

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 944**

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/JP2015/001932**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015** **WO15166632**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2015** **E 15786587 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019** **EP 3138957**

54 Título: **Alambre de acero latonado para el refuerzo de artículos de caucho**

30 Prioridad:

30.04.2014 JP 2014094222

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 y
YAMAGISHI, JUNICHI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 762 944 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 el refuerzo de artículos de caucho

5 **Campo técnico**

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

10 **Antecedentes**

En artículos de caucho en los que se requiere resistencia especialmente, tales como neumáticos de automóviles, cintas transportadoras, mangueras y similares, con el fin de reforzar un caucho y mejorar la resistencia y la 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, el documento PLT1 (JP2009-91691A) 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. El documento US 6 475 640 B1 se refiere a un alambre metálico latonado para usar como componente de refuerzo en un artículo elastomérico. El latonado se forma depositando capas alternantes de cobre y cinc sobre el alambre y, a continuación, estirando el alambre para alea el cobre y el cinc para formar un latonado sobre el alambre.

35 **Lista de citas**

Literatura de patentes

PTL1: JP2009-91691A

40 **Sumario**

(Problema técnico)

45 Sin embargo, aunque el alambre de acero que se describe en el documento PTL 1 tiene una capacidad de adhesión inicial mejorada y capacidad de adhesión resistente al calor con caucho, se desea mejorar aún más la adhesión durante la sobrevulcanización (de aquí en adelante denominada capacidad de adhesión en sobrevulcanización).

50 La razón por la que dicha capacidad de adhesión en sobrevulcanización se considera importante es que, por ejemplo, durante la vulcanización de neumáticos para garantizar el grado de vulcanización de todo el caucho incluido en el interior del neumático, por ejemplo, tras realizar la vulcanización durante un tiempo relativamente largo, existe el riesgo de que haya partes en las que se haya producido una vulcanización excesiva, y la adhesión en esos puntos se deteriore debido a la influencia de los antecedentes térmicos. El mecanismo de este fenómeno no está claro, pero se considera que, a medida que avanza la reacción, que componentes tales como ácidos grasos, sales metálicas y similares en el caucho atacan la capa de adhesión.

Además, la capacidad de adhesión en sobrevulcanización, la capacidad de adhesión inicial, y la capacidad de adhesión resistente al calor se ven también influidas por la cantidad de oxígeno de la superficie del alambre de acero latonado, que, sin embargo, no se ha estudiado suficientemente en el alambre de acero de PTL 1.

60 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 en sobrevulcanización.

(Solución al problema)

En el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción, cuando se mide con X-ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X - XPS), una superficie más exterior contiene cinc en una cantidad de 4,93 a 14 % atómico o menos, y contiene oxígeno en una cantidad de 50 % atómico o menos; y en la superficie más exterior, una relación atómica de cobre a cinc es mayor de 2,33 y 6 o menos. Según el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción, es posible mejorar la capacidad de adhesión en sobrevulcanización.

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 0,01 % 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.

El alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho de esta descripción contiene, preferiblemente, fósforo en una cantidad de 0,5 a 5 % atómico. Según este aspecto, es posible realizar fácilmente la adhesión entre el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho y el caucho de revestimiento, mientras se asegura la velocidad de adhesión inicial.

(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 en sobrevulcanización.

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 X-ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X - XPS), una superficie más exterior contiene cinc en una cantidad de 4,93 a 14 % atómico o menos, y contiene oxígeno en una cantidad de 50 % atómico o menos; y en la superficie más exterior, una relación atómica de cobre a cinc es mayor de 2,33 y 6 o menos.

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 X-ray photoelectron spectroscopy (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 4,93 a 14 % atómico, preferiblemente de 4,95 a 13,5 % atómico, más preferiblemente de 5,0 a 13 % atómico. Cuando el cinc tiene un 4,93 % atómico o más, es posible evitar la insuficiencia en la durabilidad de adhesión (capacidad de adhesión resistente al calor) del compuesto de caucho-alambre de acero obtenido. Además, cuando el cinc tiene un 14 % atómico o menos, es posible evitar la reducción en la velocidad inicial de adhesión debido a la cantidad excesiva de cinc, en particular, óxido de cinc.

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 mayor de 2,33 a 6 o menos, preferiblemente más de 2,33 y 3 o menos. 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 en sobrevulcanización. 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 más de 2,33, el cobre sale de forma suficiente y la capa de adhesión se genera de forma suficiente. Por lo tanto, se obtiene una excelente adhesión incluso en sobrevulcanización. 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. Aquí, la capacidad de adhesión en sobrevulcanización se refiere a la adhesión del compuesto de caucho-alambre de acero cuando se somete el caucho de revestimiento a vulcanización durante un tiempo más prolongado de lo normal.

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 0,01 a 2,0 % atómico, más preferiblemente de 0,02 a 1,5 % atómico, y aún más preferiblemente, de 0,05 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 a la composición de caucho del neumático se reducen preferiblemente en la medida de lo posible. Específicamente, aunque las sales de cobalto se 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.

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 fósforo en una cantidad de 0,5 a 5 % atómico, más preferiblemente de 1,0 a 3,0 % atómico, aún más preferiblemente de 1,5 a 2,5 % atómico. Dado que el fósforo desempeña una función en el ajuste de la velocidad de adhesión entre el alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho y el caucho de revestimiento, controlando su contenido dentro del intervalo mencionado anteriormente se obtiene una mejor adhesión.

