(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 762 939**

(51) Int. Cl.:
D07B 1/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2015 PCT/JP2015/001931**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15166631**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2015 E 15786059 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3138956**

(54) Título: **Alambre de acero latonado para reforzar artículos de caucho**

(30) Prioridad:

30.04.2014 JP 2014094219

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2020

(73) Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
1-1, Kyobashi 3-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP

(72) Inventor/es:

MUSHA, SHINICHI;
KANATOMI, YOSHIHIKO y
YAMAGISHI, JUNICHI

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 762 939 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

Alambre de acero latonado para reforzar artículos de caucho

Campo técnico

Esta descripción se refiere a alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho.

Antecedentes

En los artículos de caucho en los que se requiere especialmente resistencia, tales como neumáticos de automóviles, cintas transportadoras, mangueras y similares, con el fin de reforzar un caucho y mejorar la resistencia y durabilidad, se utilizan materiales compuestos de cordón de acero-caucho, que se obtienen recubriendo un material de refuerzo de metal, tal como cordón de acero y similares, con un caucho de recubrimiento. Aquí, para mostrar un efecto de alto refuerzo y obtener fiabilidad en dicho material compuesto de cordón de acero-caucho, se requiere una adhesión estable y fuerte entre el recubrimiento de caucho y el material de refuerzo de metal.

Para obtener un material compuesto de cordón de acero-caucho que presente dicha alta adhesión entre el caucho de recubrimiento y el material de refuerzo de metal, se utiliza ampliamente un método de embeber un caucho de recubrimiento combinado con azufre de un material de refuerzo de metal tal como cordones de acero y similares recubierto con cinc, latón, etc., y adherir simultáneamente el mismo con vulcanización de caucho durante la vulcanización térmica, es decir, adhesión de vulcanización directa. Anteriormente, para mejorar adicionalmente la adhesión debido a la adhesión de vulcanización directa entre el caucho de recubrimiento y el material de refuerzo de metal, se han realizado diversos estudios con respecto a la adhesión de vulcanización directa.

Por ejemplo, en PLT 1 (JP2009-91691A) se sugiere un alambre de acero, en el que una circunferencia del alambre de acero es latonada, se somete a un proceso de estiramiento, y a continuación una superficie del alambre de acero se lava en una solución acuosa que contiene un metal de transición en forma de sal y, de este modo, se establece la concentración de metales de transición excepto de cinc y de cobre sobre la superficie del revestimiento de latón, a un valor de 0,01 % en masa o más. En WO 2011/030547 A1 se describe un cordón de acero latonado, donde una superficie más exterior del mismo contiene de 0,3 a 1,7 % atómico de fósforo, de 4,93 a 14 % atómico de cinc, y de 0,010 a 2,0 % atómico de un metal que tiene una tendencia menor a la ionización que la del cinc y mayor que la del cobre, medida mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y una cantidad de cinc en la superficie más exterior es de 30 a 90 % atómico basado en 100 % atómico de una cantidad total de cinc y cobre.

Lista de citas

Literatura de patentes

PTL1: JP2009-91691A

Resumen

(Problema técnico)

Sin embargo, aunque se considera que el alambre de acero, como se describe en PTL 1, tiene una capacidad de adhesión inicial mejorada y una capacidad de adhesión resistente al calor con el caucho de recubrimiento, se ha requerido una mejora adicional en la capacidad de adhesión inicial y la capacidad de adhesión resistente al calor y, además de estas propiedades, por ejemplo, se desea también mejorar la velocidad de adhesión inicial. Además, la capacidad de adhesión inicial, la capacidad de adhesión resistente al calor y la velocidad de adhesión inicial se ven también influidas por la cantidad de oxígeno de la superficie del alambre de acero, que, sin embargo, no se ha estudiado suficientemente en el alambre de acero de PTL1.

Entonces, esta descripción es para proporcionar un alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho, que es capaz de mejorar la capacidad de adhesión inicial, la capacidad de adhesión resistente al calor y la velocidad de adhesión inicial.

(Solución al problema)

En el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción, cuando se mide con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), una superficie más exterior contiene cinc en una cantidad de 4,8 % atómico o menos, fósforo en una cantidad de 0,5 % atómico o más s, y oxígeno en una cantidad de 50,0 % atómico o menos; y en la superficie más exterior, una relación atómica de cobre a cinc es de 1 a 6. Según el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción, es posible mejorar la capacidad de adhesión inicial, la capacidad de adhesión resistente al calor y la velocidad de adhesión inicial.

