

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 042**

51 Int. Cl.:

D07B 1/06 (2006.01)

B60C 9/00 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2010 PCT/JP2010/005508**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11030547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2010 E 10815147 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2476802**

54 Título: **Cable de acero latonado y material compuesto de cable de acero-caucho, y neumático que usa el mismo**

30 Prioridad:

09.09.2009 JP 2009208562

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

01.12.2017

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0031, JP**

72 Inventor/es:

TOYOSAWA, SHINICHI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 645 042 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

Cable de acero latonado y material compuesto de cable de acero-caucho, y neumático que usa el mismo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un cable de acero latonado que tiene una adhesividad inicial y una adhesividad resistente al calor excelentes, con un caucho de revestimiento, un material compuesto de cable de acero-caucho, y un neumático que usa el mismo como un miembro de refuerzo.

Técnica anterior

- 10 Con el fin de reforzar un caucho para mejorar la resistencia y durabilidad del mismo, se usa un material compuesto de cable de acero-caucho en el que se usan materiales de refuerzo metálicos, tales como cables de acero, revestidos con un caucho de revestimiento, para artículos de caucho que se requiere que tengan resistencia, tales como neumáticos para automóviles, cintas transportadoras y mangueras. En este caso, para que tal material compuesto de cable de acero-caucho pueda tener un alto efecto de refuerzo y fiabilidad, se requiere una adhesión estable y fuerte entre el caucho de revestimiento y los materiales de refuerzo metálicos.

- 15 Para proporcionar tal material compuesto de cable de acero-caucho que tenga alta adhesividad entre un caucho de revestimiento y los materiales de refuerzo metálicos, se usa ampliamente la denominada adhesión directa por vulcanización. En la adhesión directa por vulcanización, materiales de refuerzo metálicos tales como cables de acero con depósito de zinc, latón, y similares, se embeben en un caucho de revestimiento que comprende azufre, y se adhieren entre sí al mismo tiempo que ocurre la vulcanización del caucho por vulcanización térmica. Se han realizado diversos estudios sobre tal adhesión directa por vulcanización para mejorar adicionalmente la adhesividad entre un caucho de revestimiento y los materiales de refuerzo metálicos por adhesión directa por vulcanización.

- 20 Por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe un método de producción de cables de acero de refuerzo para un material compuesto de cable de acero-caucho formado retorciendo una pluralidad de filamentos fabricados por trefilado en húmedo de alambres de acero latonados. En este método, como un agente para mejorar la adhesividad entre los cables de acero y el caucho de revestimiento, se añade resorcina a un lubricante de trefilado en húmedo usado en el trefilado de los alambres de acero, de manera que se aplica resorcina a las superficies del filamento. Asimismo, el Documento de Patente 2 describe una técnica de limpieza de superficies de alambres de acero y cables de acero que se usará con una disolución ácida o alcalina para retirar un compuesto de fósforo (derivado de un lubricante usado para fabricar los cables de acero) que sirve como un inhibidor de la adhesión y que, de esta manera, mejora la adhesión al caucho de revestimiento. El documento JP2009-091691 describe un alambre de
- 25 acero para su uso como un miembro de refuerzo para composiciones de caucho.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: JP-A-2004-66298

Documento de Patente 2: JP-A-2001-234371

35 Compendio de la invención

Problemas que debe resolver la invención

- 40 No obstante, ambas técnicas todavía tienen margen de mejora. Por ejemplo, en el método descrito en el Documento de Patente 1, si se altera la resorcina por el calor generado en el trefilado de los filamentos de acero, la resorcina no serviría eficazmente como un agente para mejorar la adhesión entre los cables de acero y el caucho de revestimiento. Por lo tanto, se necesita otra solución. Mientras tanto, el Documento de Patente 2 no especifica la cantidad del compuesto de fósforo reducido sobre las superficies del cable de acero después de la limpieza, la razón de cobre y zinc, y una composición de otros; de este modo, se desea un estudio más detallado sobre tales aspectos.

