

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

20 DIC 1978
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(10) ES

(11)

(21)

(22)

NUMERO	469654
FECHA DE PRESENTACION	10. MAY 1978

(10) A1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 804.430	(32) FECHA 7.6.77	(33) PAIS EE. UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B29H	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FABRICAR UN ALAMBRE DE REFUERZO ADHERIBLE AL CAUCHO"		
(71) SOLICITANTE (S) THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1144 East Market Street, Akron, Ohio, Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES) Michel Gerspacher y Albert Cohen		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 68.944)		

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con los procedimientos para preparar artículos para usarse para reforzar el caucho. Más particularmente, se relaciona con la preparación y el tratamiento de alambre de acero galvanizado con latón como el material de refuerzo para artículos de caucho vulcanizado, tales como neumáticos.

El problema de asegurar la adhesión adecuada del caucho al metal se ha investigado extensamente por aquellas personas expertas en los distintos aspectos de la fabricación del caucho. La mejor referencia conocida sobre este asunto, de Buchan Rubber Metal Bonding (Crosby, Lockwood & Son, Londres, 1948) describe la práctica, ahora extensamente difundida, de la vulcanización del caucho sobre un substrato de metal galvanizado con latón. Esta práctica facilita el estiraje del alambre hasta diámetros muy pequeños usados para el refuerzo del caucho, y ayuda a asegurar la adhesión del alambre en la mezcla de caucho en la cual están enfundados los alambres.

Por lo general, aquellas personas expertas en el ramo están de acuerdo en que la adhesión del caucho a un alambre de acero galvanizado con latón depende de un enlace o ligazón entre el cobre en el latón y el azufre en el caucho. El crecimiento o desarrollo de una capa de óxido en la superficie del alambre, es perjudicial para un buen potencial de adhesión.

La capa de óxido, de hecho, comienza a desarrollarse durante el procedimiento de galvanización y estiraje del alambre. La presente invención está encaminada especí-

ficamente al control de la capa de óxido superficial durante el procedimiento de galvanización y estiraje.

Se han dado a conocer en el ramo anterior, una variedad de procedimientos para el tratamiento de alambre para refuerzo del caucho. Los sistemas de revestimiento para el alambre, constituyen una porción significativa del ramo anterior en este campo. La Patente Norteamericana Número 3.749.558, describe el revestimiento del alambre de acero con níquel, seguido por cobre y zinc, que se transforman en latón, in situ, mediante calentamiento. El níquel se emplea para mejorar la resistencia a la corrosión.

Dos patentes están encaminadas a aplicaciones de alambre de talón de neumáticos y son, las Patentes Norteamericanas Número 2.870.526 (alambre galvanizado con zinc y luego con latón) y la Patente Norteamericana Número 2.939.207 que da a conocer alambre de una base ferrosa revestido en primer término con zinc; en segundo término con un revestimiento de barrera delgado de níquel, cobalto o antimonio; y en tercer lugar revestido con un material adherente al caucho, que se selecciona del grupo de cobre, una aleación de cobre y zinc, una aleación de cobre y cadmio y una aleación de cobre y estaño.

La Patente Canadiense número 976.858 da a conocer el alambre para refuerzo de caucho galvanizado con latón en la parte superior del cual hay una segunda galvanización de estaño o plomo, cuyo segundo revestimiento imparte adhesión mejorada al alambre.

Dos Patentes Francesas Número 1.174.055 y Número 71704, dan a conocer alambre de acero revestido primero con zinc, luego con cobre y finalmente tratado térmicamen-

te.

Un método para revestir elementos galvanizados con cobre, siendo el revestimiento de zinc, se ha dado a conocer en la Patente Norteamericana Número 3.597.261.

5 Esta patente se relaciona con el revestimiento de tubería de cobre, particularmente aquella tubería que se usa para líneas de freno de automóviles.

