

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 343**

51 Int. Cl.:

**D07B 1/06**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2009 E 09765141 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2366047**

54 Título: **Un cordón que tiene un recubrimiento promotor de la adhesión mejorado**

30 Prioridad:

**16.12.2008 EP 08171797**

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

**05.06.2015**

73 Titular/es:

**NV BEKAERT SA (100.0%)  
Bekaertstraat 2  
8550 Zwevegem, BE**

72 Inventor/es:

**BAEKELANDT, TOM;  
GROENEN, ROLAND y  
VAN HEGE, KRIS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 537 343 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**

Un cordón que tiene un recubrimiento promotor de la adhesión mejorado

5 Campo técnico

La invención se refiere a un cordón que tiene un recubrimiento promotor de la adhesión mejorado. La invención se refiere también a un material compuesto que comprende un cordón de este tipo y a un método de fabricación de un cordón.

10 Técnica anterior

Los cordones, tales como cordones de acero, son un material de refuerzo preferido para muchos materiales poliméricos en un gran número de aplicaciones diferentes. Se sabe que la adhesión de los cordones de acero al material polimérico es crítica para obtener un material compuesto interesante. Para muchas aplicaciones, la adhesión es un parámetro crítico que determina el rendimiento global del material compuesto final. Por otro lado, la corrosión del cordón de acero, cuando no se protege apropiadamente, puede ser un problema grave.

20 Se sabe en la técnica que los recubrimientos basados en silano aumentan la adhesión entre un filamento metálico o cordón metálico y un material polimérico, tal como cloruro de polivinilo, poliuretano, polietilentereftalato, poliacrilato, polipropileno, polipropileno modificado, ... Los recubrimientos basados en silano conocidos en la técnica se aplican sobre el filamento metálico o cordón metálico sumergiendo el filamento o cordón metálico en una solución que comprende el silano.

25 Como alternativa, los recubrimientos basados en silano conocidos en la técnica pueden aplicarse sobre el filamento metálico o cordón metálico pintando el filamento o cordón con una solución que comprende el silano.

30 Posteriormente, el disolvente se evapora durante el proceso de secado y el recubrimiento basado en silano se cura. Finalmente, el filamento o cordón metálico que comprende el recubrimiento basado en silano se embebe en un material polimérico.

35 El documento WO2004/076327 describe una cuerda elevadora provista de una camisa polimérica. Para mejorar la adherencia entre la cuerda y la camisa polimérica se aplica una capa promotora de la adhesión, tal como un recubrimiento basado en silano, sobre la cuerda sumergiéndola o pintándola antes de aplicar la camisa polimérica.

La adhesión obtenida entre el metal y el material de polímero mediante este tipo de recubrimientos basados en silano a menudo es inadecuada. Pueden encontrarse numerosas razones para esta adhesión inadecuada.

40 Una razón es la coincidencia incorrecta entre los grupos funcionales del recubrimiento basado en silano y el material polimérico.

45 Grandes cantidades de recubrimiento basado en silano pueden conducir a recubrimientos gruesos y heterogéneos, dando como resultado una adhesión inadecuada. También, las grandes cantidades de recubrimiento basado en silano presentes en los huecos del cordón y en las interfaces entre dos filamentos adyacentes pueden explicar la adhesión inadecuada. Incluso después del secado y/o curado la cantidad de recubrimientos basados en silano presentes en los huecos del cordón y en las interfaces entre los filamentos adyacentes en muchos casos es demasiado alta. Esto puede dar como resultado cordones que tienen mal rendimiento de adhesión y cordones que sufren corrosión (con formación de óxido).

50 Adicionalmente, este tipo de recubrimientos basados en silano a menudo tienen una resistencia a la hidrólisis limitada. Esto puede provocar problemas graves, por ejemplo, cuando el material compuesto se expone a un entorno húmedo.

55 Divulgación de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un cordón que tenga un recubrimiento promotor de la adhesión mejorado asegurando una adhesión adecuada a un material polimérico.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un cordón que tenga una cantidad controlada de recubrimiento promotor de la adhesión así como una distribución controlada del recubrimiento promotor de la adhesión.