- 45 Por otro lado, se emplea una composición de caucho que comprende una sal de cobalto como un promotor de la adhesión para un caucho de revestimiento para mejorar la adhesividad inicial entre el caucho de revestimiento y los materiales de refuerzo metálicos en adhesión directa por vulcanización generalmente usados para neumáticos y similares. Sin embargo, la cantidad de sal de cobalto preferiblemente se reduce tanto como sea posible en términos de mejorar la resistencia a la degradación, crecimiento de grietas y similares del caucho de revestimiento.

- 50 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un cable de acero latonado y un material compuesto de cable de acero-caucho capaz de mejorar adicionalmente la adhesividad inicial y la adhesividad resistente al calor entre un caucho de revestimiento y un cable de acero, y también de conferir una excelente durabilidad a un artículo de caucho resultante, así como a un neumático que usa los mismos como un miembro de refuerzo.

Medio para resolver el problema

Para resolver los problemas anteriores, el inventor de la presente invención ha encontrado un cable de acero en el que existen ciertos metales en la superficie más externa a una razón específica y, de este modo, completaron la presente invención.

5 Es decir, un cable de acero latonado de la presente invención se caracteriza por que una superficie más externa del mismo contiene de 0,3 a 1,7% atómico de fósforo, de 5,0 a 14% atómico de zinc, y de 0,01 a 2,0% atómico de un metal que tiene una tendencia de ionización menor que la del zinc y mayor que la del cobre, según se mide por XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X), y una cantidad de zinc en la superficie más externa es de 30 a 90% atómico basado en 100% atómico de una cantidad total de zinc y cobre.

10 Además, se forma un material compuesto de cable de acero-caucho de la presente invención por revestimiento del cable de acero latonado anterior con una composición de caucho que comprende azufre. La composición de caucho preferiblemente comprende de 1 a 10 partes en masa de azufre basado en 100 partes en masa de un componente de caucho.

15 La composición de caucho preferiblemente comprende de 0,005 a 0,08 partes en masa, en términos de boro, de un compuesto que contiene boro basado en 100 partes en masa de un componente de caucho y que, preferiblemente, no contiene cobalto.

Un neumático de la presente invención se caracteriza por usar el material compuesto anterior de cable de acero-caucho como un miembro de refuerzo.

Efecto de la invención

20 El cable de acero latonado de acuerdo con la presente invención hace posible obtener el material compuesto de cable de acero-caucho que muestra una adhesividad inicial y una adhesividad resistente al calor excelentes con el caucho de revestimiento y tiene una durabilidad mejorada.

Por lo tanto, el uso de tal material compuesto de cable de acero-caucho como un miembro de refuerzo permite producir un neumático de alto rendimiento.

25 **Mejor modo para llevar a cabo la invención**

La presente invención se describirá en detalle a continuación.

30 El cable de acero latonado de la presente invención se caracteriza por que una superficie más externa del mismo contiene de 0,3 a 1,7% atómico de fósforo, de 5,0 a 14% atómico de zinc, y de 0,01 a 2,0% atómico de un metal que tiene una tendencia de ionización menor que la del zinc y mayor que la del cobre, según se mide por XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X), y una cantidad de zinc en la superficie más externa es de 30 a 90% atómico basado en 100% atómico de una cantidad total de zinc y cobre.

35 La superficie más externa del cable de acero latonado en la presente memoria significa una región que tiene un espesor en la dirección de la profundidad desde la superficie del cable de acero, que se mide por XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X). Más específicamente, el espesor es un espesor de aproximadamente varios nanómetros, correspondiente a la profundidad a través de la cual se liberan los fotoelectrones generados por irradiación de la superficie del cable de acero latonado con rayos X.

40 Puesto que tal superficie más externa del cable de acero latonado de la presente invención se mide por la XPS mencionada anteriormente, el cable de acero contiene de 0,3 a 1,7% atómico, preferiblemente de 0,4 a 1,6% atómico, más preferiblemente de 0,5 a 1,5% atómico de fósforo en su superficie más externa. Cuando el contenido de fósforo es menor que 0,3% atómico, una alta actividad del cable de acero conduciría a un mal manejo durante el almacenamiento o similares, o limitaría las condiciones para formar un material compuesto con un caucho, o similares, mientras que cuando el contenido de fósforo es mayor que 1,7% atómico, se reduciría la tasa de adhesión inicial entre el cable de acero latonado y el caucho de revestimiento.