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 normalmente de 5,0 a 8,0, preferiblemente de 5,5 a 7,5, más preferiblemente de 6,0 a 7,0. 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 más sencillo contener 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, la concentración de cinc 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; alternatively, 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.

Mediante este tratamiento por inmersión, la superficie del alambre de acero o el cordón de acero se limpia, el componente (ZnO), que se dice que inhibe la adhesión entre el alambre de acero y el caucho de revestimiento en esta descripción, se retira moderadamente, y de ese modo se aumenta adicionalmente la capacidad de adhesión inicial entre el alambre de acero y el caucho de recubrimiento.

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 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 menos de 0,04 partes en masa 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 cordón 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 1 x 3 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. Respecto del modelo, la capacidad de adhesión en sobrevulcanización, la propiedad de envejecimiento y la propagación de grietas se evaluaron mediante los métodos siguientes. 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-K α monocromatizado

Región de medición: 50 $\mu\text{m}\phi$

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 4 y ejemplos comparativos 1 a 5]

5 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.

10 [Ejemplo comparativo 6]

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.

15 <Método de evaluación de la capacidad de adhesión en sobrevulcanización>

20 Tras la vulcanización de cada muestra a 160 °C durante 200 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 en sobrevulcanización.

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

25 Tras la vulcanización del caucho no vulcanizado a 160 °C durante 20 minutos, y el 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: Eb x Tb) 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>

35 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]

40

ES 2 762 944 T3

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Condición de secado después del tratamiento de inmersión del cordón de acero		Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido	Secado durante 1 minuto a 50 °C
Alambre de acero	Relación Cu/Zn de la superficie más exterior	1,6	2,6	1,6	4	6,5	2,03
	Zn (% atómico) de la superficie más exterior	7	4,5	12	16	8	5
	P (% atómico) de la superficie más exterior	1,5	0,3	2,3	3,5	3	1
	O (% atómico) de la superficie más exterior	35	33	38	38	34	55
	Co (% atómico) de la superficie más exterior	0,2	0,3	0,2	0,4	0,5	0,3
Composición de caucho (partes en masa)	Caucho Natural	100	100	100	100	100	100
	Negro de carbón grado HAF	60	60	60	60	60	60
	Blanco de cinc	8	8	8	8	8	8
	Antioxidante *1	2	2	2	2	2	2
	Acelerador de vulcanización *2	1	1	1	1	1	1
	Azufre	6	6	6	6	6	6
	Sal de cobalto de ácido graso *3	1	1	1	1	1	1
	Capacidad de adhesión en sobrevulcanización (índice)	100	90	100	98	95	80
	Propiedad de deterioro del caucho (TF después del envejecimiento térmico del caucho (índice))	100	100	100	100	100	100
Resistencia al crecimiento de grietas del caucho (índice)		100	100	100	100	100	100

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Condición de secado después del tratamiento de inmersión del cordón de acero		Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido	Almacenamiento a temperatura normal después de secar con aire comprimido
Alambre de acero	Relación Cu/Zn de la superficie más exterior	3,5	3,5	5	3,5
	Zn (% atómico) de la superficie más exterior	10	6	7,5	6
	P (% atómico) de la superficie más exterior	2,2	1,8	2,8	1,8
	O (% atómico) de la superficie más exterior	37	34	37	34
	Co (% atómico) de la superficie más exterior	0,4	0,4	0,5	0,4
Composición de caucho (partes en masa)	Caucho Natural	100	100	100	100
	Negro de carbón grado HAF	60	60	60	60
	Blanco de cinc	8	8	8	8
	Antioxidante *1	2	2	2	2

	Acelerador de vulcanización*2	1	1	1	1
	Azufre	6	6	6	6
	Sal de cobalto de ácido graso*3	1	1	1	0
	Capacidad de adhesión en sobrevulcanización (índice)	115	115	112	115
	Propiedad de deterioro del caucho (TF después del envejecimiento térmico del caucho (índice))	100	100	100	115
	Resistencia al crecimiento de grietas del caucho (índice)	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'-díciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida

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

- 5 Como queda aclarado a partir de los resultados de la Tabla 1, se entiende que los Ejemplos 1 a 4, en los que se utilizan cordones de acero que contienen 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 en sobrevulcanización, en comparación con los Ejemplos comparativos 1 a 6.

10 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 en sobrevulcanización.

REIVINDICACIONES

1. Un alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho, en donde:
5 cuando se mide con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, abreviada XPS, una superficie más exterior contiene cinc en una cantidad de 4,93 a 14 % atómico, y contiene oxígeno en una cantidad de 50 % atómico o menos; y
en la superficie más exterior, una relación atómica de cobre a cinc es mayor de 2,33 y 6 o menos.
2. El alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho según la reivindicación 1, que contiene
10 un metal que tiene una tendencia a la ionización menor que el cinc y mayor que el cobre en una cantidad de 0,01 % a 2,0 % atómico.
3. El alambre de acero latonado para reforzar un artículo de caucho según la reivindicación 1 o 2, que contiene fósforo en una cantidad de 0,5 a 5 % atómico.