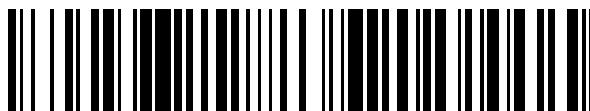


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 782**

51 Int. Cl.:

D07B 1/06 (2006.01)
B21C 1/00 (2006.01)
B21C 9/02 (2006.01)
C10M 173/02 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C23F 11/167 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2012 PCT/EP2012/064477**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117249**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2012 E 12738135 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2812481**

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 12154052

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

12.03.2019

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 2 703 782 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 acelera la oxidación de las moléculas de dieno del caucho, lo que conduce a un envejecimiento 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).

35

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.

40

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.

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.

50

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.

55

Las patentes JP-A-2011-147994 y JP-A-2010-280928 describen un cable de acero adaptado para el refuerzo de productos de caucho, en el que el cable de acero está cubierto con un recubrimiento de una aleación de recubrimiento ternario de cobre-M-zinc, donde M es cobalto o níquel, el resto es zinc e impurezas inevitables. El recubrimiento comprende además benzotriazol, que se sabe que forma un complejo con el cobre en el recubrimiento para formar una película insoluble en su superficie.

60

Divulgación de la invención

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

También es un objeto de la presente invención estimular el rendimiento de adhesión de elementos de acero alargado recubiertos con una aleación ternaria o cuaternaria, particularmente después del envejecimiento con vapor y curado por humedad.

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

10 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un cable de acero adaptado para el refuerzo de productos de caucho. El cable de acero tiene un nivel de rugosidad que varía de 0,10 μm a 2,0 μm . Este cable de acero está cubierto con una aleación ternaria o cuaternaria de recubrimiento de cobre-M-zinc. 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.

15 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.

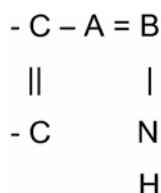
20 El resto es zinc e impurezas inevitables, por ejemplo, impurezas en cantidades inferiores al 0,1 % en peso.

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

25 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 (XRFS), plasma acoplado inductivamente (ICP) o espectroscopía de absorción atómica (AAS). Estas mediciones también son adecuadas para obtener el peso del recubrimiento y el espesor del recubrimiento.

30 El fósforo está presente en el recubrimiento en una cantidad de más de 1 miligramo por metro cuadrado del recubrimiento. Preferiblemente, esta cantidad está limitada a 4 miligramos por metro cuadrado, por ejemplo, limitada a 3 miligramos por metro cuadrado. Esta cantidad de fósforo puede estar presente en forma de fósforo inorgánico u orgánico tal como fosfatos. La cantidad de fósforo se mide por medio de una técnica de plasma acoplado inductivamente o por medio de espectroscopía ultravioleta-visible.

35 El recubrimiento o la superficie del recubrimiento adicionalmente tiene 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:



40 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, naftiriazol. La presencia o los residuos de uno o más de estos compuestos se miden mediante una técnica de Tiempo de vuelo-Espectrometría de masas de iones secundarios (ToF-SIMS).

45 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.

50 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.

55 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).

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 .

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

10 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.

15 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:

- 20 – 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 %;
- 25 – 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 %;
- antimonio (% de Sb): en cantidades que oscilan del 0,0005 % al 0,08 %, por ejemplo del 0,0005 % al 0,05 %;
- 30 – 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 ejemplo, inferiores al 0,005 %;
- 35 – 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 %.

40 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.

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 cantidades de fósforo en el recubrimiento junto con la presencia de residuos de triazol dan lugar a mejores resultados de adhesión después del curado por humedad (CH) y después del envejecimiento con vapor (EV). El curado por humedad (CH) es cuando las muestras de curado regular (RC) se mantienen a una temperatura en un intervalo de 70 °C a 93 °C en un entorno de humedad relativa del 95% durante tres, siete, catorce o incluso más días. El envejecimiento con vapor (EV) se produce cuando las muestras de curado regular (RC) se cocinan con vapor a una temperatura en un intervalo de 105 °C a 121 °C durante unas pocas horas hasta uno o dos días. El curado regular (RC) es el tiempo TC90 más cinco minutos. TC90 es el momento en que el caucho alcanza el 90 % de su par máximo en una curva de reómetro tomada a la temperatura de vulcanización. Con 60 cantidades de fósforo por debajo de 1 mg/m², se observa un menor rendimiento de adhesión.