60 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un cordón que tenga una resistencia a hidrólisis mejorada.

Otro objeto es proporcionar un material compuesto que comprenda un cordón embebido en un material polimérico que tenga un recubrimiento promotor de la adhesión mejorado.

Otro objeto más es proporcionar un método de fabricación de un cordón que tenga un recubrimiento promotor de la adhesión mejorado.

65

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un cordón como se define en la reivindicación 1. El cordón está parcialmente recubierto con un recubrimiento promotor de la adhesión.

5 El cordón comprende filamentos, preferentemente filamentos de acero. Los filamentos se enrollan entre sí para formar un cordón o hebra. Las hebras a su vez pueden enrollarse entre sí para formar un cable.

Para el fin de la presente invención, un "cordón" significa una hebra fabricada de filamentos o un cable fabricado de tales hebras.

10 Un "filamento" se define como un elemento individual en una hebra o un cordón.

Respecto al cordón, puede preverse una serie de secciones transversales en un plano perpendicular al eje del cordón. Dentro de tal sección transversal pueden discernirse filamentos adyacentes. Cada par de filamentos adyacentes define una zona de interfaz.

15 Para el fin de esta invención una "zona de interfaz" se define como la zona entre dos filamentos adyacentes donde la distancia entre estos filamentos adyacentes es la más pequeña.

20 Con "filamentos adyacentes" se entiende filamentos que están en proximidad cercana. Los filamentos adyacentes pueden estar en contacto o no. En general, la superficie externa de filamentos adyacentes permanece dentro de una distancia de 500  $\mu\text{m}$ , por ejemplo una distancia de 100  $\mu\text{m}$ . De todas maneras, la expresión "filamentos adyacentes" implica la ausencia de otro filamento entre los filamentos adyacentes.

25 De nuevo respecto al cordón, puede observarse una superficie periférica del cordón. La "superficie periférica" de un cordón se define como la superficie de este cordón visible por inspección de la línea de visión de un observador que gira 360° alrededor de este cordón en un plano paralelo a dichas secciones transversales de este cordón.

30 Los filamentos de un cordón de acuerdo con la presente invención pueden tener bordes que son parte de la superficie periférica del cordón y/o bordes que no son parte de la superficie periférica del cordón.

Los bordes de un filamento que son parte de la superficie periférica del cordón se denominan "bordes periféricos de un filamento" o en forma resumida "bordes periféricos". Los bordes de un filamento que no son parte de la superficie periférica del cordón se denominan "bordes no periféricos de un filamento" o en forma resumida "bordes no periféricos".

35 Un cordón de acuerdo con la presente invención puede comprender filamentos que tienen bordes periféricos y bordes no periféricos y filamentos que solo tienen bordes no periféricos.

40 Es crucial para los cordones de acuerdo con la presente invención que la superficie periférica del cordón esté recubierta con el recubrimiento promotor de la adhesión mientras que otras partes del cordón (que no pertenecen a la superficie periférica del cordón) están sustancialmente libres del recubrimiento promotor de la adhesión.

45 Esto significa que los bordes periféricos de los filamentos están recubiertos con el recubrimiento promotor de la adhesión mientras que los bordes no periféricos de los filamentos están sustancialmente libres de dicho recubrimiento promotor de la adhesión.

Preferentemente, un 100 % de la superficie periférica del cordón está recubierta.

50 Con "sustancialmente libre" se entiende que accidentalmente puede haber algún recubrimiento presente; sin embargo, la presencia del material de recubrimiento no está presente de una manera estructurada o sistemática.

El recubrimiento promotor de la adhesión comprende al menos una primera capa. Posiblemente, el recubrimiento promotor de la adhesión comprende capas adicionales tales como una segunda capa, una tercera capa...

55 El recubrimiento promotor de la adhesión tiene un espesor que puede variar dependiendo de la localización de la superficie periférica. Para el fin de la presente invención el espesor del recubrimiento promotor de la adhesión se define como Tx en la localización x.

