

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 918**

51 Int. Cl.:

D07B 1/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2012 PCT/EP2012/064475**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117248**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2012 E 12737831 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2812480**

54 Título: **Elemento de acero alargado que comprende un recubrimiento de aleación de latón ternaria o cuaternaria y método correspondiente**

30 Prioridad:

06.02.2012 EP 12154051

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

20.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUYTAERT, GUY;
WEMEL, DIETER y
REIS, PATRICIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 642 918 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

Elemento de acero alargado que comprende un recubrimiento de aleación de latón ternaria o cuaternaria y método correspondiente

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un elemento de acero alargado adaptado para el refuerzo de productos de caucho. La presente invención se refiere también a un proceso para fabricar un elemento de acero alargado de este tipo.

10

Antecedentes

Los elementos de acero alargados tales como cables de acero recubiertos de latón y cordones de acero se utilizan ampliamente para reforzar productos de caucho tales como neumáticos. Con el fin de tener una buena formación de adhesión y reducir la velocidad de degradación de la adhesión, particularmente debido al envejecimiento en condiciones húmedas calientes, se añaden complejos de cobalto al compuesto de caucho. Sin embargo, el cobalto se considera un veneno para el caucho ya que, al igual que la mayoría de los metales de transición, es un catalizador de oxidación. Como resultado, se acelerará la oxidación de las moléculas de dieno del caucho debido a la presencia de cobalto, lo que conduce a un envejecimiento más temprano del caucho.

15
20

Además, el cobalto también acelera la velocidad de crecimiento del agrietamiento del caucho.

Además de la desventaja anterior, también existe el siguiente problema: El cobalto es un material estratégico y es bastante caro. Al añadir cobalto a todo el compuesto de caucho, se añade demasiado cobalto, ya que solo tiene una función positiva en la superficie de latón. Generalmente, se considera que solamente se utiliza de forma eficaz el 20 % del cobalto añadido al caucho.

25

La técnica anterior ya ha reconocido uno o más de estos problemas. Se han hecho muchos intentos para concentrar el cobalto allí donde va bien, en concreto, en o sobre el recubrimiento de los cables de acero o cordones de acero.

30

Sin embargo, en 1936 hubo un intento de reemplazar completamente el recubrimiento de latón por un recubrimiento de cobalto puro sobre artículos para reforzar el caucho (patente US 2.240.805).

La patente US 4.255.496 (Bekaert) describe el uso de un recubrimiento de cobre-cobalto-zinc de aleación ternaria en lugar de un recubrimiento de aleación binaria cobre-zinc (= latón). Con esta aleación ternaria, la velocidad de degradación del enlace debida al envejecimiento en condiciones húmedas calientes puede reducirse significativamente.

35

La patente US 4.265.678 (Tokyo Rope) enseña el uso de un recubrimiento de aleación ternaria de cobre-zinc-cobalto con excelentes propiedades de estirabilidad y adhesión.

40

La patente GB-A-2 076 320 (Sodétal) enseña una capa delgada de cobalto encima de un recubrimiento de latón seguido de la extracción de un cable de manera que haya un alto gradiente de cobalto encima del recubrimiento de latón.

45

La patente EP-A1-0 175 632 (Goodyear) enseña un recubrimiento de aleación cuaternaria de cobre-zinc-níquel-cobalto sobre elementos de acero.

Finalmente, la patente WO-A1-2011/076746 describe un cordón de acero con un recubrimiento de aleación ternaria o cuaternaria y con un gradiente de zinc. A pesar de proporcionar mejoras con respecto a la adhesión, este gradiente de zinc implica un postratamiento del cable o cordón, lo que significa una etapa operativa adicional en el proceso.

50

La patente JP-A-06-049783 describe un cable recubierto de latón con una cantidad de fósforo de 1 mg/m². El contenido de cobre del latón binario oscila entre el 60 por ciento y el 70 por ciento.

55

Divulgación de la invención

Un objeto de la presente invención es evitar los inconvenientes de la técnica anterior.

60

También es un objeto de la presente invención estimular el rendimiento de adhesión de elementos de acero alargado recubiertos con una aleación ternaria y una aleación cuaternaria.

Otro objeto más de la presente invención es evitar el uso de etapas operativas adicionales en el proceso de fabricación.

