



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106460318 B

(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201580023002.5

(22)申请日 2015.04.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106460318 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据

2014-094222 2014.04.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/001932 2015.04.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/166632 JA 2015.11.05

(73)专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72)发明人 武者信一 山岸淳一

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

D07B 1/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 102597365 A, 2012.07.18,

CN 101875730 A, 2010.11.03,

审查员 庄昌明

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

橡胶制品加强用镀黄铜钢丝

(57)摘要

本发明的目的是提供橡胶制品加强用镀黄铜钢丝,其能够改进过硫粘接性。本发明为橡胶制品加强用镀黄铜钢丝,其特征在于:在其最外表面上包括通过XPS法(X射线光电子能谱)测量的4.93-14原子%的锌和50原子%以下的氧;并且在所述最外表面中,铜相对于锌的原子数量比为大于2.33且6以下。

1. 一种橡胶制品加强用镀黄铜钢丝,其特征在于:

当用X射线光电电子能谱XPS法测量时,最外表面含有4.93-14原子%的量的锌,且含有50原子%以下的量的氧;和

在所述最外表面中,铜相对于锌的原子数量比为大于2.33且6以下。

2. 根据权利要求1所述的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝,其还含有0.01-2.0原子%的量的离子化倾向小于锌且大于铜的金属。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝,其含有0.5-5原子%的量的磷。

橡胶制品加强用镀黄铜钢丝

技术领域

[0001] 本公开内容涉及橡胶制品加强用镀黄铜钢丝。

背景技术

[0002] 在特别要求强度的橡胶制品如汽车轮胎、传送带、和软管等中,为了加强橡胶以及改进强度和耐久性的目的,使用通过用涂覆橡胶涂覆金属加强材料如钢丝帘线等而获得的钢丝帘线-橡胶复合体。在此,为了在此种钢丝帘线-橡胶复合体中显示高加强效果且获得可靠性,在涂覆橡胶和金属加强材料之间要求稳定且强固的粘接。

[0003] 为了获得在涂覆橡胶和金属加强材料之间显示出这样的高粘接性的钢丝帘线-橡胶复合体,广泛使用将金属加强材料如镀有锌、黄铜等的钢丝帘线等埋设在配混有硫的涂覆橡胶中,并在加热硫化期间与橡胶硫化同时地使它们粘接的方法,即直接硫化粘接(direct vulcanization adhesion)。以前,为了进一步改进在涂覆橡胶与金属加强材料之间的由直接硫化粘接引起的粘接性,关于直接硫化粘接,已经进行了各种研究。

[0004] 例如,专利文献1(JP2009-91691A)提出一种钢丝,其中将所述钢丝的周面镀黄铜,进行拉拔加工,然后在含有作为盐的过渡金属的水溶液中洗涤钢丝的表面,由此将镀黄铜的表面上的除锌和铜以外的过渡金属的浓度设定为0.01质量%以上。

[0005] 引文列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:JP2009-91691A

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,尽管如专利文献1公开的钢丝被认为具有与橡胶的改进的初始粘接性和耐热粘接性,但已经期望进一步改进过度硫化期间的粘接性(以下简称过硫粘接性(overvulcanization adhesiveness))。

[0010] 认为这种过硫粘接性重要的理由是,例如,在轮胎硫化期间,为了确保包括轮胎内部的橡胶整体的硫化程度,例如,在进行硫化相对长时间之后,存在出现过度进行硫化的部分,而这些部分中的粘接性由于热历程的影响而劣化的风险。这种现象的机理不清楚,但认为是进行了橡胶中的组分如脂肪酸、和金属盐等攻击粘接层的反应。

[0011] 此外,过硫粘接性、初始粘接性和耐热粘接性同样受到镀黄铜钢丝表面的氧量的影响,然而,专利文献1的钢丝中并未对此进行充分研究。

[0012] 那么,本公开内容将提供橡胶制品加强用镀黄铜钢丝,其能够改进过硫粘接性。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 在本公开内容的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝中,当用XPS法(X射线光电子能谱)测量时,最外表面含有4.93-14原子%的量的锌,且含有50原子%以下的量的氧;并且在所述最外表面中,铜相对于锌的原子数量比为大于2.33且6以下。根据本公开内容的橡胶制品加