60 Es importante para un cordón de acuerdo con la presente invención que el espesor Tx del recubrimiento promotor de la adhesión en una zona de interfaz de filamentos adyacentes no sea mayor que el espesor Tx de dicho recubrimiento promotor de la adhesión en una localización de dicha superficie periférica que no está en una zona de interfaz de filamentos adyacentes.

Esto significa que no hay acumulación de recubrimiento en la zona de interfaz entre dos filamentos adyacentes.

65 El espesor del recubrimiento promotor de la adhesión preferentemente es menor de 1  $\mu\text{m}$  y, por ejemplo, varía entre 5 nm y 5000 nm, tal como variando entre 5 nm y 1000 nm.

Una ventaja de un cordón de acuerdo con la presente invención es que el recubrimiento promotor de la adhesión es fino. Este recubrimiento promotor de la adhesión fino permite un secado y curado rápido y, finalmente, da como resultado una adhesión adecuada con el material polimérico.

5 Una ventaja adicional de un cordón de acuerdo con la presente invención es que no hay acumulación de material de recubrimiento en la interfaz de materiales adyacentes. Al no haber acumulación de material de recubrimiento en las interfaces es posible un secado y curado rápido.

10 Como el recubrimiento promotor de la adhesión es fino y no hay acumulación de recubrimiento en la zona de interfaz entre filamentos adyacentes, la presencia de recubrimiento promotor de la adhesión casi no tiene influencia sobre la distancia entre filamentos adyacentes. Los huecos entre filamentos adyacentes presentes en un cordón que no está recubierto con el recubrimiento promotor de la adhesión siguen presentes en el cordón provisto de recubrimiento promotor de la adhesión. Esto significa que la presencia del recubrimiento promotor de la adhesión no limitará la posible penetración del material polimérico en el cordón una vez que el cordón esté embebido en el material polimérico. Esto se ve como una ventaja importante en comparación con otros recubrimientos promotores de la adhesión conocidos en la técnica.

20 De esta manera, una ventaja importante de un cordón de acuerdo con la presente invención es que tanto la cantidad del recubrimiento promotor de la adhesión como la distribución del recubrimiento promotor de la adhesión sobre el cordón están controladas.

25 Los cordones conocidos en la técnica que tienen un recubrimiento aplicado por inmersión del cordón en una solución tienen el inconveniente de que está presente una gran cantidad de recubrimiento y/o disolvente residual en los filamentos y/o en la interfaz entre filamentos adyacentes y/o en los huecos en la mitad de una subestructura de tres o más filamentos adyacentes.

30 Debido a esta alta cantidad de recubrimiento y/o disolvente residual, el secado y/o curado a menudo es insuficiente, dando como resultado una adhesión inadecuada del cordón al material polimérico.

Adicionalmente, debido a la presencia de la alta cantidad de recubrimiento y/o disolvente residual sobre los filamentos y/o en la interfaz entre filamentos adyacentes y/o en los huecos en medio de una subestructura creada por tres o más filamentos adyacentes, los huecos entre filamentos adyacentes están cerrados. En consecuencia, puede que el material polimérico no penetre entre los filamentos, dando como resultado una adhesión inadecuada del cordón al material polimérico.

40 Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, el recubrimiento promotor de la adhesión está presente en la superficie periférica del cordón, es decir, más particularmente en los bordes periféricos de los filamentos del cordón. Los inventores han observado que el recubrimiento promotor de la adhesión aplicado sobre la superficie periférica del cordón tiene la mayor contribución a la adhesión del cordón al material polimérico. El adhesivo aplicado sobre el filamento central del cordón tiene una menor contribución a la adhesión del cordón al material polimérico.