45 Además, la superficie más externa anterior contiene preferiblemente de 5,0 a 13% atómico de zinc. Cuando el contenido de zinc es menor que 4,93% atómico, la durabilidad de la adhesión del material compuesto resultante de cable de acero-caucho resultaría insuficiente, mientras que cuando el contenido de zinc es mayor que 14% atómico, se reduciría la tasa de adhesión inicial entre el cable de acero y el caucho de revestimiento.

50 Adicionalmente, la superficie más externa anterior contiene de 0,01 a 2,0% atómico, preferiblemente de 0,02 a 1,5% atómico, más preferiblemente de 0,05 a 1,0% atómico de un metal que tiene una tendencia de ionización menor que la del zinc y mayor que la del cobre. Cuando el contenido de tal metal es menor que 0,01% atómico, se reduciría la adhesividad con el caucho de revestimiento, y esto se aplica también al caso donde el contenido de metal supera el 2,0% atómico.

En este caso, algunos ejemplos del metal que tiene una tendencia de ionización menor que la del zinc y mayor que

la del cobre incluyen cromo (Cr), hierro (Fe), cadmio (Cd), cobalto (Co), níquel (Ni), estaño (Sn) y plomo (Pb). Entre ellos, es preferible el cobalto. El cobalto generalmente está compuesto como un promotor de la adhesión en un caucho de revestimiento para mejorar adicionalmente la adhesividad; sin embargo, el cobalto sería el factor de reducción de la durabilidad al calor, humedad, y oxidación del propio caucho de revestimiento, dependiendo de la cantidad de cobalto contenida en el caucho de revestimiento. Mientras tanto, la presencia de tal cobalto en el cable de acero latonado hace posible reducir el contenido de cobalto en el caucho de revestimiento y reducir el coste mientras que suprime eficazmente el deterioro en las propiedades del caucho.

La superficie más externa anterior contiene de 30 a 90% atómico, preferiblemente de 35 a 80% atómico de zinc sobre la base de que una cantidad total de zinc y cobre es de 100% atómico. El cable de acero latonado que contiene zinc en la cantidad dentro del intervalo anterior puede conseguir suficientemente los efectos deseados en la presente invención.

El cable de acero latonado anterior puede producirse, por ejemplo, por el siguiente método. La superficie periférica de un alambre de acero se deposita con latón y, después, el alambre de acero se somete a un proceso de trefilado. Una composición de tal depósito típicamente tiene 70% en masa o menor, preferiblemente de 60% a 65% en masa de cobre, y 30% en masa o mayor, preferiblemente de 35% a 40% en masa de zinc. La superficie del alambre de acero obtenido se sumerge en una disolución acuosa que contiene un metal que tiene una tendencia de ionización menor que la del zinc y mayor que la del cobre como una sal metálica. Entonces, una pluralidad de tales alambres de acero pueden retorcerse juntos. Además, después de que la pluralidad de estos alambres de acero se retuerzan para formar un cable de acero, la superficie del cable de acero puede sumergirse en la disolución acuosa anterior que contiene la sal metálica.

Tal sal metálica no está limitada en particular, siempre y cuando sea altamente soluble en agua. Los ejemplos de la sal metálica incluyen cloruros metálicos, carbonatos metálicos, nitratos metálicos, sulfatos metálicos, acetatos metálicos, citratos metálicos, gluconatos metálicos y acetilacetatos metálicos. Entre ellos, los acetatos metálicos son preferibles para conseguir un valor de pH favorable descrito a continuación en la disolución acuosa que contiene la sal metálica.

La disolución acuosa que contiene la sal metálica típicamente tiene una concentración de 0,001 mol/l a 1 mol/l, preferiblemente de 0,005 mol/l a 0,5 mol/l, más preferiblemente de 0,01 mol/l a 0,2 mol/l. El valor del pH del mismo es típicamente de 6,1 a 8,0, preferiblemente de 6,3 a 7,5, más preferiblemente de 6,5 a 7,2. Una disolución acuosa que contiene una sal metálica que consigue una concentración y un valor de pH dentro de los intervalos anteriores no afectaría negativamente al latonado, y puede permitir que estén presentes las cantidades predeterminadas de fósforo, zinc, y un metal que tiene una tendencia de ionización menor que la del zinc y mayor que la del cobre en la superficie más externa del cable de acero. Además, tal valor de pH también es preferible en términos de considerar el entorno y la seguridad de fabricación.