Se discuten los revestimientos de fosfato de zinc en dos publicaciones: WERKSTOFFE und KORROSION, 25
10 Jahrg. Heft, Mayo de 1974, páginas 327 a 330, el artículo "Untersuchungen über die Bildung der Zinc-Phosphatüberzüge und ihre Korrosionsschutzeigenschaften" (INVESTIGACIONES EN LA FORMACION DE REVESTIMIENTOS FOSFATADOS CON ZINC Y SUS PROPIEDADES DE PROTECCION CONTRA CORROSION) por Chr.
15 Kosarev de ZSMK (Instituto Central para la protección de Metales contra la Corrosión) en Bulgaria y WIRE WORLD INTERNATIONAL, Volumen 15, 1973, páginas 104 a 110, el artículo "REVESTIMIENTOS DE FOSFATO DE ZINC PARA COMPONENTES FORMADOS FABRICADOS DE ACERO, ZINC Y ALUMINIO".

20

RESUMEN DE LA INVENCION

El objeto principal de esta invención es proporcionar un procedimiento para fabricar un refuerzo adherible al caucho que cuando se incrusta en un artículo de caucho vulcanizado, demuestra mayor resistencia de adhesión que las cuerdas convencionales de alambre de acero galvanizado con latón. Otros objetos se harán evidentes a medida que continúa la descripción.

30

El objeto principal se logra revestimiento el

02058

alambre de acero galvanizado con latón, con una capa delgada de zinc antes de estirar el alambre a fin de reducir su diámetro.

5 El procedimiento para fabricar el alambre para refuerzo del caucho comienza normalmente con una materia prima de alambre de acero al carbono duro, normalmente de 0,9 a 1,4 milímetros de diámetro y consiste típicamente de los pasos de:

10

1. Limpieza

2. Temple isotérmico

(a) austenitización;

(b) enfriamiento isotérmico;

Objeto: obtener una estructura estirable;

15

3. Decapado o limpieza;

4. Enjuague con agua;

5. Hacer pasar el alambre a través de un baño

de revestimiento de latón electrolítico para aplicar el substrato de latón: (un procedimiento electrolítico de galvanización de latón se describe en la Patente Norteamericana Número 2.870.526 en la columna 2, líneas 69 a 72, y la columna 3, líneas 1 a 11 que se incorpora mediante referencia en esta solicitud).

20

6. Enjuague con agua;

25

7. Secado;

8. Estiraje del alambre a través de matrices sucesivas hasta que el diámetro disminuya, por lo general, hasta un diámetro entre 0,08 y 0,40 milímetros;

30

9. Torcer los filamentos en hilos y/o formar

cables con los filamentos o hilos retorcidos.

Son posibles, desde luego, variaciones de este procedimiento. Por ejemplo, el revestimiento de latón puede lograrse depositando capas sucesivas alternativas de cobre y de zinc sobre el alambre de acero que puede producir latón mediante migración o mezclado entre el cobre y el zinc, como se da a conocer en la Patente de Domm, Número 2.002.261. El tratamiento térmico puede aplicarse para producir un resultado semejante como se ha dado a conocer en las patentes Francesas anteriormente mencionadas.

Puede añadirse protección contra corrosión revistiendo el alambre de acero antes del paso de galvanización de latón, con níquel o una aleación de níquel, como se da a conocer en la Patente Norteamericana Número 3.749.558. Puede usarse para este mismo objeto una capa inicial de metal de zinc antes de la galvanización de latón (Patente Norteamericana Número 2.870.526).

Se usa por lo general un lubricante en el paso de estiraje para disipar el calor generado al estirar el alambre y para lubricar el alambre. Puede aplicarse en un número de maneras, por ejemplo, mediante rociadura o en un baño que rodea tanto la matriz como el alambre cerca de la matriz.