65

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un elemento de acero alargado adaptado para el refuerzo de productos de caucho. Este elemento de acero alargado se cubre con una aleación ternaria o una aleación cuaternaria de un recubrimiento de cobre-M-zinc.

5 M es uno o dos metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, indio, manganeso, hierro, bismuto y molibdeno.

El contenido de cobre dentro de este recubrimiento oscila entre el 58 por ciento en peso y el 75 por ciento en peso, por ejemplo, del 61 % en peso al 70 % en peso.

10 El contenido de uno o dos metales dentro del recubrimiento oscila entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso, por ejemplo del 2 % en peso al 8 % en peso. El uno o dos metales están presentes en todo el recubrimiento, y no solo están presentes en la superficie inmediata.

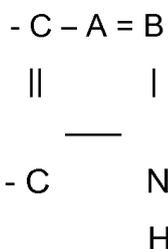
15 El resto es zinc e impurezas inevitables, por ejemplo, impurezas en cantidades inferiores al 0,1 % en peso.

El grosor del recubrimiento oscila entre 0,05 μm y 0,50 μm , por ejemplo de 0,12 μm a 0,40 μm .

20 Los porcentajes en peso de cobre, el uno o dos metales y el resto de zinc pueden medirse mediante una técnica de disolución analítica y con fluorescencia de rayos X (XRF), plasma acoplado inductivamente (ICP), espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) o espectroscopía de absorción atómica (AAS). Estas mediciones también son adecuadas para obtener el peso del recubrimiento y el espesor del recubrimiento.

25 El fósforo está presente sobre o en el recubrimiento en una cantidad que oscila de 0,3 miligramos por metro cuadrado a 1 miligramo por metro cuadrado de recubrimiento, por ejemplo menos de 0,99 mg/m^2 , por ejemplo de menos de 0,95 mg/m^2 . Ejemplos de límites inferiores son 0,4 mg/m^2 y 0,5 mg/m^2 . Esta cantidad de fósforo puede estar presente en forma de fosfatos. La cantidad de fósforo se mide por medio de una técnica de plasma acoplado inductivamente o por una espectroscopía ultravioleta-visible.

30 El recubrimiento o la superficie del recubrimiento adicionalmente carece de residuos de compuestos que se complejen con el cobre en el recubrimiento para formar una película insoluble. Estos compuestos incluyen triazoles, imidazoles e indazoles. Dichos compuestos incluyen los que tienen la siguiente fórmula estructural:



35 en la que los átomos de carbono adyacentes están unidos para formar un anillo de benceno o naftileno, estando dicho anillo sustituido o no sustituido y en la que A y B se seleccionan de un grupo que consiste en -N- o -CH-, no siendo A y B nunca iguales simultáneamente a -CH-. Ejemplos de dichos compuestos son benzotriazol, tolitriazol, bencimidazol, indazol, naftiratriazol.

40 La ausencia de estos residuos puede medirse mediante una técnica de Tiempo de vuelo-Espectrometría de masas de iones secundarios (ToF-SIMS). Esta técnica proporciona información sobre la composición atómica y molecular de las monocapas superiores 1-3 con sensibilidades a nivel de ppm y resoluciones laterales de hasta 100 nm.

45 La ToF-SIMS no es una técnica inherentemente cuantitativa porque las intensidades detectadas dependen de la composición química del material ambiental ("efecto de matriz"). Se puede obtener información semicuantitativa si el entorno químico de las muestras a comparar es similar.

50 En el modo de espectrometría se adquiere un espectro de masa total de una región superficial de interés. Estos espectros habitualmente se registran con una alta resolución de masa y un bajo número de iones primarios usados. La alta resolución de masa es necesaria para una identificación fiable de señales de iones secundarios y fórmulas de suma correspondientes. El número limitado de iones primarios garantiza que las señales detectadas sean representativas de la composición química original de la superficie de la muestra (límite estático SIMS).

55 Para las mediciones ToF-SIMS de la presente invención, se utilizó un instrumento de SIMS ION-TOF "TOF-SIMS IV". El bombardeo iónico de la superficie se realizó usando iones de bismuto a 25 keV en modo agrupado. La corriente de análisis es 0,2 pA y el área analizada es de 100 x 100 μm^2 .

60

El elemento de acero alargado puede ser un cable de acero o un cordón de acero. En el caso de un cordón de acero, la invención no se limita a un tipo particular de construcción.