45 De acuerdo con una realización particular de la invención se proporciona un cordón como se define en la reivindicación 1. Respecto a un cordón de esta realización, puede preverse una serie de secciones transversales en un plano perpendicular al eje del cordón. Dentro de dicha sección transversal pueden discernirse subestructuras de tres o más filamentos adyacentes que rodean un hueco. Los filamentos adyacentes permanecen adyacentes a medida que el plano progresa a lo largo del eje del cordón. Estas subestructuras giran por revolución para cada longitud de extensión que el plano perpendicular progresa a lo largo del eje del cordón de acero. La presencia de tales subestructuras depende de la construcción del cordón.

50 Es importante para un cordón de acuerdo con esta realización que un hueco en medio de tres o más filamentos adyacentes esté sustancialmente libre de dicho recubrimiento promotor de la adhesión.

55 Un cordón de acuerdo con la presente invención tiene la ventaja de que la cantidad de disolvente residual en las interfaces de filamentos adyacentes y/o en los huecos de subestructuras creadas por tres o más filamentos adyacentes está muy limitada o incluso se evita completamente. Esto da como resultado un secado y curado más rápido y, finalmente, da como resultado una adhesión adecuada con el material polimérico. Esto es interesante en particular para los cordones o cables pesados (por ejemplo, para cordones o cables que tienen un diámetro externo total mayor que 0,5 mm o mayor de 1 mm).

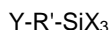
60 Los cordones o cables de la técnica anterior que tienen un diámetro externo total de 0,5 mm o mayor de 1 mm sufren una cantidad significativa de absorción de disolvente y experimentan una adhesión y corrosión inadecuadas.

65 El recubrimiento promotor de la adhesión comprende al menos una primera capa. La primera capa comprende un recubrimiento basado en silicio, un recubrimiento basado en titanio, un recubrimiento basado en zirconio o una combinación de los mismos.

Un recubrimiento basado en silicio de acuerdo con la presente invención puede comprender cualquier recubrimiento que comprenda silicio. El recubrimiento basado en silicio de acuerdo con la presente invención preferentemente se selecciona del grupo que consiste en recubrimientos basados en sílice y recubrimientos basados en silano.

Para el fin de esta invención por "recubrimientos basados en sílice" se entiende cualquier óxido de silicio inorgánico, en general denotado como  $\text{SiO}_x$ . Los ejemplos de recubrimientos basados en sílice comprenden  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_{1,7}$ .

Para el fin de esta invención por "recubrimientos basados en silano" se entiende cualquier recubrimiento que comprenda un silano organofuncional. Preferentemente, el recubrimiento basado en silano tiene la siguiente fórmula



en la que

- $\text{SiX}_3$  comprende un primer grupo funcional;
- $\text{R}'$  comprende un espaciador;
- $\text{Y}$  comprende un segundo grupo funcional.

El primer grupo funcional  $\text{SiX}_3$  es capaz de unirse al cordón y, más particularmente, a un filamento metálico del cordón.

$\text{X}$  representa un grupo funcional silicio, cada uno de los grupos funcionales silicio se selecciona independientemente del grupo que consiste en  $-\text{OH}$ ,  $-\text{R}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$  y halógenos tales como  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{F}$ , con lo que  $-\text{R}$  es un alquilo, preferentemente un alquilo C1-C4, más preferentemente  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{C}_2\text{H}_5$ .

El segundo grupo funcional  $\text{Y}$  se dirige hacia afuera desde el cordón (hacia el material polimérico), más particularmente desde el filamento metálico del cordón y es capaz de unirse a o interactuar con al menos un grupo funcional del material polimérico a reforzar. Cualquier grupo funcional capaz de unirse a o interactuar con al menos un grupo funcional del material polimérico a reforzar puede considerarse como segundo grupo funcional  $\text{Y}$ . Los ejemplos comprenden grupos funcionales que comprenden al menos uno de los siguientes grupos:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}'$ ,  $-\text{NR}'_2$ , un grupo carbono-carbono doble o triple terminal insaturado, un grupo ácido acrílico, metacrílico y sus ésteres de metilo o etilo,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SH}$ , un grupo isocianato, un grupo tiocianato y un grupo epoxi.