De conformidad con las estipulaciones de esta invención, entre los pasos 5 y 8 del procedimiento dado a conocer se añade la aplicación de zinc al substrato galvanizado con latón. Esto se efectúa de preferencia mediante electrodeposición en una solución electrolítica apropiada.

La escala de deposición de zinc que se conside-

ra crítica para esta invención es de 5×10^{-5} a 50×10^{-5} miligramos de zinc por milímetro cuadrado de la superficie de revestimiento, es decir, la superficie del alambre galvanizado con latón antes del estiraje. Este alambre proporcionará, mediante un estiraje apropiado, una capa superficial de revestimiento externo, de un grueso de 10 unidades Angstrom que contiene cobre en una cantidad de entre aproximadamente 20 y 50 por ciento en peso.

El procedimiento de esta invención da por resultado un producto considerablemente mejorado. Cuando el material de refuerzo de esta invención se incorpora en el artículo de caucho que luego se vulcaniza, hay una mejora notable en la adhesión del caucho al material de refuerzo en las muestras añejadas. Mientras que la resistencia adhesiva de los artículos reforzados con acero galvanizados con latón, disminuyó rápidamente a medida que aumenta el añejamiento del artículo, la resistencia adhesiva de los artículos reforzados con el material de refuerzo tratado mediante el procedimiento dado a conocer en la presente, permanece relativamente elevada.

La mejora en relación con el acero galvanizado con latón es aún más pronunciada cuando se efectúa una comparación usando un compuesto de caucho húmedo. A medida que aumenta el porcentaje de humedad, aumenta también la diferencia en la adhesión.

La humedad está presente en el caucho no vulcanizado. Puede originarse de la humedad presente en el caucho crudo mismo o en los otros ingredientes de mezclado, así como la humedad ambiente que es absorbida durante el

almacenamiento.

5 / El término "compuesto" como se usa en la presente, significa la composición de materia formada combinando uno o más polímeros de la naturaleza del caucho que se seleccionan del grupo que consiste de caucho natural y cauchos de dieno sintéticos, con ingredientes de mezclado convencionales, cuyos ingredientes incluyen típicamente un plastificante, ácido graso, un agente de vulcanización, un acelerador, agentes resistentes al añejamiento, un lubricante y un material de relleno de refuerzo. Pueden incluirse cantidades pequeñas de otros polímeros.

10 El término "filamento" tal y como se usa en la presente, se define como siendo el elemento continuo más pequeño de una cuerda.

15 El término "alambre" tal y como se usa en la presente, se define para dar a entender un filamento de acero o el solo artículo continuo alargado del cual se produce, ya sea que tenga o no un revestimiento superficial.

20 El término "hilo" tal y como se usa en la presente se define para dar a entender dos o más filamentos retorcidos juntos.

25 El término "cable" tal como se usa en la presente, se define para dar a entender dos o más hilos o filamentos retorcidos juntos, ya sea o no alrededor de un núcleo. Además, puede retorcerse un solo filamento alrededor del cable para formar la cuerda del neumático terminada.

30 Los términos "cuerda" y "cuerda para neumático" tal y como se usan en la presente, se definen para ser

genéricos de los artículos para refuerzo. Por lo tanto, sin quedar limitado a ésto, una cuerda puede ser un cable, un hilo o un solo filamento, como se han definido en lo que antecede.

5

La evidencia adicional del comportamiento mejorado del material revestido con zinc se proporciona mediante el hecho de que se oxida a un régimen mucho más bajo que el acero revestido con latón.

10

La cuerda de refuerzo producida a partir del filamento tratado que se prepara mediante el procedimiento dado a conocer en la presente, se puede incorporar en una variedad de artículos de caucho reforzados, tales como neumáticos, mangueras y correas transportadoras.

15

DESCRIPCION DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

20

El procedimiento de esta invención es útil en la producción de material de refuerzo para cualquier aplicación en donde es un factor importante la ligazón o enlace del caucho al acero galvanizado con latón. Es particularmente ventajoso para varias capas de refuerzo en los neumáticos, tales como las capas de armazón de cubierta de neumáticos, correas de neumáticos, o capas de forro: amortiguador y cinceladores.