5 Los términos "adaptados para el refuerzo de productos de caucho" se refieren a cables de acero y cordones de acero con un diámetro de cable o filamento adecuado, una composición de acero adecuada y una resistencia a la tracción adecuada.

10 Una composición de acero adecuada tiene, por ejemplo, un contenido mínimo de carbono del 0,65 %, un contenido de manganeso del 0,10 % al 0,70 %, un contenido de silicio del 0,05 % al 0,50 %, un contenido máximo de azufre del 0,03 %, un contenido máximo de fósforo del 0,03 % e incluso del 0,02 %, siendo todos los porcentajes en peso. Solo hay trazas de cobre, níquel y/o cromo. El resto es siempre de hierro.

También pueden ser adecuadas composiciones de acero micro-aleado tales como composiciones que además comprenden uno o más de los siguientes elementos:

- 15
- cromo (% de Cr): en cantidades que oscilan del 0,10 % al 1,0 %, por ejemplo del 0,10 % al 0,50 %;
 - níquel (% de Ni): en cantidades que oscilan del 0,05 % al 2,0 %, por ejemplo del 0,10 % al 0,60 %;
 - cobalto (% de Co): en cantidades que oscilan del 0,05 % al 3,0 %, por ejemplo del 0,10 % al 0,60 %;
 - vanadio (% de V): en cantidades que oscilan del 0,05 % al 1,0 %, por ejemplo del 0,05 % al 0,30 %;
 - 20 - molibdeno (% de Mo): en cantidades que oscilan del 0,05 % al 0,60 %, por ejemplo del 0,10 % al 0,30 %;
 - cobre (% de Cu): en cantidades que oscilan del 0,10 % al 0,40 %, por ejemplo del 0,15 % al 0,30 %;
 - boro (% de B): en cantidades que oscilan del 0,001 % al 0,010 %, por ejemplo del 0,002 % al 0,006 %;
 - niobio (% de Nb): en cantidades que oscilan del 0,001 % al 0,50 %, por ejemplo del 0,02 % al 0,05 %;
 - titanio (% de Ti): en cantidades que oscilan del 0,001 % al 0,50 %, por ejemplo del 0,001 % al 0,010 %;
 - 25 - antimonio (% de Sb): en cantidades que oscilan del 0,0005 % al 0,08 %, por ejemplo del 0,0005 % al 0,05 %;
 - calcio (% de Ca): en cantidades que oscilan del 0,001 % al 0,05 %, por ejemplo del 0,0001 % al 0,01 %;
 - wolframio (% de W): por ejemplo en una cantidad de aproximadamente el 0,20 %;
 - zirconio (% de Zr): por ejemplo en una cantidad que oscila del 0,01 % al 0,10 %;
 - aluminio (% de Al): preferentemente en cantidades inferiores al 0,035 %, por ejemplo, inferiores al 0,015 %, por
 - 30 ejemplo, inferiores al 0,005 %;
 - nitrógeno (% de N): en cantidades inferiores al 0,005 %;
 - metales de las tierras raras (% de REM): en cantidades que oscilan entre el 0,010 % y el 0,050 %.

35 Dentro del contexto de la presente invención, no están excluidas las composiciones de acero de bajo contenido en carbono, como las descritas en el documento EP-A-2 268 839. Dicha composición de acero tiene un contenido de carbono inferior al 0,20 %. Un ejemplo es un contenido de carbono comprendido entre el 0,04 % y el 0,08 %, un contenido de silicio del 0,166 %, un contenido de cromo del 0,042 %, un contenido de cobre del 0,173 %, un contenido de manganeso del 0,382 %, un contenido de molibdeno del 0,013 %, un contenido de nitrógeno del 0,006 %, un contenido de níquel del 0,077 %, un contenido de fósforo del 0,007 %, un contenido de azufre del 0,013 %, todos los porcentajes son porcentajes en peso.

40 El diámetro de cables de acero individuales o filamentos de acero de elementos de acero alargados adaptados para el refuerzo de productos de caucho generalmente oscila entre 0,03 mm y 1,20 mm, por ejemplo de 0,10 mm a 0,80 mm, por ejemplo de 0,15 mm a 0,60 mm.

45 Los niveles de rugosidad R_a medidos sobre los cables de acero individuales oscilan de 0,10 μm a 2,0 μm , por ejemplo de 0,10 μm a 1,0 μm , por ejemplo de 0,10 μm a 0,30 μm .