Aquí, en esta descripción, el «% atómico» se refiere a la relación del número de átomos específicos al número de todos los átomos medidos con XPS y la «relación atómica» se refiere a una relación de números de átomos.

El alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción preferiblemente contiene además un metal que tiene una tendencia a la ionización menor que la del cinc y mayor que la del cobre en una cantidad de 0,010 % a 2,0 % atómico. Según este aspecto, es posible reducir el contenido de las sales de cobalto en un caucho de recubrimiento del alambre de acero y mejorar, de este modo, la durabilidad del caucho de recubrimiento. (Efecto ventajoso)

Según esta descripción, es posible proporcionar un alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho, que es capaz de mejorar la capacidad de adhesión inicial, la capacidad de adhesión resistente al calor y la adhesión inicial.

Descripción detallada

A continuación en la memoria, esta descripción se describe específicamente a partir de sus realizaciones.

En el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción (denominado de aquí en adelante también "el alambre de acero") cuando se mide con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), una superficie más exterior contiene cinc en una cantidad de 4,8 % atómico o menos, fósforo en una cantidad de 0,5 % atómico o más, y oxígeno en una cantidad de 50,0 % atómico o menos; y en la superficie más exterior, una relación atómica de cobre a cinc es de 1 a 6.

Aquí, en la presente memoria descriptiva, la superficie más exterior del alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho se refiere a una región cuyo espesor se mide desde una superficie de dicho alambre de acero en su dirección de profundidad con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y, de forma más específica, un espesor de aproximadamente varios nm que corresponde a una profundidad de emisión de fotoelectrones generados cuando se irradia con rayos X una superficie del alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho.

Cuando la superficie más exterior del alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción se mide con la XPS anteriormente mencionada, la superficie más exterior de este alambre de acero contiene cinc en una cantidad de 4,8 % atómico, o menos, preferiblemente de 1,0 a 4,8 % atómico, más preferiblemente de 2 a 4,8 % atómico. Cuando la cantidad de cinc es de 4,8 % atómico, o menos, es posible mejorar la velocidad de adhesión inicial entre el alambre de acero y el caucho. Aquí, el límite inferior del contenido de cinc no está limitado, pero cuando es de 1 % atómico, o más, la velocidad de adhesión no sería excesivamente elevada, y es posible evitar un agrandamiento de la capa de adhesión.

La superficie más exterior contiene fósforo en una cantidad de 0,5 % atómico, o más, preferiblemente de 0,5 a 5,0 % atómico y, más preferiblemente, de 0,5 a 3 % atómico. Estableciendo la cantidad de fósforo a un valor de 0,5 % atómico o más, tiende a suprimirse la licuación de los componentes de revestimiento en la cara del caucho durante el envejecimiento térmico y, por lo tanto, es posible mejorar la capacidad de adhesión resistente al calor entre el alambre de acero y el caucho. Además, el límite superior del contenido de fósforo no está limitado, pero con 5,0 % atómico o menos, es posible mantener una velocidad de adhesión inicial necesaria.

En el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción, una relación atómica de cobre a cinc en la superficie más exterior anteriormente mencionada es de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y, más preferiblemente, de 1 a 3. Cuando el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho contiene cinc en una cantidad dentro del intervalo anteriormente mencionado, es posible mejorar la capacidad de adhesión inicial, la capacidad de adhesión resistente al calor y la velocidad de adhesión inicial. Específicamente, cuando se vulcaniza un alambre de acero y su caucho de recubrimiento, dado que el cobre reacciona con el azufre en el caucho de recubrimiento y genera una capa de adhesión formada por sulfuros de cobre, si la relación atómica de cobre a cinc es de 1 o más, el cobre sale de forma eficaz y la capa de adhesión se genera de forma eficaz. Además, cuando la relación atómica de cobre a cinc es de 6 o menos, es posible evitar la reducción de la capacidad de adhesión inicial debido al agrandamiento de la capa de adhesión.