Un recubrimiento basado en titanio de acuerdo con la presente invención puede comprender cualquier recubrimiento que comprenda titanio. Un recubrimiento basado en titanio preferido de acuerdo con la presente invención comprende un titanato.

Un recubrimiento basado en zirconio de acuerdo con la presente invención puede comprender cualquier recubrimiento que comprenda zirconio. Un recubrimiento basado en zirconio preferido de acuerdo con la presente invención comprende un zirconato.

La primera capa del recubrimiento promotor de la adhesión puede aplicarse de cualquier manera conocida en la técnica que permita la deposición de una capa de recubrimiento como se especifica en la reivindicación 1.

El recubrimiento promotor de la adhesión puede aplicarse, por ejemplo, mediante una técnica de línea de visión. Para proporcionar el recubrimiento promotor de la adhesión a un 100 % de la superficie periférica del cordón puede preferirse aplicar el recubrimiento por una técnica de recubrimiento usando más de una fuente o usando una o más fuentes móviles o rotatorias.

Las técnicas preferidas comprenden pulverización asistida electrostáticamente, deposición atmosférica de plasma, deposición física en fase vapor, tal como pulverización iónica y, más particularmente, pulverización iónica reactiva y deposición química en fase vapor, tal como deposición química en fase vapor por combustión.

En la pulverización asistida electrostáticamente se aplica un recubrimiento aplicando una carga eléctrica estática a las gotas de un pulverizador y una carga opuesta a la parte que se está pulverizando, que después atrae las gotas directamente a su superficie.

La deposición física en fase vapor (PVD) es una técnica para depositar películas finas por condensación de una forma vaporizada del material sobre un sustrato. El método de recubrimiento implica un proceso físico, tal como evaporación a alta temperatura o bombardeo por pulverización iónica de plasma. En la deposición por pulverización iónica se depositan películas finas eyectando material desde una "diana", es decir, una fuente que después se deposita sobre un sustrato.

La deposición química en fase vapor es un proceso mediante el cual el sustrato se expone a uno o más precursores (líquidos o vapores) que reaccionan y/o se descomponen sobre la superficie del sustrato para producir el recubrimiento deseado. La deposición química en fase vapor por combustión (CCVD) implica la combustión directa de líquidos o vapores inflamables que contienen los elementos o reactivos a depositar sobre un material de sustrato. Los disolventes orgánicos se pulverizan o atomizan en un gas oxidante y se queman.

El espesor de la primera capa del recubrimiento promotor de la adhesión preferentemente es menor de 1  $\mu\text{m}$ , variando por ejemplo entre 5 y 1000 nm. Más preferentemente, el espesor de la primera capa varía entre 5 y 200 nm.

5 En una realización preferida de la presente invención el recubrimiento promotor de la adhesión comprende una segunda capa. La segunda capa preferentemente se aplica a los bordes de los filamentos recubiertos con la primera capa, es decir, los bordes periféricos. Los bordes de los filamentos que están sustancialmente libres de dicha capa permanecen sustancialmente libres de dicha segunda capa.

10 La segunda capa preferentemente comprende un recubrimiento basado en silano.

Una técnica preferida para aplicar la segunda capa del recubrimiento promotor de la adhesión es por pulverización, tal como pulverización asistida electrostáticamente.

15 El espesor de la segunda capa del recubrimiento promotor de la adhesión preferentemente varía entre 100 y 1000 nm. Más preferentemente, el espesor de la segunda capa del recubrimiento promotor de la adhesión varía entre 100 y 500 nm, como por ejemplo 200 nm.

20 Incluso aunque el recubrimiento promotor de la adhesión comprenda una segunda capa, el espesor del recubrimiento promotor de la adhesión es tan limitado que la presencia del recubrimiento promotor de la adhesión no limitará la posible penetración del material polimérico en el cordón. Esto se considera una ventaja considerable.

25 Un cordón de acuerdo con la presente invención puede comprender una hebra, una combinación de hebras o una combinación de al menos una hebra y al menos un filamento.