50 La resistencia a la tracción de elementos de acero alargados adaptados para el refuerzo de productos de caucho depende en gran medida del diámetro y normalmente oscila entre 1500 MPa y 4500 MPa, por ejemplo de 2000 MPa a 4000 MPa.

55 Como se explicará más adelante, las pequeñas cantidades de fósforo sobre el recubrimiento junto con la ausencia de residuos de triazol dan lugar a mejores resultados de adhesión a sub-curado, es decir, cuando el caucho es vulcanizado durante aproximadamente la mitad del tiempo de curado regular. Por debajo de 0,3 mg/m^2 se observa poco o ningún efecto. Como se verá en los resultados, con cantidades de fósforo superiores a 1 mg/m^2 , se observa un menor rendimiento de adhesión en el sub-curado.

60 La patente EP-A1-0 257 667 describe un recubrimiento de aleación de latón para elementos de acero para el refuerzo de caucho, en el que el recubrimiento de aleación de latón contiene pequeñas cantidades de fósforo. El fósforo se describe como que mejora la adhesión entre el caucho y el latón. Sin embargo, la cantidad de fósforo es mayor que en la presente invención.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para fabricar un elemento de acero alargado. Este proceso comprende las siguientes etapas:

5 a) recubrir un elemento de acero alargado con una aleación ternaria o aleación cuaternaria de recubrimiento de cobre-M-zinc, siendo M un o dos metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, indio, manganeso, hierro, bismuto y molibdeno, el contenido de cobre en el interior del recubrimiento que oscila entre el 58 y el 75 por ciento en peso, el contenido de uno o dos metales dentro del recubrimiento oscila entre el 0,5 y el 10 por ciento en peso, el resto es zinc e impurezas inevitables, estando presentes el uno o dos metales a lo largo de dicho recubrimiento;

10 b) estirar el elemento de acero alargado así recubierto en un lubricante acuoso que contiene un compuesto de fósforo, siendo la cantidad de compuesto de fósforo tal que el fósforo esté presente en el recubrimiento en una cantidad de menos de 1 miligramo por metro cuadrado del recubrimiento. La cantidad de fósforo se mide por medio de una técnica de plasma acoplado inductivamente. El lubricante además carece de compuestos que se complejen con el cobre en el recubrimiento para formar una película soluble.

15 El proceso también carece de otras etapas de tratamiento del elemento de acero alargado con dichos compuestos.

El lubricante puede ser una emulsión o una dispersión.

20 Los elementos de acero alargados así extraídos se pueden retorcer por medio de un tornillo doble, o por medio de una máquina de torsión tubular.

25 Como se ha mencionado, las cantidades relativamente pequeñas de fósforo dan lugar a un mejor comportamiento de adherencia en sub-curado. Puesto que el fósforo se añade al recubrimiento de aleación ternaria o de aleación cuaternaria por medio del lubricante de estiramiento de cable húmedo, no se requiere ninguna etapa de proceso adicional para lograr esta adhesión mejorada.

30 La invención también se refiere a un producto de caucho reforzado con un elemento de acero alargado con las características descritas anteriormente.

Modo(s) para llevar a cabo la invención

35 Dos cables de acero de muestra con un diámetro de 1,98 mm están provistos de un recubrimiento de aleación ternaria como sigue:

- i) decapado en una solución de H_2SO_4 para limpiar la superficie del cable de acero;
- ii) galvanoplastia con cobre a partir de una solución $Cu_2P_2O_7$; la solución contiene 25 g/l de cobre y 180 g/l de pirofosfato; la densidad de corriente es $8,6 A/dm^2$ o superior para un mayor contenido de cobre;
- 40 iii) electrodeposición de cobalto a partir de una solución de $CoSO_4$; la solución contiene 40 g/l de cobalto y la densidad de corriente es de $22 A/dm^2$;
- iv) electrochapado con zinc a partir de una solución de $ZnSO_4$; la solución contiene 50 g/l de zinc y la densidad de corriente es $8,8 A/dm^2$ o inferior para un menor contenido de zinc;
- v) aplicar un proceso de difusión térmica para crear la aleación ternaria de Cu-Co-Zn;
- 45 vi) eliminar el exceso de ZnO formado durante el proceso de difusión mediante una inmersión en un ácido;
- vii) aclarado y secado.