强用镀黄铜钢丝,可以改进过硫粘接性。

[0015] 在此,在本公开内容中,“原子%”是指用XPS法测量的特定原子的数量与所有原子的数量之比,和“原子数量比”是指原子的数量之比。

[0016] 本公开内容的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝优选进一步含有0.01-2.0原子%的量的离子化倾向小于锌且大于铜的金属。根据该方面,可以降低钢丝的涂覆橡胶中的钴盐含量,由此改进涂覆橡胶的耐久性。

[0017] 本公开内容的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝优选含有0.5-5原子%的量的磷。根据该方面,可以容易地进行橡胶制品加强用镀黄铜钢丝与涂覆橡胶之间的粘接,同时确保初始粘接速率。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本公开内容,可以提供橡胶制品加强用镀黄铜钢丝,其能够改进过硫粘接性。

具体实施方式

[0020] 在下文,本公开内容基于其实施方式来具体描述。

[0021] 在本公开内容的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝(在下文也称为“钢丝”)中,当用XPS法(X射线光电子能谱)测量时,最外表面含有4.93-14原子%的量的锌,且含有50原子%以下的量的氧;并且在所述最外表面中,铜相对于锌的原子数量比为大于2.33且6以下。

[0022] 在此,在本说明书中,橡胶制品加强用镀黄铜钢丝的最外表面是指用XPS法(X射线光电子能谱)测量在这种钢丝的深度方向上从其表面起的厚度的区域,更具体地,对应于当X射线照射在橡胶制品加强用镀黄铜钢丝的表面上时生成的光电子的发射深度的约几nm的厚度。

[0023] 当用前述的XPS法测量本公开内容的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝的最外表面时,这种钢丝的最外表面含有4.93-14原子%、优选4.95-13.5原子%、更优选5.0-13原子%的量的锌。当锌为4.93原子%以上时,可以防止所获得的钢丝-橡胶复合体的粘接耐久性(耐热粘接性)不足。此外,当锌为14原子%以下时,可以防止初始粘接速率由于过量的锌、特别是氧化锌而下降。

[0024] 在本公开内容的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝中,前述的最外表面中的铜相对于锌的原子数量比为大于2.33且6以下,优选大于2.33且3以下。当橡胶制品加强用镀黄铜钢丝含有前述范围内的量的锌时,可以改进过硫粘接性。具体地,当硫化钢丝及其涂覆橡胶时,由于铜与涂覆橡胶中的硫反应并且生成由铜硫化物形成的粘接层,因而如果铜相对于锌的原子数量比大于2.33,则铜充分地存在,并且粘接层充分地生成。因此,即使在过度硫化时,也获得优异的粘接性。此外,当铜相对于锌的原子数量比为6以下时,可以防止由于粘接层的扩张而引起的初始粘接性的降低。在此,过硫粘接性是指当涂覆橡胶比通常更长时间进行硫化时的钢丝-橡胶复合体的粘接性。

[0025] 然后,在本公开内容的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝中,当用前述的XPS法测量时,其最外表面优选进一步含有0.01-2.0原子%、更优选0.02-1.5原子%、甚至更优选0.05-1.0原子%的量的离子化倾向小于锌且大于铜的金属。通过含有这种金属,可以降低钢丝的涂覆橡胶中的钴盐含量,由此改进涂覆橡胶的耐久性。此外,如果大于2.0原子%,证实涂覆橡胶的耐久性没有进一步改进,因此将这种金属的上限设定为2.0原子%。

[0026] 此外,优选尽可能减少配混到轮胎的橡胶组合物中的钴盐。具体地,尽管为了改进轮胎中使用的直接硫化粘接期间涂覆橡胶与金属加强材料之间的初始粘接性等,通常将钴盐作为粘合促进剂配混到用于涂覆橡胶的橡胶组合物中,但从改进涂覆橡胶对劣化和裂纹生长等的耐久性的观点,优选尽可能减少钴盐。