A continuación, en el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción, cuando se mide con la XPS anteriormente mencionada, su superficie más exterior preferiblemente contiene además un metal que tiene una tendencia a la ionización menor que la del cinc y mayor que la del cobre en una cantidad de 0,010 a 2,0 % atómico, más preferiblemente de 0,020 a 1,5 % atómico, y aún más preferiblemente, de 0,050 a 1,0 % atómico. Al estar contenido dicho metal, es posible reducir el contenido de sal de cobalto en el caucho de recubrimiento del alambre de acero y, de este modo, se mejora la durabilidad del caucho de recubrimiento. Además, con más de 2,0 % atómico, no se constata ninguna mejora adicional en la durabilidad del caucho de recubrimiento, y por lo tanto el límite superior de dicho metal se establece en 2,0 % atómico.

Además, las sales de cobalto añadidas la composición de caucho del neumático se reducen preferiblemente en la medida de lo posible. Específicamente, aunque las sales de cobalto de añaden habitualmente a una composición de

caucho para un recubrimiento de caucho como un promotor de la adhesión para mejorar la capacidad de adhesión inicial entre el recubrimiento de caucho y un material de refuerzo de metal durante la adhesión por vulcanización directa utilizada en los neumáticos, etc., las sales de cobalto se reducen preferiblemente en la medida de lo posible desde el punto de vista de la mejora en la durabilidad frente al deterioro y crecimiento de fisuras, etc., del recubrimiento de caucho.

Aquí, el metal que tiene una tendencia a la ionización menor que la del zinc y mayor que la del cobre puede ser, por ejemplo, cromo (Cr), hierro (Fe), cadmio (Cd), cobalto (Co), níquel (Ni), estaño (Sn), plomo (Pb), etc. Entre ellos, se prefiere el cobalto. El cobalto se añade normalmente a muchos cauchos de recubrimiento como promotor de la adhesión para lograr una mejora adicional en la adhesión. Sin embargo, dependiendo de la cantidad de cobalto contenida en este caucho de recubrimiento, el cobalto tiende a dar lugar a una reducción en la durabilidad del propio caucho de recubrimiento frente al calor, la humedad y la oxidación. Sin embargo, al contener dicho cobalto en un alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho, es posible reducir el contenido de cobalto en el caucho de recubrimiento, suprimir de forma eficaz el deterioro de las propiedades físicas del caucho y, al mismo tiempo, reducir el coste.

El alambre de acero latonado anteriormente mencionado para reforzar un artículo de caucho se fabrica, por ejemplo, con el siguiente método. Se latona la circunferencia del alambre de acero y a continuación se somete a un proceso de estiramiento. Las composiciones de dicho recubrimiento normalmente contienen cobre al 70 % en masa, o menos, preferiblemente de 60 a 65 % en masa, y contiene cinc al 30 % en masa, o más, preferiblemente de 35 a 40 % en masa. Es posible sumergir la superficie del alambre de acero obtenido en una solución acuosa que contiene como sal metálica un metal que tiene una tendencia a la ionización menor que la del cinc y mayor que la del cobre y, a continuación, retorcer una pluralidad de estos alambres de acero, o retorcer una pluralidad de estos alambres de acero para obtener cordones de acero, y a continuación sumergir las superficies de los cordones de acero en una solución acuosa que contiene la sal metálica anteriormente mencionada.

Dicha sal metálica no está específicamente limitada siempre y cuando presente una alta solubilidad en agua y pueden ser, por ejemplo, cloruros de metal, carbonatos de metal, nitratos de metal, sulfatos de metal, acetatos de metal, citratos de metal, gluconatos de metal, sales de metal de acetilacetona, etc. Entre las anteriores, para lograr un valor de pH preferible arriba mencionado en una solución acuosa que contiene esta sal metálica, son preferibles los acetatos de metal.

En la solución acuosa que contiene una sal metálica de un metal que contiene un metal que tiene una tendencia a la ionización menor que la del cinc y mayor que la del cobre, la concentración de la sal metálica es normalmente de 0,001 a 1 mol/l, preferiblemente de 0,005 a 0,5 mol/l, y, más preferiblemente, de 0,01 a 0,2 mol/l. El pH de la solución acuosa es de 5 a 8, preferiblemente de 5,5 a 7,5, más preferiblemente de 6 a 7. Al utilizar una solución acuosa que contiene una sal metálica que tiene una concentración y un valor de pH dentro del intervalo anteriormente mencionado, no existe riesgo de influencia negativa en el revestimiento de latón y, al mismo tiempo, resulta posible contener fósforo, cinc y un metal que tiene una tendencia a la ionización menor que el cinc y mayor que el cobre en una cantidad predeterminada en la superficie más exterior del alambre de acero. Además, este valor de pH es preferible asimismo desde el punto de vista ambiental y de la seguridad durante la fabricación.