25

Se prefiere que el zinc se deposite sobre el alambre por medio de electrodeposición.

30

El substrato galvanizado preferido tiene una concentración de cobre volumétrica de 62,5 a 70 por ciento en peso. La concentración volumétrica es la concentración promedio de los metales constituyentes del latón.

La deposición de zinc óptima es de aproximadamente 20×10^{-5} miligramos de zinc por milímetro cuadrado de la superficie del revestimiento.

5 Una composición de baño de galvanización de zinc preferida consiste de una solución en agua de 70 gramos por litro de cianuro de zinc, 60 gramos por litro de cianuro de sodio, 100 gramos por litro de hidróxido de sodio y 45 gramos por litro de zinc.

10 El diámetro preferido del alambre terminado, después del estiraje es entre 0,15 y 0,26 milímetros.

Se presentan los siguientes ejemplos no para limitar sino para ilustrar los compuestos y los métodos de esta invención. A no ser que se manifieste lo contrario, los porcentajes son porcentajes en peso.

15 Se modificó un procedimiento de cuerda de neumático galvanizada con latón para incluir el paso de revestimiento de zinc descrito anteriormente. El alambre, después de la última deposición de latón, se revistió con zinc moviendo el alambre a través de un baño de electrodeposición de cianuro de zinc. La corriente en el baño era de 2,5 amperios/alambre. El alambre era de 1,3 milímetros de diámetro y la velocidad del alambre era de 65 metros por minuto. El diámetro final del filamento era de aproximadamente 0,25 milímetros.

25

EJEMPLO 1

Se llevaron a cabo varias pruebas en cuerdas de 5 x 0,25 que consistían de 5 de estos filamentos usando cuerdas de 5 x 0,25 que consistían de 5 filamentos galva-

30

02058

nizados con latón sin galvanización de zinc, como un control. El método para medir la adhesión fué el siguiente: Se prepararon especímenes de prueba curando en un molde, un bloque rectangular del compuesto de caucho con dimensiones de 12 milímetros x 12 milímetros x 75 milímetros en donde se incrustaron dos cuerdas de refuerzo, una a cualquier extremo del bloque. El molde se diseñó de tal manera que las cuerdas se incrustaron axial y simétricamente y la longitud de inserción de la cuerda en el bloque siempre fué de 19 milímetros. Las cuerdas no pasaron completamente a través del bloque ni se tocaron una con la otra.

Se dejó una cantidad suficiente de cuerda que sobresalía de los extremos del bloque para permitir la colocación de una muestra en las mordazas de un probador de tensión tal como un probador Scott o un probador Instron. Las dos mordazas o abrazaderas del aparato de prueba retuvieron los dos extremos de la cuerda. El caucho mismo no se retuvo. La fuerza requerida para jalar una de las cuerdas fuera del bloque se midió con un régimen de separación de mordaza fijo. Los resultados de esta prueba se muestran en el Cuadro 1. Las muestras añejadas se añejaron en un horno a temperatura de 100°C en una atmósfera de argón.

Se han probado muestras de compuestos de revestimiento diferentes:

Compuesto A - caucho crudo/negro de carbón

Compuesto B - caucho crudo/negro de carbón más el sistema de resina.

Compuesto C - caucho crudo/negro de carbón y sílice

Cuadro 1

Adhesión en Kilogramos de Fuerza
de tracción

Añejamiento de la Muestra:		0	16 días	32 días
	Cuerda de Alambre			
Compuesto	Galvanización con			
	Latón Normal	31	25	23
A	Cuerda de Alambre con Capa Superior de Zinc	32	30	31
	Cuerda de Alambre			
Compuesto	Galvanizado con			
	Latón Normal	35	42	37
B	Cuerda de Alambre con Capa Superior de Zinc	39	47	46
	Cuerda de Alambre			
Compuesto	Galvanizado con			
	Latón Normal	35	48	41
C	Cuerda de Alambre con Capa Superior de Zinc.	39	51	50

Los valores de la adhesión añejada son significativamente mejores con la cuerda de alambre revestido

en la parte superior con zinc que con la cuerda de alambre revestido con latón normal para todos los compuestos probados.