[0027] 在此,离子化倾向小于锌且大于铜的金属可例如是,铬(Cr)、铁(Fe)、镉(Cd)、钴(Co)、镍(Ni)、锡(Sn)、铅(Pb)等。上述之中,优选钴。为了获得粘接性的进一步改进,通常将钴作为粘合促进剂配混到许多涂覆橡胶中。然而,取决于这种涂覆橡胶含有的钴的量,钴倾向于导致涂覆橡胶本身对热、湿气和氧化的耐久性的降低。然而,通过在橡胶制品加强用镀黄铜钢丝中含有这种钴,可以降低涂覆橡胶中的钴含量,有效地抑制橡胶物理性质的劣化,同时降低成本。

[0028] 在本公开内容的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝中,当用前述的XPS法测量时,其最外表面优选含有0.5-5原子%、更优选1.0-3.0原子%、甚至更优选1.5-2.5原子%的量的磷。由于磷在调节橡胶制品加强用镀黄铜钢丝与涂覆橡胶之间的粘接速率中起作用,因而通过将其含量控制在前述的范围内,获得更好的粘接性。

[0029] 前述的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝例如利用下述方法来制造。将钢丝的周面镀黄铜,然后进行拉拔加工。这种镀覆的组成通常含有70质量%以下、优选60-65质量%的铜,并且含有30质量%以上、优选35-40质量%的锌。可以将所得钢丝的表面浸渍在含有作为金属盐的离子化倾向小于锌且大于铜的金属的水溶液中、然后捻合多根这些钢丝,或者捻合多根这些钢丝以获得钢丝帘线、然后将钢丝帘线的表面浸渍在含有前述金属盐的水溶液中。

[0030] 这种金属盐没有具体限制,只要显示出对水的高溶解性,并且可例如是,金属氯化物、金属碳酸盐、金属硝酸盐、金属硫酸盐、金属醋酸盐、金属柠檬酸盐、金属葡萄糖酸盐、乙酰丙酮金属盐等。上述之中,为了在含有该金属盐的水溶液中获得上述的优选pH值,优选金属醋酸盐。

[0031] 在含有包含离子化倾向小于锌且大于铜的金属的金属盐的水溶液中,金属盐的浓度通常为0.001-1mol/L,优选0.005-0.5mol/L,和更优选0.01-0.2mol/L。所述水溶液的pH通常为5.0至8.0,优选5.5至7.5,更优选6.0至7.0。通过使用浓度和pH值在所述范围内的含有金属盐的水溶液,没有对镀黄铜的负面影响的风险,同时,变得容易在钢丝的最外表面中含有预定量的锌和离子化倾向小于锌且大于铜的金属。此外,从考虑环境和制造期间的安全性的观点,也优选这样的pH值。

[0032] 钢丝浸渍在含有前述金属盐的水溶液中的时间可适当地设定,但通常为0.05至30秒,优选0.1至20秒。

[0033] 此外,例如,通过调节镀黄铜的组成,可选地通过调节使用所述水溶液的处理(浸渍)时间和/或所述水溶液的pH,可以控制橡胶制品加强用镀黄铜钢丝的前述最外表面中的锌浓度和铜相对于锌的原子数量比。例如,通过延长使用所述水溶液的处理时间,或降低所述水溶液的pH,可以减少锌原子的数量,和增大铜相对于锌的原子数量比。

[0034] 通过这种浸渍处理,清洁钢丝或钢丝帘线的表面,适度地除去认为是抑制本公开内容中的钢丝与涂覆橡胶之间的粘接性的组分(ZnO),由此可进一步改进钢丝与涂覆橡胶之间的初始粘接性。

[0035] 在使钢丝在所述的金属盐的水溶液中进行浸渍处理之后,当活化钢丝的表面时,

如果表面在浸渍处理之后接触空气中的氧气,则存在增大表面中的氧量和由于氧化反应而劣化活化的可能性。特别是,当在氧气存在下加热和干燥钢丝表面时,前述的活化中的劣化变得明显。如果钢丝表面中的氧量大于50原子%,则抑制粘接反应,因此本公开内容的镀黄铜钢丝的前述最外表面中的氧量为50原子%以下。