El tiempo de inmersión del alambre de acero en una solución acuosa que contiene la sal metálica anteriormente mencionada puede fijarse adecuadamente, pero es normalmente de 0,05 a 30 segundos, preferiblemente de 0,1 a 20 segundos.

Además, el contenido de cinc, fósforo y la relación atómica de cobre a cinc en la superficie más exterior anteriormente mencionada del alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho se puede controlar, por ejemplo, ajustando la composición del revestimiento de latón; alternativamente, ajustando el tiempo de tratamiento (inmersión) con la solución acuosa y/o el pH de la solución acuosa. Por ejemplo, prolongando el tiempo de tratamiento con la solución acuosa o reduciendo el pH de la solución acuosa, es posible reducir el número de átomos de cinc y aumentar la relación atómica del cobre al cinc.

Después de someter el alambre de acero al tratamiento por inmersión en la solución acuosa anteriormente mencionada de una sal metálica, cuando la superficie del alambre de acero se activa, si las superficies entran en contacto con oxígeno del aire después del tratamiento por inmersión, existe la probabilidad de que aumente la cantidad de oxígeno en la superficie y la activación se deteriore debido a la reacción de oxidación. En particular, el deterioro de la activación anteriormente mencionado resulta especialmente obvio cuando la superficie del alambre se calienta y seca en presencia de oxígeno. Si la cantidad de oxígeno en la superficie del alambre de acero es superior a 50 % atómico, la reacción de adhesión se inhibe y, por tanto, la cantidad de oxígeno en la superficie más exterior anteriormente mencionada del alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción es de 50 % atómico o menos.

Por lo tanto, después de haberlo sometido a tratamiento por inmersión en la solución acuosa que contiene una sal metálica anteriormente mencionada, el alambre de acero no es sometido a secado por calentamiento a 45 °C o más.

El método de secado del alambre de acero después de realizar el tratamiento por inmersión en la solución acuosa anteriormente mencionada que contiene una sal metálica puede realizarse, por ejemplo, inyectando aire comprimido sobre la superficie del alambre de acero. Además, para evitar el aumento en la cantidad de oxígeno después, el alambre de acero preferiblemente se almacena en un entorno de menos de 45 °C.

Aquí, cuando la superficie más exterior del alambre de acero latonado anteriormente mencionado para reforzar un artículo de caucho contiene cobalto como metal que tiene una tendencia a la ionización menor que el cinc y mayor que el cobre, se puede reducir una cantidad de cobalto para añadir a la composición de caucho para recubrir el alambre de acero latonado anteriormente mencionado para reforzar un artículo de caucho. Por ejemplo, es posible que contenga cobalto en una cantidad de 0,1 partes en masa o menos por 100 partes en masa de un componente de caucho, o que no se añada cobalto. En ese caso, es posible suprimir de forma eficaz el deterioro de las propiedades físicas del caucho recubierto y reducir simultáneamente el coste. Desde este punto de vista, es preferible que el cobalto no esté contenido en absoluto.

Es preferible usar en un neumático un material compuesto del alambre de acero de esta descripción y la composición de caucho que recubre el alambre de acero (material compuesto de alambre de acero-caucho) como elemento de refuerzo, tal como una lona de carcasa, una lona de correa y similares. Una estructura de este neumático no está específicamente limitada, y se puede utilizar directamente una estructura de neumático conocida. Aquí, el material compuesto de alambre acero-caucho anteriormente mencionado es excelente en términos de capacidad de adhesión inicial y capacidad de adhesión resistente al calor y, por lo tanto, el uso del material compuesto anteriormente mencionado de alambre de acero-caucho para un artículo que tiene una alta frecuencia de flexión, tal como neumático, es especialmente eficaz.

Ejemplos

A continuación, esta descripción se describe específicamente a partir de ejemplos, pero esta descripción no se limita a estos ejemplos.

