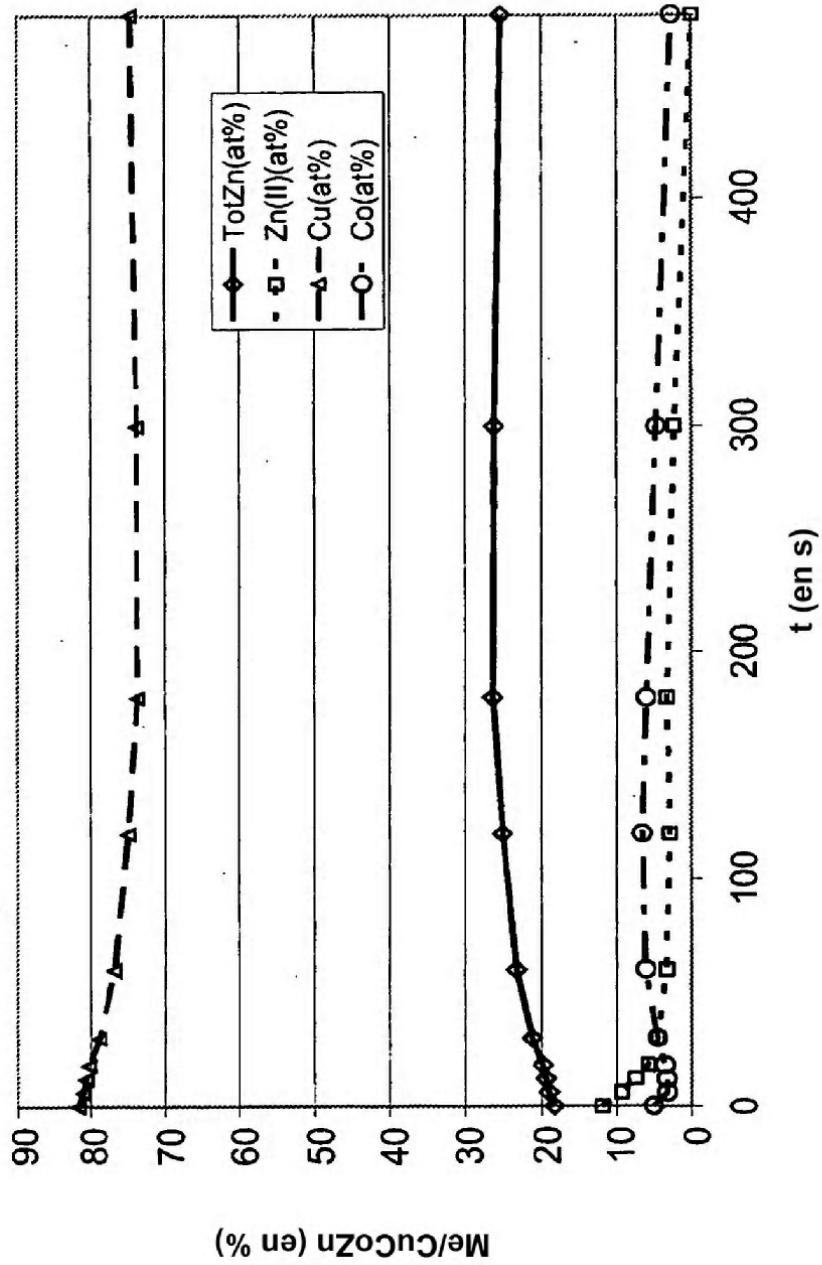
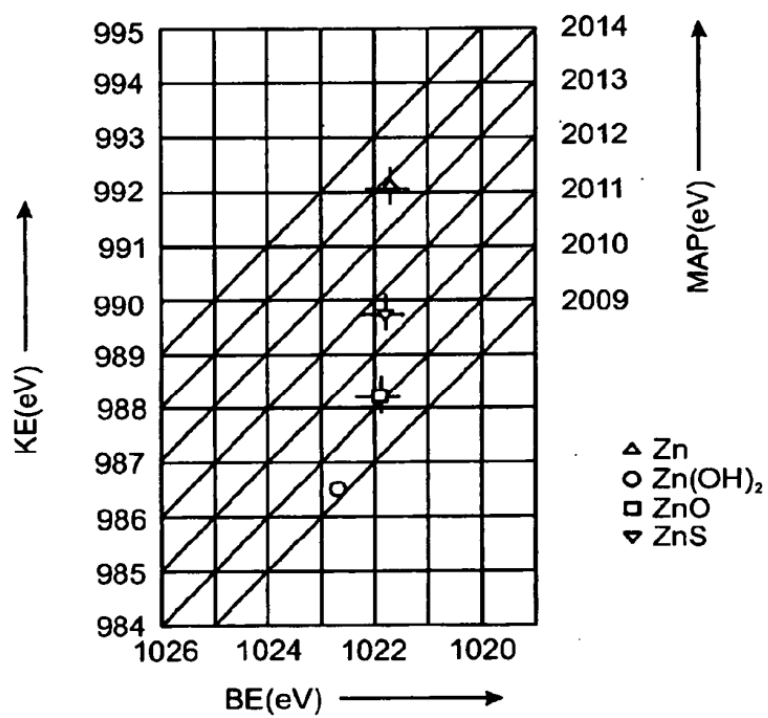


Fig. 2d

**Fig. 3**