Tanto los fosfatos en la superficie como los residuos de triazol en la superficie pasivan el recubrimiento de aleación de latón en cierta medida. Por lo tanto, disminuyen la velocidad de la acumulación de adhesión, ya que la

acumulación de adhesión es una reacción de oxisulfuración del cobre y el zinc. También retardan la degradación de la adhesión en ambientes cálidos y húmedos, a través de una desaceleración del mecanismo de deszincificación.

5 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 y en el documento EP-A1-0257 667 no se mencionan ni la presencia ni el efecto de los triazoles.

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

15 a) recubrir un cable de acero con una aleación ternaria o cuaternaria de recubrimiento de cobre-M-zinc, donde 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 en el interior de dicho 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;

20 b) estirar el cable de acero 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 más de 1 miligramo por metro cuadrado del recubrimiento.

El lubricante acuoso puede ser una emulsión o una dispersión.

25 La cantidad de fósforo es inferior a 4 miligramos por metro cuadrado, por ejemplo, inferior a 3,5 miligramos por metro cuadrado, por ejemplo, inferior a 3,0 miligramos por metro cuadrado. La razón es que cantidades demasiado altas de fósforo pueden tener un efecto negativo en la adhesión inicial.

30 La cantidad de fósforo se mide mediante una técnica de plasma de acoplamiento inductivo.

El lubricante tiene además uno o más compuestos que forman complejos con el cobre en el recubrimiento para formar una película insoluble. Estos compuestos incluyen triazoles, imidazoles e indazoles.

35 El cable de acero tiene un nivel de rugosidad R_a que oscila de 0,10 μm a 2,0 μm .

Como se ha mencionado, las cantidades de fósforo y los compuestos de triazol dan lugar a un mejor comportamiento de adhesión tanto después del curado por humedad como después del envejecimiento con vapor.

40 Debido a que el fósforo y los compuestos de triazol se añaden al recubrimiento de aleación ternaria o cuaternaria por medio del lubricante de estiramiento de cable húmedo, no se requiere ninguna etapa de proceso adicional para lograr esta adhesión mejorada.

45 La invención también se refiere a un producto de caucho reforzado con un cable de acero con las características descritas anteriormente.

Modo(s) para llevar a cabo la invención

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

- 55 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 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 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;
- 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;
- 60 v) aplicar un proceso de difusión térmica para crear la aleación ternaria de Cu-Co-Zn;
- 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.

65

ES 2 703 782 T3

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.

5 Se proporciona una tercera muestra de cable de acero sin el recubrimiento de aleación ternaria, pero con el recubrimiento de cobre-zinc más común de latón. El cable de acero 3 tiene la siguiente composición de recubrimiento: aproximadamente el 64 % en peso de Cu, el resto es Zn.

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

Se utilizan tres lubricantes diferentes: R-I1-I2.

15 El lubricante de referencia R 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 R 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^- .

20 Los lubricantes I1 e I2 son lubricantes utilizados en el contexto de la presente invención.

25 El lubricante de la invención I1 es una emulsión acuosa que contiene 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. Más particularmente, el lubricante I1 contiene fosfatos, CN/CNO, benzotriazol, hidrocarburos, ácidos grasos y ácido octilfosfato.

30 El lubricante de la invención I2 es una emulsión acuosa que contiene 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 I2 contiene fosfatos, CN/CNO, benzotriazol, hidrocarburos, ácidos grasos y ácido de octilfosfato.

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.