Obsérvese que el tiempo para sumergir el cable de acero en la disolución acuosa que contiene la sal metálica que puede determinarse como apropiado, típicamente es de 0,05 segundos a 30 segundos, preferiblemente de 0,1 segundos a 20 segundos.

A través de tal proceso de inmersión, se limpia la superficie del alambre de acero o cable de acero; por consiguiente, puede eliminarse moderadamente un componente que se sabe que inhibe la adhesión a un caucho de revestimiento fabricado de una composición de caucho para revestir un cable de acero de acuerdo con la presente invención (ZnO, un compuesto de fósforo, o similares). Por lo tanto, la adhesividad inicial entre el cable de acero y el caucho de revestimiento puede mejorarse adicionalmente.

El material compuesto de cable de acero-caucho de la presente invención puede obtenerse revistiendo el cable de acero latonado anterior con una composición de caucho que comprende azufre y vulcanizándolo por un método convencional. El azufre actúa como un agente de vulcanización de un caucho, y la cantidad de carga puede seleccionarse apropiadamente según sea necesario. Típicamente, la cantidad de azufre combinado puede ser de 1 a 10 partes en masa, preferiblemente de 2 a 9 partes en masa, más preferiblemente de 3 a 8 partes en masa, basado en 100 partes en masa de un componente de caucho. La cantidad de azufre combinado dentro del intervalo anterior permite conseguir una adhesividad de vulcanización y unas propiedades del caucho favorables.

La composición de caucho usado como un caucho de revestimiento preferiblemente comprende un compuesto que contiene boro añadido, en términos de mejorar la durabilidad de la adhesión entre el cable de acero y el caucho de revestimiento y en términos de conseguir efectos antióxido suficientes. Específicamente, la composición de caucho preferiblemente comprende de 0,005 a 0,08 partes en masa, preferiblemente de 0,01 a 0,06 partes en masa, más preferiblemente de 0,02 a 0,055 partes en masa, en términos de boro, de un compuesto que contiene boro basado en 100 partes en masa de un componente de caucho. Cuando la cantidad del compuesto que contiene boro es menor que 0,005 partes en masa en términos de boro, la durabilidad de adhesión entre el cable de acero y el caucho de revestimiento no mejoraría; mientras que cuando la cantidad del compuesto que contiene boro es mayor que 0,08 partes en masa en términos de boro, se reduciría la tasa inicial de vulcanización del caucho y esto sería un factor que reduce la tasa de adhesión inicial entre el cable de acero y el caucho de revestimiento.

En este caso, el compuesto que contiene boro no está limitado en particular, siempre y cuando contenga boro. Específicamente, algunos ejemplos del compuesto que contiene boro pueden incluir ácido bórico, borato de amonio, borato de zinc y ácido tetrafluorobórico. Entre ellos, es preferible el ácido bórico en términos de disponibilidad, bajo coste, y similares. Estos pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

- 5 Además, el componente de caucho de la composición de caucho anterior no está limitado en particular, siempre y cuando pueda emplearse para artículos de caucho tales como neumáticos para automóviles, cintas transportadoras, y mangueras. Algunos ejemplos del componente de caucho pueden incluir caucho natural, caucho de polibutadieno, caucho de poliisopreno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de isobutileno-isopreno y caucho de policloropreno. Estos pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.
- 10 Además del componente de caucho anterior, azufre, y el compuesto de boro, la composición de caucho anterior puede comprender aditivos empleados en la industria del caucho, de manera que no se desvirtúe el objeto de la presente invención. Específicamente, los ejemplos de los aditivos pueden incluir una resina, una carga tal como negro de carbono, un componente oleoso tal como un aceite de proceso, un agente de vulcanización distinto de azufre, un acelerador de la vulcanización, un antioxidante, un reblandecedor, óxido de zinc, y ácido esteárico.
- 15 Después de añadir el componente de caucho, azufre, y el compuesto de boro, y los aditivos, si fuera necesario, puede obtenerse la composición de caucho anterior mediante amasado, calentamiento y extrusión por un método convencional.