El cable de acero 1 tiene la siguiente composición de recubrimiento: el 63,5 % en peso de Cu, el 4,0 % en peso de Co, siendo el resto Zn.

50 El cable de acero 2 tiene la siguiente composición de recubrimiento: el 67,0 % en peso de Cu, el 4,0 % en peso de Co, siendo el resto Zn.

Los cables de acero se someten a una reducción final de diámetro durante una operación de estiramiento de cable húmedo.

55 Se utilizan tres lubricantes diferentes: I-X-Y.

60 El lubricante I es el lubricante que se utilizará en el contexto de la presente invención. El lubricante I es una emulsión acuosa que contiene más del 90 % de agua, un aceite, tensioactivo, jabón, compuesto de fósforo y un sistema tamponante de pH. El pH también se tampona parcialmente mediante la acción de aminas.

Más en particular, el lubricante I comprende fosfatos, sulfatos, nitratos, hidrocarburos que contienen O y restos de ácidos grasos, hidrocarburos que contienen N. Los fosfatos pueden estar presentes como iones PO_2^- o como PO_3^- .

65 El lubricante de referencia X es una emulsión acuosa que contiene más del 90 % de agua, aceite mineral, tensioactivo, jabón, compuesto de fósforo, aditivo de presión extrema, inhibidor de la corrosión de tipo triazol, por

ejemplo benzotriazol y un sistema tamponante de pH. El pH también se tampona parcialmente mediante la acción de aminas.

5 Más en particular, el lubricante X contiene fosfatos, CN/CNO, benzotriazol, hidrocarburos, ácidos grasos y ácido de octilfosfato.

10 El lubricante de referencia Y es una emulsión acuosa que contiene más del 90 % de agua, aceite vegetal, tensioactivo, jabón, compuesto de fósforo, aditivo de presión extrema, inhibidor de la corrosión de tipo triazol, por ejemplo benzotriazol y un sistema tamponante de pH. El pH también se tampona parcialmente mediante la acción de aminas.

Más en particular, el lubricante Y contiene fosfatos, CN/CNO, benzotriazol, hidrocarburos, ácidos grasos y ácido de octilfosfato.

15 El diámetro final del cable de acero es de 0,30 mm. Después de la extracción del cable húmedo, los cables de acero se retuercen en una construcción de cable de acero de 2 x 0,30.

20 Combinando los dos cables de acero 1 y 2 con los tres lubricantes I, X e Y, se obtienen seis muestras diferentes de cables de acero 1-1, 1-X, 1-Y, 2-1, 2-X y 2-Y. Estas seis muestras de acero diferentes se han vulcanizado en un compuesto de caucho. En estas muestras se han medido la fuerza de extracción (FdE) y la relación de aspecto (RAS) o la cobertura de caucho.

La Tabla 1 enumera, entre otras cosas, la cantidad de fósforo en la superficie del recubrimiento de aleación ternaria.

25

Tabla 1

Muestra	Lubricante	Cu (% en peso)	Co (% en peso)	Espesor del recubrimiento (µm)	P _s (mg/m ²)
1-I inv	I	64,00	3,7	0,26	0,85
1-X ref	X	64,50	3,6	0,25	1,15
1-Y ref	Y	64,20	3,7	0,25	1,31
2-I inv	I	67,60	3,5	0,26	0,75
2-X ref	X	68,00	3,5	0,25	1,07
3-Y ref	Y	68,13	3,5	0,25	1,24

Inv = invención
ref = referencia
P_s = cantidad de fósforo

La Tabla 2 menciona los resultados de la prueba de extracción y de la prueba de la relación de aspecto en sub-curado.

30

Tabla 2

Muestra	Fuerza de extracción (N)	Proporción de Apariencia (%)
1-I inv	334	60
1-X ref	263	48
1-Y ref	223	33
2-I inv	338	68
2-X ref	279	60
3-Y ref	255	50

Las muestras de la invención 1-I-inv y 2-I-inv mejoran claramente tanto en la prueba de extracción como en la prueba de la relación de aspecto.

35 El comportamiento de adhesión de las muestras de la invención 1-I-inv y 2-I-inv en el curado regular (CR) y después del envejecimiento por vapor (EV) está a un nivel alto aceptable, véase la Tabla 3 a continuación.