5

EJEMPLO 2

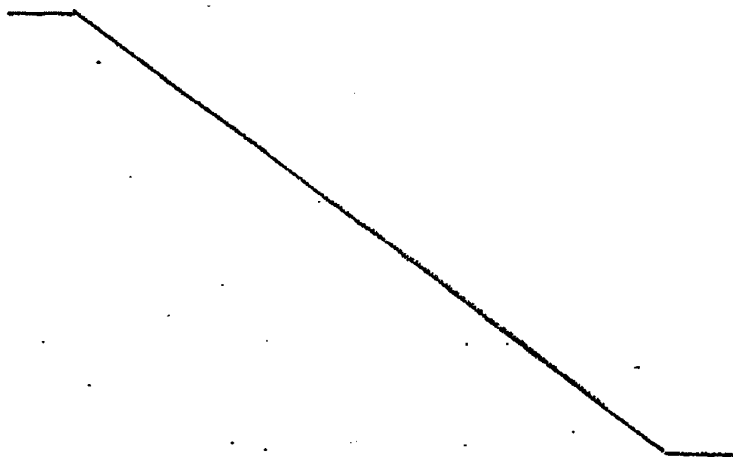
10

Se ha llevado a cabo un tipo semejante de prueba de adhesión en muestras de cuerda tratadas igual que en el Ejemplo 1, pero con niveles variables de humedad en el compuesto de caucho. El porcentaje de humedad del compuesto de caucho no vulcanizado se determinó usando un analizador Dupont. Puede también determinarse mediante cromatografía de gas y el peso volatilizado tal y como se da a conocer en la Patente Canadiense Número 976.858 en la página 8, líneas 26 a 28. Se han probado muestras de los mismos compuestos A, B y C como se mencionan en el Ejemplo 1.

15

Los resultados se proporcionan en el Cuadro

II.



Cuadro II

Adhesión en Kilogramos de Fuerza
de Tracción

Muestra, % de H ₂ O:	0,3	0,8	1,2
------------------------------------	-----	-----	-----

A	Cuerda de Alambre Compuesto Galvanizado con Latón Normal	45	20	10
A	Cuerda de Alambre con Capa Superior de Zinc	55	56	51
B	Cuerda de Alambre Compuesto Galvanizado con Latón Normal	55	31	19
B	Cuerda de Alambre con Capa Superior de Zinc	55	52	42
C	Cuerda de Alambre Compuesto Galvanizado con Latón Normal	50	29	22
C	Cuerda de Alambre con Capa Superior de Zinc	55	43	40

La cuerda del alambre con capa superior de zinc mantuvo su ligazón adhesiva con el caucho húmedo mucho mejor que la cuerda del alambre de acero galvanizado con latón.