- 20 Obsérvese que cuando la superficie más externa del cable de acero latonado anterior contiene cobalto como un metal que tiene una tendencia de ionización menor que la del zinc y mayor que la del cobre, la cantidad de cobalto puede reducirse cuando este está combinado en la composición de caucho anterior. Por ejemplo, puede reducirse el contenido de cobalto a menor que 0,04 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho, o el cobalto puede no combinarse necesariamente. En este caso, puede suprimirse eficazmente la degradación de las propiedades del caucho de revestimiento y puede reducirse también el coste. Desde este punto de vista, es preferible que no esté contenido el cobalto.
- 25 El neumático de la presente invención se caracteriza por usar el material compuesto de cable de acero-caucho de la presente invención como un miembro de refuerzo tal como una capa de la carcasa, una capa de la correa, o similares. La estructura del propio neumático no está limitada en particular, y puede emplearse una estructura de neumático conocida tal cual.

Ejemplos

- 30 La presente invención se demostrará a continuación basándose en ejemplos; sin embargo, la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

[Ejemplo 1]

- 35 Se retuercen juntos alambres de acero con depósito de latón (Cu: 63% en masa, Zn: 37% en masa) para producir un cable de acero que tiene una estructura 1x3. Posteriormente, este cable de acero se sumerge en 0,1 mol/l de una disolución acuosa de acetato de cobalto (controlada a pH 6,8 con ácido acético) durante 10 segundos, y se elimina el líquido redundante sobre el cable mediante soplado de aire. Después de esto, el cable de acero se seca a 50°C durante un minuto. Tales cables de acero se disponen en paralelo y se revisten con una composición de caucho que tiene una formulación mostrada en la Tabla 1 desde ambos lados de los mismos, y se vulcanizan en las condiciones mostradas en la Tabla 1 para preparar una muestra. Se evalúan por el siguiente método la adhesividad inicial, las propiedades de envejecimiento y el crecimiento de grietas de la muestra. En la Tabla 1 se muestran los resultados de evaluación obtenidos, y los resultados de la medición del contenido (% atómico) de fósforo (P), zinc (Zn) y cobalto (Co), y la razón de zinc respecto al total de zinc y cobre (Zn/Zn + Cu) en la composición de la superficie más externa del alambre de acero después de la inmersión anterior por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, Quantum 2000 fabricado por ULVAC-PHI, Inc.).
- 40

[Ejemplo 2]

Se prepara y evalúa una muestra de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por que se usa una composición de caucho que comprende una sal de cobalto de ácido graso como se muestra en la Tabla 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

[Ejemplo 1 Comparativo]

- 50 Se prepara y evalúa una muestra de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por que se usa una composición de caucho que tiene una formulación mostrada en la Tabla 1 sin realizar el tratamiento de inmersión anterior usando una disolución acuosa de acetato de cobalto. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

[Ejemplo 2 Comparativo]

Se prepara y evalúa una muestra de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por que se usa 0,1 mol/l de una

disolución acuosa de acetato de cobalto (controlada a pH 6,0 con ácido acético) en el tratamiento de inmersión anterior y se usa una composición de caucho que tiene una formulación mostrada en la Tabla 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

[Ejemplo 3 Comparativo]

- 5 Se prepara y evalúa una muestra de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por que se usan 0,1 mol/l de una disolución acuosa de acetato de cobalto (controlada a pH 7,5 con ácido acético) en el tratamiento de inmersión anterior y se usa una composición de caucho que tiene una formulación mostrada en la Tabla 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

[Ejemplo 4 Comparativo]

- 10 Se prepara y evalúa una muestra de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por que se usan 0,1 mol/l de una disolución acuosa de acetato de zinc (controlada a pH 7,0 con ácido acético) en el tratamiento de inmersión anterior y se usa una composición de caucho que tiene una formulación mostrada en la Tabla 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