[Ejemplo 1]

Se fabricó un cordón de acero de estructura 1x3 retorciendo alambres de acero latonados (Cu: 63 % en masa, Zn: 37 % en masa) y, a continuación, este cordón de acero se sumergió durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía acetato de cobalto a 0,1 mol/l (ajustado a pH 6,5 con ácido acético), se retiró líquido unido sobrante mediante soplado con aire, y posteriormente se almacenó a temperatura normal durante 1,5 horas. Se preparó una muestra disponiendo los cordones de acero en paralelo, recubriendo con la composición de caucho que tenía una formulación mostrada en la Tabla 1 en las direcciones ascendente y descendente, y realizando la vulcanización en las condiciones según la Tabla 1. Con respecto a la muestra, se evaluó la capacidad de adhesión inicial, la capacidad de adhesión resistente al calor, la velocidad de adhesión inicial, la propiedad de envejecimiento y la resistencia al crecimiento de fisuras usando los siguientes métodos. Los resultados obtenidos en la evaluación, y los resultados de las cantidades (% atómico) de fósforo (P), cinc (Zn), oxígeno (O) y cobalto (Co) y la relación atómica (Cu/Zn) de cobre a cinc, que se obtuvieron midiendo los componentes de la superficie más exterior del alambre de acero sumergido anteriormente mencionado utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, Quantera SXM, fabricado por Ulvac-Phi., Inc.) fueron los mostrados en la Tabla 1.

Las condiciones de medición con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X son las siguientes.

Fuente de rayos x: Rayo A1-Kα monocromatizado

Región de medición: 50 μmΦ)

Pico de medición: C1s, O1s, N1s, P2p, $Cu2p_{2/3}$, $Zn2p_{2/3}$

Tratamiento de datos: Multipak (fabricado por ULVAC-PHI, Inc.)

Cuantificación: cuantificado a partir del área de pico obtenida usando el método del coeficiente de sensibilidad relativa

* Cu/Zn es una relación de valores cuantitativos de $Cu2p_{2/3}$ y $Zn2p_{2/3}$.

[Ejemplos 2 a 5 y Ejemplos comparativos 1 a 4]

Se preparó una muestra y se evaluó del mismo modo que en el Ejemplo 1, salvo que se modificó cada cantidad añadida como se muestra en la Tabla 1. Los resultados obtenidos fueron los mostrados en la Tabla 1. Además, con respecto a la concentración de cinc y la relación atómica de cobre a cinc, por ejemplo, prolongando el tiempo de tratamiento con la solución acuosa o reduciendo el pH de la solución acuosa, se reduce el número de átomos de cinc y se aumenta la relación Cu/Zn.

[Ejemplo comparativo 5]

Se preparó una muestra y se evaluó del mismo modo que en el Ejemplo 1, salvo que se modificaron las condiciones de secado, etc., tras el tratamiento de inmersión del cordón de acero como se muestra en la Tabla 1. Los resultados obtenidos fueron los mostrados en la Tabla 1.

<Método de evaluación de la capacidad de adhesión inicial>

Tras la vulcanización de cada muestra a 160 °C durante 7 minutos, según el método ASTM-D-2229, el cordón de acero se sacó de cada muestra, se observó visualmente el estado de recubrimiento del caucho y la evaluación del índice de cada muestra referente al grado de recubrimiento de caucho de la muestra del Ejemplo comparativo 1 fue de 100. Un valor mayor representa una excelente capacidad de adhesión inicial.

<Método de evaluación de la capacidad de adhesión resistente al calor>

Tras la vulcanización de cada muestra a 160 °C durante 20 minutos, y dejar reposar las muestras vulcanizadas en atmósfera de nitrógeno a 110 °C durante 30 días, según el método ASTM-D-2229, el cordón de acero se sacó de cada muestra, se observó visualmente el estado del recubrimiento del caucho y la evaluación del índice de cada muestra referente al grado de recubrimiento de caucho de la muestra del Ejemplo comparativo 1 fue de 100. Un valor mayor representa una excelente capacidad de adhesión resistente al calor.

<Método de evaluación de la propiedad de envejecimiento del caucho>

Tras la vulcanización del caucho no vulcanizado a 160 °C durante 20 minutos, y envejecimiento a 100 °C durante 24 horas (condición de envejecimiento térmico), realizando el ensayo de la tracción según el método JIS K6251, se midieron Eb (elongación de rotura (%)) y Tbs (resistencia a la tracción (MPa)), se determinó la TF (tenacidad: EbxTb) después del envejecimiento térmico y la evaluación del índice de cada muestra con el Ejemplo comparativo 1 fue de 100. Un valor mayor representa una excelente propiedad de envejecimiento del caucho (es decir, improbable que se deteriore bajo condiciones de envejecimiento térmico).