5

EJEMPLO 3

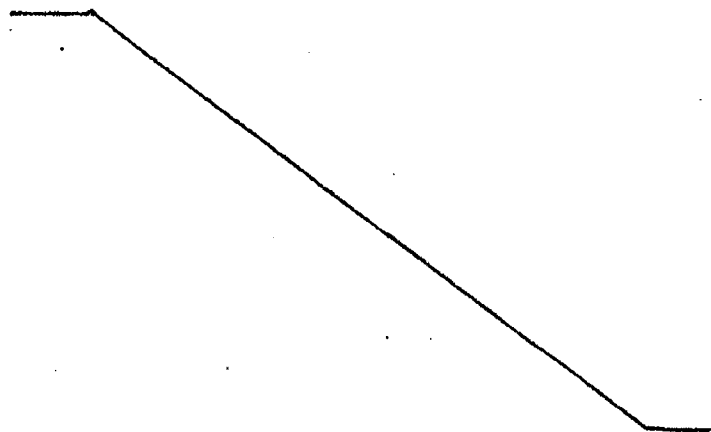
Se midió la susceptibilidad a la oxidación en muestras de alambre de cuerda que pesaban aproximadamente 50 gramos cada una y se enrolló cada una en espiras o rollos pequeños. En un horno calentado a temperatura de 90°C bajo presión normal (1 atmósfera) y humedad relativa del 98 por ciento, las muestras, que se habían pesado antes cuidadosamente, se expusieron a través de varios períodos de duración. Después de 16,30; 34; 53; 119,30; 354 horas en este horno, las muestras se pesaron nuevamente y el aumento de peso medido por superficie de latón unitaria permitió que fuera seguida la oxidación del revestimiento. Los resultados aparecen en el Cuadro III.

10

15

20

02058



Cuadro III

Cambio en el Peso de la muestra

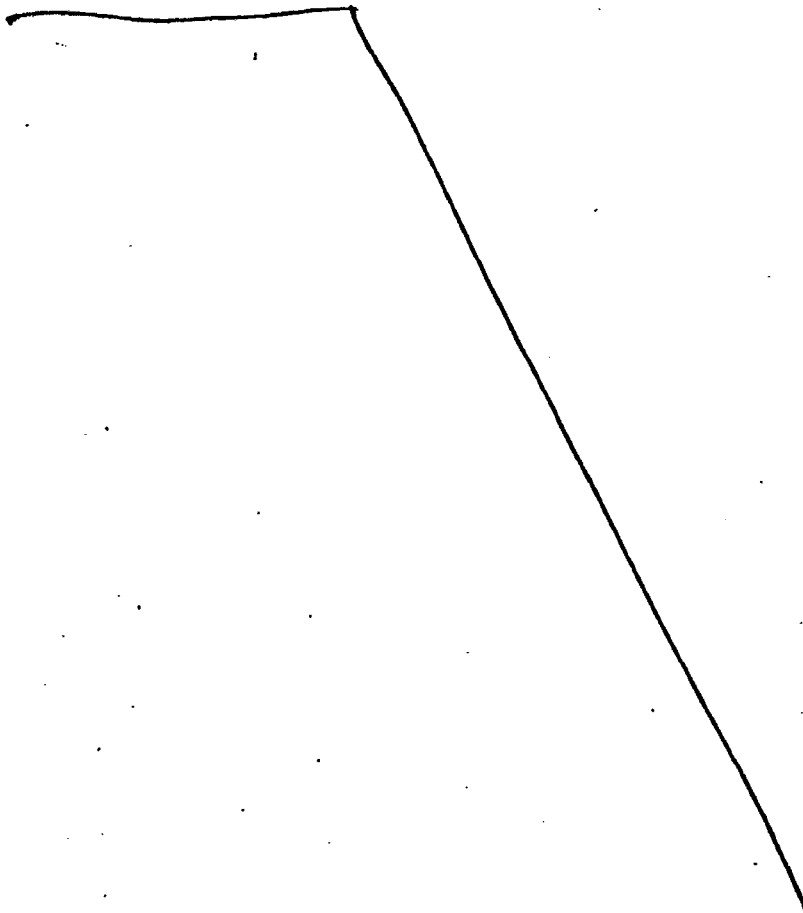
(gramo/milímetro cuadrado) x 10⁹

Muestra	16,30 <u>horas</u>	34 <u>horas</u>	53 <u>horas</u>	119,30 <u>horas</u>	354 <u>horas</u>
1 Cuerda de Alambre Galvanizado con Latón Normal con el Lubricante 1			250,0	335,0	
2 Cuerda de Alambre Galvanizado con Latón Normal con el Lubricante 2	16,8	55,2	117,4	222,9	321,6
3 Cuerda de Alambre Con la capa Superior de Zinc con el Lubricante 1	11,6	24,3	34,8	83,3	100,2
4 Cuerda de Alambre con la Capa Superior de Zinc y el Lubricante 2	16,0	28,1	44,1	57,2	79,2