El CR es el tiempo TC90 más 5 minutos y el TC90 es el momento en que el caucho alcanza el 90 % de su par máximo en la curva del reómetro tomada a la temperatura de vulcanización.

40

El EV es la cocción a vapor de muestras CR a 120 °C durante 1 o 2 días.

Tabla 3

Muestra	FdE (CR)	FdE (EV)	RAS (CR)	RAS (EV)
1-I-inv	421	359	85	83
2-I-inv	379	256	80	58
3-I-ref	377	142	80	28
3-X-ref	387	197	78	43
3-Y-ref	403	227	83	45

3 se refiere a un elemento de acero alargado con un latón más común con recubrimiento de cobre-zinc.
 3-I-ref se estiró en el lubricante I y tiene el 63,95 % en peso de Cu en su recubrimiento y 0,81 mg/m² de fósforo sobre o en su recubrimiento.
 3-X-ref se estiró en el lubricante X y tiene 64,30 % en peso de Cu en su recubrimiento y 1,09 mg/m² de fósforo sobre o en su recubrimiento.
 3-Y-ref se estiró en el lubricante Y y tiene 64,20 % en peso de Cu en su recubrimiento y 1,28 mg/m² de fósforo sobre o en su recubrimiento

La Tabla 4 a continuación resume los resultados de un análisis de ToF-SIMS llevado a cabo en la muestra de cordón de acero 1-I-inv de la invención.

5

Tabla 4

Elementos	Ion	Masa (u)	Posición 1	Posición 2
	F	19	3,32	3,57
	S	32	45,97	47,44
	Cl	35	239,10	361,63
	Cu	63	100,00	100,00
	CuH ₂ O ₂	97	441,02	470,14
Fosfatos, sulfatos y nitratos	PO ₂	63	158,69	643,35
	PO ₃	79	502,96	1551,88
	SO ₂	64	105,64	118,68
	SO ₃	80	219,20	222,74
	NO ₃	46	111,52	263,07
	NO ₂	62	79,42	164,11
Hidrocarburos que contienen O y restos de ácidos grasos	C ₂ H ₂ O ₂	58	120,42	183,53
	C ₃ H ₃ O ₂	71	176,96	275,66
	C ₁₆ H ₃₁ O ₂	255	13,25	33,91
	C ₁₈ H ₃₃ O ₂	281	4,75	9,70
	C ₁₈ H ₃₅ O ₂	283	12,23	42,70
Hidrocarburos que contienen N	CN	26	576,57	732,98
	CNO	42	311,18	426,13
Triazol	C ₆ H ₄ N	90	2,58	3,81
	C ₆ H ₄ N ₃	118	1,75	2,66

De acuerdo con la presente invención, los elementos de acero alargados carecen de triazoles en el recubrimiento, por lo que también carecen de benzotriazoles. La Tabla 4, sin embargo, menciona algunos valores para los triazoles. No obstante, estos valores deben considerarse como "nivel de ruido". Los valores superiores a 5, por ejemplo superiores a 10, deben considerarse como superiores al nivel de ruido.

10

Lo mismo es válido para los imidazoles y para los indazoles: la medición explícita de estos compuestos por medio de la técnica ToF-SIMS proporcionaría valores de ruido.

15

La Tabla 5 a continuación menciona dos posibles formulaciones de compuesto de caucho de neumático junto con sus propiedades en las que se ha observado una mejora efectiva en la adhesión de UC.

Tabla 5

Ingrediente	Compuesto 1	Compuesto 2
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

ES 2 642 918 T3

Ingrediente	Compuesto 1	Compuesto 2
Acelerador DCBS	0,8 phr	---
Sal de cobalto Manobond 680C	0,27 phr	---
Acelerador TBBS	---	0,7 phr
Retardador PVI	---	0,25 phr
Propiedades		
Reómetro curado a 150 °C		
Tc2 (min)	1,8	3,5
Tc90 (min)	12,0	13,0
M _H (dNm)	31,5	30,6
Mooney a 100 °C		
Viscosidad (MU)	66	70
Dureza Shore A	70	66
Carga de rotura (N)	336	337
Resistencia a la tracción (MPa)	22,5	23,0
Módulo 100 % (N/cm ²)	4,7	4,7
Módulo 200 % (N/cm ²)	10,3	11,1
Módulo 300 % (N/cm ²)	16,3	17,9
Elongación a la rotura (%)	421	396
DMTA a 60 °C, deformación dinámica a 10 Hz		
E' (MPa)	12,61	8,58
E'' (MPa)	1,98	0,94
Tan δ (-)	0,157	0,109

La tan δ a 60 °C es una indicación de la resistencia a la rodadura, cuanto mayor sea el valor, mayor será la resistencia a la rodadura.