Algunos ejemplos de cordones comprenden 3x1, 4x1, 5x1, 3x3, 7x3, 7x7, 1+6, 3+6, 3+9, 4+3, 3+5x7, 3x3, 8x7+19, 19+6x7, 7x19, 7x7, 7x7+7x19, 1+6+12, 3+9+15 y 3+9+15+18.

30 La descripción de la construcción sigue la secuencia de fabricación del cordón, es decir partiendo del filamento o hebra más interno y moviéndose hacia afuera.

La descripción completa del cordón se da mediante la siguiente fórmula:

$$(NxF) + (NxF) + (NxF)$$

35 en la cual N = número de hebras;  
F = número de filamentos.  
(cuando N o F es igual a 1, no deben incluirse)

40 La construcción puede completarse con el diámetro de los filamentos y después se da mediante la fórmula:

$$(NxF)xD + (NxF)xD + (NxF)xD$$

en la cual D = diámetro nominal de los filamentos, expresado en mm

45 El cordón de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente un cordón de acero, es decir, un cordón que comprende filamentos fabricados de acero, tales como acero de alto contenido de carbono o acero inoxidable.

50 En una realización preferida, los filamentos se fabrican a partir de acero al carbono normal. Tal acero preferentemente comprende un contenido de carbono mínimo del 0,40 % en peso de C (por ejemplo, al menos 0,70 % C o al menos 0,80 % C) con un máximo de 1,1 % C, un contenido de manganeso que varía de 0,10 a 0,90 % Mn, los contenidos de azufre y fósforo se mantienen cada uno preferentemente por debajo del 0,030 % en peso. Pueden añadirse también elementos de microaleación adicionales, tales como cromo (hasta 0,20 a 0,4 % en peso), boro, cobalto, níquel, vanadio –una enumeración no exhaustiva–.

55 En una realización alternativa, los filamentos se fabrican de acero inoxidable. Los aceros inoxidables contienen un mínimo del 12 % en peso de Cr y una cantidad sustancial de níquel. La composición de acero inoxidable más preferida comprende aceros inoxidables austeníticos. Las composiciones más preferidas se conocen en la técnica como AISI (Instituto Americano del Hierro y el Acero) 302, AISI 301, AISI 304 y AISI 316.

60 Los filamentos tienen un diámetro que preferentemente varía entre 0,04 mm y 1,20 mm, dependiendo de la aplicación. Los diferentes filamentos de un cordón pueden tener el mismo diámetro, aunque esto no es necesario.

65 Antes de la aplicación del recubrimiento promotor de la adhesión, el cordón y/o los filamentos y/o las hebras pueden estar no recubiertos o pueden estar recubiertos con un recubrimiento adecuado. Los recubrimientos preferidos son,

por ejemplo, recubrimientos de zinc o de aleaciones de zinc, tales como recubrimientos de zinc, recubrimientos de latón, recubrimientos de zinc y aluminio o recubrimientos de zinc, aluminio y magnesio.

5 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto que comprende un cordón como se ha descrito anteriormente embebido en un material polimérico.

10 El material polimérico puede ser cualquier material polimérico, por ejemplo cualquier material polimérico termoplástico o termoestable. Los ejemplos comprenden polímeros seleccionados del grupo que consiste en cloruros de polivinilo, poliuretanos, polietilentereftalato, polipropileno, polipropileno modificado y poliácridatos.

10 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un cordón como se ha descrito anteriormente. El método comprende las etapas de