[0036] 因此,在所述的含有金属盐的水溶液中进行浸渍处理之后,钢丝不进行通过加热至45℃以上的干燥。

[0037] 在所述的含有金属盐的水溶液中进行浸渍处理之后的钢丝的干燥方法可例如通过向钢丝表面喷射压缩空气来进行。此外,为了防止后来的氧量的增大,优选在低于45℃的环境中保存钢丝。

[0038] 在此,当前述的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝的最外表面含有钴作为离子化倾向小于锌且大于铜的金属时,可以降低配混到用于涂覆前述的橡胶制品加强用镀黄铜钢丝的橡胶组合物中的钴的量。例如,可以含有小于0.04质量份/100质量份橡胶组分的量的钴,或不配混钴。在那种情况下,可以有效地抑制涂覆橡胶的物理性质的劣化,同时降低成本。从这种观点,优选完全不含有钴。

[0039] 优选在轮胎中使用本公开内容的钢丝和涂覆钢丝的橡胶组合物的复合体(钢丝-橡胶复合体)作为加强构件如胎体帘布层、和带束层等。这种轮胎的结构没有具体限制,可直接使用众所周知的轮胎结构。在此,前述的钢丝-橡胶复合体的初始粘接性和耐热粘接性优异,因此将前述的钢丝帘线-橡胶复合体用于具有高弯曲频率的制品如轮胎是特别有效的。

[0040] 实施例

[0041] 接下来,基于实施例具体描述本公开内容,但本公开内容不局限于这些实施例。

[0042] [实施例1]

[0043] 通过捻合镀黄铜的钢丝(Cu:63质量%,锌:37质量%)制造1×3结构的钢丝帘线,然后将该钢丝帘线在含有0.1mol/L的醋酸钴的水溶液(用醋酸调节至pH 6.5)中浸渍10秒,利用吹气除去额外附着的液体,然后在常温下保存1.5小时。通过平行地排列钢丝帘线,用具有表1所示配方的橡胶组合物沿向上和向下两个方向涂布,并在根据表1的条件下进行硫化,来制造样品。关于样品,通过使用下述方法评价过硫粘接性、老化性和裂纹生长。获得的评价结果和通过使用X射线光电子能谱(XPS,Ulvac-Phi.,Inc.制造的Quantera SXM)测量前述浸渍的钢丝的最外表面的组分而获得的磷(P)、锌(Zn)、氧(O)和钴(Co)的量(原子%)以及铜相对于锌的原子数量比(Cu/Zn)的结果示出在表1中。

[0044] 使用X射线光电子能谱的测量条件如下。

[0045] X射线源:单色化的Al-K α 射线

[0046] 测量区域:50 μ m ϕ

[0047] 测量峰:C1s、O1s、N1s、P2p、Cu2p_{2/3}、Zn2p_{2/3}

[0048] 数据处理:Multipak (ULVAC-PHI, Inc. 制造)

[0049] 定量:通过使用相对灵敏度系数法(relative sensibility coefficient method)从获得的峰面积进行定量

[0050] *Cu/Zn为Cu2p_{2/3}和Zn2p_{2/3}的定量值之比。

[0051] [实施例2至4和比较例1至5]

[0052] 除如表1所示改变各配混量以外,以与实施例1中相同的方式制造并评价样品。所得到的结果示出在表1中。此外,关于锌浓度和铜相对于锌的原子数量比,例如通过延长使用水溶液的处理时间或降低水溶液的pH,减少锌原子的数量且增大Cu/Zn。

[0053] [比较例6]

[0054] 除如表1所示改变钢丝帘线的浸渍处理后的干燥条件等以外,以与实施例1中相同的方式制造并评价样品。所得到的结果示出在表1中。

[0055] <过硫粘接性的评价方法>

[0056] 在160℃下硫化各样品200分钟之后,根据ASTM-D-2229,从各样品拔出钢丝帘线,目测观察橡胶的涂覆状态,将比较例1的样品的橡胶覆盖率作为100,将各样品进行指数评价。较大的值表示优异的过硫粘接性。