<Método de evaluación de la resistencia al crecimiento de fisuras del caucho>

Con respecto a cada muestra, se llevó a cabo una prueba de fatiga por esfuerzo constante utilizando un analizador de fatiga fabricado por Ueshima Seisakusho Co., Ltd.; se midió el número de veces hasta producirse la fatiga y se representó con un índice con el Ejemplo comparativo 1 de 100. Un valor mayor representa una excelente resistencia al crecimiento de fisuras.

[Tabla 1]

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Condición de secado después del tratamiento de inmersión del cordón de acero		Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido	Secado durante 1 minuto a 50 °C
Cordón de acero	Relación Cu/Zn de la superficie más exterior	0,8	3,5	6,5	3,1	3,1
	Zn (% atómico) de la superficie más exterior	4	6	4	3,4	3,6
	P (% atómico) de la superficie más exterior	2,1	1,1	1	0,3	1,2
	O (% atómico) de la superficie más exterior	40	34	32	32	58
Composición de caucho (partes en masa)	Caucho Natural	100	100	100	100	100
	Negro de carbón grado HAF	60	60	60	60	60
	Blanco de cinc	8	8	8	8	8
	Antioxidante *1	2	2	2	2	2
	Acelerador de la vulcanización *2	1	1	1	1	1
	Azufre	6	6	6	6	6
	Sal de cobalto de ácido graso *3	1	1	1	1	1

Capacidad de adhesión inicial (índice)	100	100	105	105	92
Capacidad de adhesión resistente al calor (índice)	100	100	90	98	98
Propiedad de deterioro del caucho (TF después del envejecimiento térmico del caucho (índice))	100	100	100	100	100
Resistencia al crecimiento de grietas del caucho (índice)	100	100	100	100	100

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Condición de secado después del tratamiento de inmersión del cordón de acero		Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después del secado con aire comprimido
Cordón de acero	Relación Cu/Zn de la superficie más exterior	1,6	2,6	3,2	5,2	3,2
	Zn (% atómico) de la superficie más exterior	4	4,5	3,5	4,1	3,5
	P (% atómico) de la superficie más exterior	1,5	1,5	1,3	1	1,3
	O (% atómico) de la superficie más exterior	39	38	33	31	33
Composición de caucho (partes en masa)	Caucho Natural	100	100	100	100	100
	Negro de carbón grado HAF	60	60	60	60	60
	Blanco de cinc	8	8	8	8	8
	Antioxidante *1	2	2	2	2	2
	Acelerador de la vulcanización *2	1	1	1	1	1
	Azufre	6	6	6	6	6
	Sal de cobalto de ácido graso *3	1	1	1	1	0
Capacidad de adhesión inicial (índice)		105	107	108	105	105
Capacidad de adhesión resistente al calor (índice)		102	103	105	103	102
Propiedad de deterioro del caucho (TF después del envejecimiento térmico del caucho (índice))		100	100	100	100	115
Resistencia al crecimiento de grietas del caucho (índice)		100	100	100	100	130

*1 Fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd., Nocrac 6C, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina

*2 Fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd., Nocceler DZ, N,N'-diciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida

*3 Fabricado por OMG, Manobond C22.5, que contiene cobalto a 22,5 % en masa

Como queda aclarado a partir de los resultados de la Tabla 1, se entiende que los Ejemplos 1 a 5, en los que se utilizan cordones de acero que contienen P, Zn y O en una cantidad específica y con un valor específico de Cu/Zn medido con XPS en la superficie más exterior, presentan una excelente capacidad de adhesión inicial, capacidad de adhesión resistente al calor y velocidad de adhesión inicial, en comparación con los Ejemplos comparativos 1 a 5.

Aplicabilidad industrial

Según esta descripción, es posible proporcionar un alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho, que es capaz de mejorar la capacidad de adhesión inicial, la capacidad de adhesión resistente al calor y la velocidad de adhesión inicial.

REIVINDICACIONES

1. Un alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho, en donde:
cuando se mide con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, abreviada XPS,
una superficie más exterior contiene una cantidad de 4,8 % atómico o menos, fósforo en una cantidad de 0,5 % atómico o más, y oxígeno a una cantidad de 50,0 % atómico o menos; y
en la superficie más exterior, una relación atómica de cobre a cinc es de 1 a 6.

2. El alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho según la reivindicación 1, que contiene un metal que tiene una tendencia a la ionización menor que el cinc y mayor que el cobre en una cantidad de 0,010 % a 2,0 % atómico.