- 15 - proporcionar un cordón, comprendiendo dicho cordón un número de filamentos enrollados entre sí, mostrando dicho cordón secciones transversales en las que dos filamentos adyacentes definen una zona de interfaz, estando definida dicha zona de interfaz como la zona entre filamentos adyacentes donde la distancia entre dichos filamentos adyacentes es la más pequeña, teniendo dicho cordón una superficie periférica, estando definida dicha superficie periférica de dicho cordón como la superficie del cordón visible por la inspección de la línea de visión por un observador que gira 360° alrededor de dicho cordón en un plano paralelo a dichas secciones transversales de dicho cordón,
- 20 - teniendo dichos filamentos bordes periféricos y/o bordes no periféricos, estando definidas dichas áreas periféricas de dichos filamentos como bordes que son parte de dicha superficie periférica de dicho cordón y estando definidos dichos bordes no periféricos de dichos filamentos como bordes que no son parte de dicha superficie periférica de dicho cordón,
- 25 - aplicar sobre dicho cordón una primera capa de un recubrimiento promotor de la adhesión, comprendiendo dicha primera capa un recubrimiento basado en silicio, un recubrimiento basado en titanio, un recubrimiento basado en zirconio o una combinación de los mismos, teniendo dicho recubrimiento promotor de la adhesión un espesor Tx en una localización x, con lo que los bordes periféricos de dichos filamentos están recubiertos con dicho recubrimiento promotor de la adhesión y dichos bordes no periféricos de dichos filamentos están sustancialmente libres de dicho recubrimiento promotor de la adhesión, y con lo que el espesor Tx de dicho recubrimiento promotor de la adhesión en dicha zona de interfaz de filamentos adyacentes no es mayor que el espesor Tx de dicho recubrimiento promotor de la adhesión en una localización de dicha superficie periférica que no está en una zona de interfaz de los filamentos adyacentes.

35 En una realización preferida el método comprende una etapa adicional de

- aplicar una segunda capa de un recubrimiento promotor de la adhesión sobre dicha primera capa.

40 La primera capa del recubrimiento promotor de la adhesión puede aplicarse de cualquier manera conocida en la técnica que permita la deposición de un recubrimiento, con lo que el filamento central del cordón está sustancialmente libre del recubrimiento.

45 Las técnicas preferidas comprenden técnicas que permiten obtener filamentos periféricos que tienen una parte recubierta con un recubrimiento promotor de la adhesión (una primera parte) y una parte que está sustancialmente libre de dicho recubrimiento promotor de la adhesión (una segunda parte). Tales técnicas comprenden, por ejemplo, pulverización asistida electrostáticamente y deposición química en fase vapor por combustión.

50 Una técnica preferida para aplicar la segunda capa del recubrimiento promotor de la adhesión es por pulverización asistida electrostáticamente.

Puede preferirse que el cordón se pretrate, por ejemplo se limpie antes de la etapa de aplicar la primera capa.

Adicionalmente, puede preferirse que el método comprenda etapas adicionales tales como secado y/o curado.

55 Breve descripción de las figuras en los dibujos

La invención se describirá adicionalmente con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

- 60 - La Figura 1a, la Figura 1b y la Figura 1c muestran cordones de acuerdo con la técnica anterior;
- La Figura 2, la Figura 3, la Figura 4 y la Figura 5 muestran realizaciones de cordones de acuerdo con la presente invención.

Modo(s) para llevar a cabo la invención

65 La presente invención se describirá ahora con respecto a realizaciones particulares y con referencia a ciertos dibujos. Queda claro que la invención no se limita a las realizaciones o los dibujos. Los dibujos son únicamente

esquemáticos y no son limitantes. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede haberse exagerado y no dibujado a escala para fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas no se corresponden con las reducciones reales para la práctica de la invención.

5 Ejemplos 1a, 1b y 1c

La Figura 1a, la Figura 1b y la Figura 1c muestran cordones 10 de acuerdo con la técnica anterior. El cordón 10 comprende un filamento central 11 y seis filamentos periféricos 12. El filamento central 11 y los filamentos periféricos 12 son filamentos de acero o filamentos de acero recubiertos con un recubrimiento de zinc o de aleación de zinc. Se aplica un recubrimiento promotor de la adhesión 14 sobre el cordón sumergiendo el cordón en una solución. La superficie periférica del cordón 10 se recubre con el recubrimiento promotor de la adhesión 13. El recubrimiento promotor de la adhesión tiene un espesor Tx en la localización x.