[0057] <橡胶的老化性的评价方法>

[0058] 在160℃下将未硫化橡胶硫化20分钟并在100℃下老化24小时(热老化条件)之后,通过进行根据JIS K6251的拉伸试验,测量Eb(断裂伸长率(%))和Tb(拉伸强度(MPa)),确定热老化后的TF(韧性:Eb×Tb),并用比较例1作为100,将各样品进行指数评价。较大的值表示优异的橡胶的老化性(即,在热老化条件下不可能劣化)。

[0059] <橡胶的耐裂纹生长性的评价方法>

[0060] 对于各样品,通过使用Ueshima Seisakusho Co.,Ltd.制造的疲劳试验机进行恒定应力疲劳试验,测量直到疲劳的次数,并用以比较例1作为100的指数表示。较大的值表示优异的耐裂纹生长性。

[0061] [表1]

[0062]

钢丝帘线浸渍处理后的干燥条件	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
	用压缩空气干燥后 在常温下保存	用压缩空气干燥后 在常温下保存	用压缩空气干燥后 在常温下保存	用压缩空气干燥后 在常温下保存	用压缩空气干燥后 在常温下保存	在 50°C 下干燥 1 分 钟
钢丝	1.6	2.6	1.6	4	6.5	2.03
	最外表面 Cu/Zn 比	4.5	12	16	8	5
	最外表面 Zn (原子%)	0.3	2.3	3.5	3	1
	最外表面 P (原子%)	33	38	38	34	55
橡胶组合 物 (质量份)	0.2	0.3	0.2	0.4	0.5	0.3
	最外表面 Co (原子%)	100	100	100	100	100
	天然橡胶	60	60	60	60	60
	HAF 级炭黑	8	8	8	8	8
橡胶组合 物 (质量份)	2	2	2	2	2	2
	防老剂*1	1	1	1	1	1
	硫化促进剂*2	6	6	6	6	6
	硫磺	1	1	1	1	1
过硫酸盐接性(指数)	100	90	100	98	95	80
	橡胶的劣化性质	100	100	100	100	100
	(橡胶热老化后的 TF(指数))	100	100	100	100	100
	橡胶的耐裂纹生长性(指数)	100	100	100	100	100
钢丝帘线浸渍处理后的干燥条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4		
	用压缩空气干燥后 在常温下保存	用压缩空气干燥后 在常温下保存	用压缩空气干燥后 在常温下保存	用压缩空气干燥后 在常温下保存		
钢丝	3.5	3.5	5	3.5		
	最外表面 Cu/Zn 比	6	7.5	6		
	最外表面 Zn (原子%)	1.8	2.8	1.8		
	最外表面 P (原子%)	34	37	34		
橡胶组合 物 (质量份)	0.4	0.4	0.5	0.4		
	最外表面 Co (原子%)	100	100	100		
	天然橡胶	60	60	60		
	HAF 级炭黑	8	8	8		
橡胶组合 物 (质量份)	2	2	2	2		
	防老剂*1	1	1	1		
	硫化促进剂*2	6	6	6		
	硫磺	1	1	1		
过硫酸盐接性(指数)	115	115	112	115		
	橡胶的劣化性质	100	100	115		
	(橡胶热老化后的 TF(指数))	100	100	115		
	橡胶的耐裂纹生长性(指数)	100	100	130		

[0063] *1由Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制造,Nocrac 6C,N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺

[0064] *2由Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制造,Nocceler DZ,N,N'-二

环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺

[0065] *3由OMG制造,Manobond C22.5,含有22.5质量%的钴

[0066] 从表1的结果阐明,了解到与比较例1至6相比,使用在最外表面中含有如用XPS法测量的特定量的Zn和O且具有特定的Cu/Zn值的钢丝帘线的实施例1至4显示出优异的过硫粘接性。

[0067] 产业上的可利用性

[0068] 根据本公开内容,可以提供橡胶制品加强用镀黄铜钢丝,其能够改进过硫粘接性。