[Ejemplo 3]

- 15 Se prepara y evalúa una muestra de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por que se usa una composición de caucho que no comprende ácido bórico como se muestra en la Tabla 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

[Ejemplo 4]

- 20 Se prepara y evalúa una muestra de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por que se usa una composición de caucho que tiene un contenido de ácido bórico diferente, como se muestra en la Tabla 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

<Método de evaluación de la adhesividad inicial>

- 25 Se vulcanizan las muestras a 160°C durante 4 minutos, a 160°C durante 6 minutos, a 160°C durante 8 minutos, o a 160°C durante 10 minutos; y se dejan a 100°C durante 15 días. Después, se saca un cable de acero de cada muestra y se determina el estado de revestimiento del caucho por observación visual de acuerdo con la norma ASTM-D-2229. La cobertura del caucho está representada de 0% a 100% y se usa como un índice de la adhesividad inicial.

<Método de evaluación de la adhesividad resistente al calor>

- 30 Se vulcanizan las muestras a 160°C durante 20 minutos, y se dejan a 70°C y una humedad relativa de 95% durante siete días. Después, se saca un cable de acero de cada muestra y se determina el estado de revestimiento del caucho por observación visual de acuerdo con la norma ASTM-D-2229. La cobertura del caucho está representada de 0% a 100% y se usa como un índice de la adhesividad resistente al calor.

<Método de evaluación de las propiedades de envejecimiento del caucho>

- 35 Se vulcanizan cauchos no vulcanizados a 160°C durante 20 minutos, y después se envejecen a 100°C durante dos días (condición de envejecimiento térmico) o a 70°C y una humedad de 100% durante cuatro días (condición de envejecimiento higrotérmico). Después de esto, se realiza un ensayo de tracción de acuerdo con la norma JIS K6251 para medir Eb (alargamiento a rotura (%)) y Tb (resistencia a tracción a rotura (MPa)). Por lo tanto, se determinan TF (tenacidad: Eb/Tb) después del envejecimiento térmico y TF (tenacidad: Eb/Tb) después del envejecimiento higrotérmico, y se expresan mediante un índice sobre la base de que la tenacidad en el Ejemplo 1 Comparativo es de 100.

- 40 <Método de evaluación del crecimiento de grietas del caucho>

- 45 Se someten las muestras a un ensayo de fatiga por estrés constante usando una máquina de ensayo de fatiga fabricada por Ueshima Seisakusho Co., Ltd para medir el número de ciclos hasta fractura, que se expresa mediante un índice sobre la base de que el número de ciclos hasta fractura en el Ejemplo 1 Comparativo es de 100. Un valor numérico más grande indica una resistencia mucho mejor al crecimiento de grietas.

[Tabla 1]

Cables de acero	Tratamiento de inmersión	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo	Ejemplo 3 Comparativo	Ejemplo 4 Comparativo	Ejemplo 3	Ejemplo 4
		Disolución acuosa de acetato de cobalto (pH 6,8)	Disolución acuosa de acetato de cobalto (pH 6,8)	-	Disolución acuosa de acetato de cobalto (pH 6,0)	Disolución acuosa de acetato de cobalto (pH 7,5)	Disolución acuosa de acetato de zinc (pH 7,0)	Disolución acuosa de acetato de cobalto (pH 6,8)	Disolución acuosa de acetato de cobalto (pH 6,8)
Composición de caucho (partes en masa)	(% atómico)	0,9	0,9	2,0	0,25	1,8	1,7	0,9	0,9
	medido en la	7,0	7,0	10,4	4,5	10,0	14,5	7,0	7,0
	superficie más	38,0	38,0	72,0	28,0	68,0	91,0	38,0	38,0
	Zn/Zn+Cu								
	externa	0,4	0,4	0,0	0,005	0,3	0,0	0,4	0,4
Composición de caucho (partes en masa)	Caucho natural	100	100	100	100	100	100	100	100
	Negro de carbono HAF	60	60	60	60	60	60	60	60
	Blanco de zinc	8	8	8	8	8	8	8	8
	Antioxidante*1	2	2	2	2	2	2	2	2
	Acelerador de la vulcanización*2	1	1	1	1	1	1	1	1
	Azufre	5	5	5	5	5	5	5	5
	Sal de cobalto de ácido graso*3	0	1,0	0	0	0	0	0	0
	Ácido bórico (en términos de boro)*4	0,3 (0,0525)	0,3 (0,0525)	0,3 (0,0525)	0,3 (0,0525)	0,3 (0,0525)	0,3 (0,0525)	0	0,5 (0,0875)
Evaluación									
Adhesividad inicial (%)	vulcanización 160°C x 4 min	80	90	0	100	10	20	90	50
	vulcanización 160°C x 6 min	100	100	20	100	40	40	100	80
	vulcanización 160°C x 8 min	100	100	70	100	80	90	100	90
	vulcanización 160°C x 10 min	100	100	100	100	100	100	100	100