35 Combinando los tres cables de acero 1 y 2 y 3 con los tres lubricantes R, I1 y I2, proporcionan nueve muestras diferentes de cables de acero 1-R, 1-I1, 1-I2, 2-R, 2-I1, 2-I2, 3-R, 3-I1 y 3-I2. Estas nueve 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.

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

Tabla 1

Muestra	Lubricante	Cu (% en peso)	Co (% en peso)	Espesor del recubrimiento (μm)	P_s (mg/m ²)
1-R ref	R	64,00	3,7	0,26	0,85
1-I1 inv	I1	64,50	3,6	0,25	1,15
1-I2 inv	I2	64,20	3,7	0,25	1,31
2-R ref	R	67,60	3,5	0,26	0,75
2-I1 inv	I1	68,00	3,5	0,25	1,07
2-I2 inv	I2	68,13	3,5	0,25	1,24
3-R-ref	R	63,95	0,0	0,25	0,81
3-I1-ref	I1	64,30	0,0	0,24	1,09
3-I2-ref	I2	64,20	0,0	0,25	1,28
Inv = invención ref = referencia P_s = cantidad de fósforo					

45 La Tabla 2 menciona los resultados de la prueba de extracción (ASTM D2229) y de la prueba de relación de aspecto en curado regular (RC) y después del envejecimiento con vapor (EV) obtenidos en un compuesto de caucho sin cobalto.

Tabla 2

Muestra	FdE (N)		RAS (%)	
	RC	EV	RC	EV
1-R ref	421	359	85	83
1-I1 inv	358	359	73	85
1-I2 inv	424	359	80	90
2-R ref	379	256	80	58
2-I1 inv	415	324	83	68
2-I2 inv	429	344	88	83
3-R-ref	377	142	80	28
3-I1-ref	387	197	78	43
3-I2-ref	403	227	83	45

5 Las muestras de la invención 1-I1 inv, 1-I2 inv, 2-I1 inv y 2-I2-inv funcionan mejor tanto en la prueba de extracción como en la prueba de relación de aspecto después del envejecimiento con vapor. Los resultados en EV (adhesión con vapor) de las muestras de la invención 1-I1 inv, 1-I2 inv, 2-I1 inv y 2-I2-inv son notablemente mejores que los de las muestras 3-R-ref, 3-I1-ref y 3-I2-ref con el recubrimiento de latón normal, incluso en el caso del recubrimiento de latón normal, se aplica el mismo lubricante y el mismo nivel de fósforo en la superficie.

10 El comportamiento de adhesión de las muestras de la invención 1-I1 inv, 1-I2 inv, 2-I1 inv y 2-I2-inv a sub-curado (UC) se encuentra en un nivel alto aceptable, véase la Tabla 3 a continuación.

El sub-curado (UC) es cuando el caucho se vulcaniza durante aproximadamente la mitad del tiempo de curado regular.

Tabla 3

Muestra	FdE (UC)	RDA (UC)
1-I1 inv	263	48
1-I2 inv	223	33
2-I1 inv	279	60
2-I2 inv	255	50

15 La Tabla 4 a continuación resume los resultados de un análisis de ToF-SIMS llevado a cabo en la muestra de cordón de acero 2-I2-inv de la invención.

Tabla 4

	Ion	Muestra de archivo de masa de posición (u)	Posición 1	Posición 2
Elementos	F	19	10,7	9,6
	Si	28	30,1	24,1
	P	31	12,6	8,6
	S	32	19,5	22,1
	Cl	35	497,1	443,2
	⁶³ Cu	63	100,0	100,0
Fosfatos	PO ₂	63	902,7	726,9
	PO ₃	79	1373,6	1118,3
	CuHPO ₃	143	207,2	155,5
	Cu(PO ₃) ₂	221	205,0	127,5
CN/CON	CN	26	910,0	814,6
	CNO	42	565,9	575,2
	CuCHN	90	187,3	187,8
	CuCHNO	106	340,9	342,2