Cuadro III indica que independientemente del lubricante de estiraje la oxidación de la cuerda de alambres galvanizados con latón revestidos con zinc era mucho menos seria que aquellas de las cuerdas de los alambres galvanizados con latón normales.

5 Para un alambre de diámetro de 1,3 milímetros que se ha usado como el material de partida en el desarrollo de esta invención, se ha encontrado que la deposición de zinc óptima es de aproximadamente 0,06 gramos de zinc por kilogramos de alambre y el límite máximo es de 0,1 gramo de zinc por kilogramo de alambre. Además de este límite, ocurren problemas durante el estiraje.

10 Aún cuando se han mostrado ciertas modalidades y detalles representativos con el objeto de ilustrar la invención, será evidente para aquellas personas expertas en el ramo que pueden hacerse en la misma varios cambios y modificaciones sin desviarse del espíritu o alcance de la invención.



1

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Parte de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento mejorado para fabricar un alambre de refuerzo adherible al caucho que incluye las etapas de: (a) limpiar el alambre, (b) templar isotérmicamente el alambre, (c) decapar el alambre, (d) hacer pasar el alambre a través de un baño electrolítico de revestimiento de latón para aplicar latón a la superficie del alambre, (e) enjuagar el alambre con agua, (f) secar el alambre, y (g) estirar el alambre a través de matrices hasta alcanzar el diámetro deseado, comprendiendo la mejora añadir, entre las etapas (e) y (f), las etapas siguientes: (h) depositar una capa de zinc sobre el latón del alambre en una cantidad de 5×10^{-5} a 50×10^{-5} miligramos de zinc por milímetro cuadrado de superficie de revestimiento, y (i) enjuagar el alambre con agua.

20

25

30

25058

2ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde el zinc se deposita por el alambre mediante electrodeposición en la etapa (h).

1 3ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 2ª, en donde la galvanización de latón de la etapa (d) tiene una concentración de cobre volumétrica de
5 de la etapa (g) de estiramiento una capa de superficie externa de un grueso de 10 unidades Angstrom que tiene un contenido de cobre que consiste de entre aproximadamente 20 y 50 por ciento en peso.

10 4ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 2ª, en donde el alambre de acero antes de la etapa (d) de galvanización con latón tiene un diámetro de 0,9 a 1,4 milímetros y la etapa (g) de estiramiento produce un alambre terminado que tiene un diámetro de 0,08 a 0,40 milímetros.

15 5ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 4ª, en donde el paso de estiraje produce un alambre terminado que tiene un diámetro de 0,15 a 0,26 milímetros.

20 6ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 2ª, en donde el régimen de deposición de zinc en la etapa (h) es de 20×10^{-5} miligramos de zinc por milímetro cuadrado de superficie de revestimiento.

25 7ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 2ª, en donde la etapa (d) de galvanización con latón se logra depositando capas alternativas sucesivas de cobre y zinc sobre el alambre de acero y ocasionando la migración entre el cobre y el zinc.

30 8ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 2ª, que además consiste en la etapa de revestir el alambre de acero con zinc antes de la etapa (d) de galvanización con latón.
25058

1

9ª.- Un procedimiento mejorado para fabricar un alambre de refuerzo adherible al caucho.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

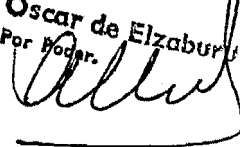
5

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 12 JUN. 1978

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Hoop.


15

20

25

30

25058

jga

**POOR
QUALITY**