(continuación)

Evaluación										
Adhesividad resistente al calor (%)	70°Cx 95%HR durante 7 días, después vulcanización 160°C x 20 min	100	90	90	60	100	100	100	60	100
Propiedades de envejecimiento del caucho	TF después del envejecimiento térmico (Índice)	100	90	100	100	100	100	100	100	90
	TF después del envejecimiento higrotérmico (Índice)	100	80	100	100	100	100	100	100	90
Crecimiento de grietas del caucho (Índice)		100	60	100	100	100	100	100	100	100
*1 NOCRAC 6C, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, producida por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD										
*2 NOCCELER DZ, N,N'-diciclohexil-2-benzotiazolisulfenamida, producida por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD										
*3 MANOBOND C 22,5, contenido de cobalto: 22,5% en masa, producido por OM Group, Inc.										
*4 Producido por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.										

Los resultados en la Tabla 1 muestran claramente que el Ejemplo 1 que emplea un cable de acero que contiene las cantidades específicas de P, Zn, y Zn/Zn+Cu en la superficie más externa, según se mide por XPS, tiene una excelente adhesividad inicial sin depender de las condiciones de vulcanización, mientras que mantiene una adhesividad resistente al calor similar o mejor, en comparación con los Ejemplos 1 a 4 Comparativos, y puede suprimir eficazmente la degradación en las propiedades del caucho.

5

Además, la Tabla 1 muestra que el Ejemplo 1 que emplea una composición de caucho que comprende de 0,005 a 0,08 partes en masa, en términos de boro, de un compuesto que contiene boro, puede conseguir no solo una excelente adhesividad inicial, sino también una mejor adhesividad resistente al calor y puede retener mejores propiedades del caucho, en comparación con el Ejemplo 3 usando una composición de caucho que no comprende un compuesto que contiene boro y el Ejemplo 4 usando una composición de caucho que comprende más de 0,08 partes en masa, en términos de boro, de un compuesto que contiene boro.

10

REIVINDICACIONES

1. Un cable de acero latonado,
en donde una superficie más externa del mismo contiene de 0,3 a 1,7% atómico de fósforo, de 5,0 a 14% atómico de zinc, y de 0,01 a 2,0% atómico de un metal que tiene una tendencia de ionización menor que la del zinc y mayor que la del cobre, según se mide por XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X), y
5 una cantidad de zinc en la superficie más externa es de 30 a 90% atómico, basado en 100% atómico de una cantidad total de zinc y cobre.
2. Un material compuesto de cable de acero-caucho formado revistiendo el cable de acero latonado según la reivindicación 1 con una composición de caucho que comprende azufre.
- 10 3. El material compuesto de cable de acero-caucho según la reivindicación 2, en donde la composición de caucho comprende de 1 a 10 partes en masa de azufre, basado en 100 partes en masa de un componente de caucho.
4. El material compuesto de cable de acero-caucho según la reivindicación 2 ó 3, en donde la composición de caucho comprende de 0,005 a 0,08 partes en masa, en términos de boro, de un compuesto que contiene boro, basado en 100 partes en masa de un componente de caucho.
- 15 5. El material compuesto de cable de acero-caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde la composición de caucho no contiene cobalto.
6. Un neumático que usa el material compuesto de cable de acero-caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 como un miembro de refuerzo.