- 5 Junto a las composiciones de aleaciones ternarias mencionadas en la Tabla 1, también se han analizado las siguientes composiciones:

% de Cu	% de Co
67	4
67	2
63	4
70	2
70	4
67	6
63,5	8
63,5	1

- 10 Debido a un mejor rendimiento de adhesión y un mejor compuesto de caucho se puede apreciar una mayor resistencia del neumático.

Además, la ausencia de cobalto en el compuesto de caucho reduce el envejecimiento térmico del caucho.

- 15 Finalmente, puede observarse una menor resistencia a la rodadura de aproximadamente el 2,5 % al 4,0 % o incluso más.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un elemento de acero alargado adaptado para el refuerzo de productos de caucho, estando cubierto dicho elemento de acero alargado con recubrimiento de un recubrimiento de aleación ternaria o cuaternaria de cobre-M-zinc,
en el que M es uno o dos metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, indio, manganeso, hierro, bismuto y molibdeno,
oscilando el contenido de cobre en el interior de dicho recubrimiento entre el 58 por ciento en peso y el 75 por ciento en peso,
10 oscilando el contenido de dichos uno o dos metales dentro de dicho recubrimiento entre el 0,5 por ciento en peso y el 10 por ciento en peso,
siendo el resto zinc e impurezas inevitables,
estando presentes dichos uno o dos metales a lo largo de dicho recubrimiento,
15 estando presente fósforo sobre y/o en dicho recubrimiento en una cantidad que oscila entre 0,3 miligramos por metro cuadrado y 1 miligramo por metro cuadrado de dicho recubrimiento, midiéndose dicha cantidad de fósforo por medio de una técnica de plasma acoplado inductivamente,
careciendo dicho recubrimiento además de residuos de compuestos que se complejan con cobre en el recubrimiento para formar una película insoluble, medida por una técnica ToF-SIMS.
- 20 2. El elemento de acero alargado según la reivindicación 1,
oscilando el contenido de cobre entre el 61 por ciento en peso y el 70 por ciento en peso.
3. El elemento de acero alargado según la reivindicación 2,
oscilando el contenido de dichos uno o dos metales entre el 2 por ciento en peso y el 8 por ciento en peso.
- 25 4. El elemento de acero alargado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, siendo dicho elemento de acero alargado un cable de acero o un cordón de acero.
- 30 5. Un proceso para fabricar un elemento de acero alargado adaptado para el refuerzo de productos de caucho, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:
- a. recubrir un elemento de acero alargado con una aleación ternaria de cobre-M-zinc, siendo M uno o dos metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, indio, manganeso, hierro, bismuto y molibdeno, oscilando el contenido de cobre dentro de dicho recubrimiento entre el 58 por ciento en peso y el 75 por ciento en peso, oscilando el contenido de dichos uno o dos metales dentro de dicho recubrimiento entre el 0,5 por ciento en peso y el 10 por ciento en peso, siendo el resto zinc e impurezas inevitables, estando presentes dichos uno o dos metales a lo largo de dicho recubrimiento;
- 35 b. estirar dicho elemento de acero alargado recubierto en un lubricante acuoso que contiene un compuesto de fósforo, siendo la cantidad de compuesto de fósforo tal que el fósforo esté presente sobre y/o en dicho recubrimiento en una cantidad que oscila entre 0,3 miligramos por metro cuadrado y 1 miligramo por metro cuadrado de dicho recubrimiento, midiéndose dicha cantidad de fósforo por medio de una técnica de plasma acoplado inductivamente,
40 careciendo dicho lubricante además de compuestos que se complejan con el cobre en el recubrimiento para formar una película insoluble, de manera que dicho recubrimiento carece de residuos de dichos compuestos medidos por una técnica de ToF-SIMS.
- 45 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, comprendiendo dicho proceso además una etapa de torsión de dos o más de dichos elementos de acero alargados.
- 50 7. Un artículo de caucho reforzado que comprende un compuesto de caucho y un elemento de acero alargado en el que dicho elemento de acero alargado es un elemento de acero alargado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.