20

ES 2 703 782 T3

Triazol	C ₆ H ₄ N	90	120,8	111,2
	C ₆ H ₄ N ₃	118	244,7	223,9
	CuCNC ₆ H ₄ N ₃	207	53,7	55,4
	Cu(C ₆ H ₄ N ₃) ₂	299	16,4	14,2
Hidrocarburos	C ₂ H	25	1159,8	1222,2
	C ₃ H ₂	38	203,7	186,5
Ácidos grasos	C ₁₆ H ₃₁ O ₂	255	48,5	23,6
	C ₁₈ H ₃₃ O ₂	281	58,6	44,1
Ácido Octilfosf.	C ₈ H ₁₈ O ₃ P	193	2,1	2,2
Otro	261	261	65,8	65,7
	277	277	25,1	22,4

Las cantidades de benzotriazol encontradas en o sobre la superficie de la muestra de cordón de acero de la invención están claramente por encima del nivel de ruido de la técnica de análisis ToF-SIMS.

5 En comparación, las cantidades de benzotriazol encontradas en o sobre la superficie de las muestras de cordones de acero tratadas con el lubricante de referencia R varían entre 1,00 y 5,00, cantidades que se consideran nivel de ruido.

10 La Tabla 5 a continuación menciona dos posibles formulaciones de compuestos de caucho para neumáticos junto con sus propiedades en las que se ha observado una mejora efectiva en la adhesión de envejecimiento con vapor y curada por humedad.

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
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

ES 2 703 782 T3

Ingrediente	Compuesto 1	Compuesto 2
Tan δ (-)	0,157	0,109
DMTA= Análisis dinámico mecánico térmico 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.		

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

5

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

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

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

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

REIVINDICACIONES

1. Un cable de acero adaptado para el refuerzo de productos de caucho, dicho cable de acero tiene un nivel de rugosidad R_a que varía de 0,10 μm a 2,0 μm , estando cubierto dicho cable de acero con un recubrimiento de un recubrimiento de aleación ternaria o aleación 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,
- 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, estando presente fósforo sobre y/o en dicho recubrimiento en una cantidad de más de 1 miligramo por metro cuadrado de dicho recubrimiento a menos de 4 miligramos por metro cuadrado de dicho recubrimiento, midiéndose dicha cantidad de fósforo por medio de una técnica de plasma acoplado inductivamente, comprendiendo dicho recubrimiento además de residuos de uno o más compuestos que se complejan con el cobre en el recubrimiento para formar una película insoluble sobre su superficie, medida por una técnica ToF-SIMS.
2. El cable de acero 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 cable de acero según la reivindicación 2, oscilando el contenido de dichos uno o más metales entre el 2 por ciento en peso y el 8 por ciento en peso.
4. El cable de acero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, siendo dicho elemento de acero alargado parte de un cordón de acero.
5. Un proceso para fabricar un cable de acero adaptado para el refuerzo de productos de caucho, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:
- a. recubrir un cable de acero con un recubrimiento de una aleación ternaria o aleación cuaternaria de cobre-M-zinc, donde 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 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;
- b. estirar dicho cable de acero 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 superior a 1 miligramo por metro cuadrado de dicho recubrimiento e inferior a 4 miligramos por metro cuadrado de dicho recubrimiento, midiéndose dicha cantidad de fósforo por medio de una técnica de plasma acoplado inductivamente,
- teniendo dicho lubricante además uno o más compuestos que se complejan con el cobre en el recubrimiento para formar una película insoluble, de manera que dicho recubrimiento tiene residuos de dichos compuestos medidos por una técnica de ToF-SIMS, el cable de acero tiene un nivel de rugosidad R_a que varía de 0,10 μm a 2,0 μm .
6. El proceso según la reivindicación 5, en el que dicho lubricante acuoso contiene además un aceite mineral.
7. El proceso según la reivindicación 5, en el que dicho lubricante acuoso contiene además un aceite vegetal.
8. Un proceso según la reivindicación 5, en el que el proceso comprende además la etapa de torcer dos o más elementos de acero alargados estirados.
9. Un artículo de caucho reforzado que comprende un compuesto de caucho y un cable de acero en el que dicho cable de acero es un cable de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.