Después del secado, una gran cantidad de disolvente residual 14 está presente en los filamentos del cordón, en las interfaces entre dos filamentos y/o en los huecos de las subestructuras creadas por tres o más filamentos adyacentes. Debido a la gran cantidad de disolvente residual, el secado y/o curado a menudo es insuficiente, dando como resultado una adhesión inadecuada del cordón al material polimérico.

De acuerdo con la realización dada en la Figura 1a, el disolvente residual 14 está presente en el filamento central 11 y en los bordes de los filamentos 12 localizados hacia el filamento central 11.

De acuerdo con la realización dada en la Figura 1b, el disolvente residual 14 está presente en el interfaz entre dos filamentos adyacentes 16.

Esto conduce a un recubrimiento promotor de la adhesión que tiene, en la zona de interfaz entre dos filamentos adyacentes 16, un espesor Tx que es mayor que en otras localizaciones x (es decir, localizaciones fuera de la zona de interfaz) de la superficie periférica del cordón.

De acuerdo con la realización dada en la Figura 1c, el disolvente residual 14 está presente en el hueco de una subestructura 18. La subestructura 18 es una estructura formada por tres filamentos adyacentes.

30 Queda claro que pueden considerarse también los cordones de la técnica anterior que combinan la presencia de disolvente residual como se da en la Figura 1a y/o la Figura 1b y/o la Figura 1c.

Ejemplo 2a

35 La Figura 2 muestra la sección transversal de un cordón 20 de acuerdo con la presente invención. El cordón 20 comprende un filamento central 21 y seis filamentos periféricos 22, alrededor del filamento central 21. El filamento central 21 y los filamentos 22 son filamentos de acero o filamentos de acero recubiertos con un recubrimiento de zinc o de aleación de zinc. La superficie periférica del cordón 20 está recubierta con un recubrimiento promotor de la adhesión 24. El recubrimiento promotor de la adhesión 24 se aplica por pulverización asistida electrostáticamente. El recubrimiento promotor de la adhesión 24 comprende, por ejemplo, un recubrimiento basado en silano.

40 El filamento central 21 está libre de recubrimiento promotor de la adhesión. No hay acumulación de material de recubrimiento en la zona de interfaz de dos filamentos adyacentes 26. Esto significa que el espesor del recubrimiento promotor de la adhesión 24 en la interfaz de dos filamentos adyacentes no es más grueso que en las localizaciones fuera de la zona de interfaz de dos filamentos adyacentes.

Además, el hueco localizado en medio de una subestructura 28 creada por tres filamentos adyacentes está libre de recubrimiento promotor de la adhesión 24.

50 Este cordón tiene la ventaja de que no está presente disolvente residual en el centro del cordón, en la interfaz entre filamentos adyacentes en los huecos de las subestructuras. Esto da como resultado un secado y curado más rápido y da como resultado una adhesión mejorada del cordón al material polimérico.

El recubrimiento promotor de la adhesión 24 es tan fino que los huecos entre filamentos adyacentes presentes antes de la aplicación del recubrimiento promotor de la adhesión permanecen después de la aplicación del recubrimiento promotor de la adhesión. Estos huecos permiten la penetración de material polimérico y, en consecuencia, dan como resultado una adhesión mejorada.

Ejemplo 2b

60 Un ejemplo adicional comprende una realización similar a la realización mostrada en la Figura 2 pero con un recubrimiento promotor de la adhesión 24 aplicado sobre el cordón por CVD por combustión. El recubrimiento promotor de la adhesión 24 comprende por ejemplo SiO<sub>x</sub>.

Ejemplo 3

65 La Figura 3 muestra la sección transversal de una realización adicional de un cordón 30 de acuerdo con la presente invención. El cordón 30 comprende un filamento central 31 y seis filamentos periféricos 32. El filamento central 31



y/o los filamentos periféricos 32 son filamentos de acero o filamentos de acero recubiertos con un recubrimiento de zinc o de aleación de zinc.

La superficie periférica del cordón 30 está recubierta con un recubrimiento promotor de la adhesión 34. El recubrimiento promotor de la adhesión 34 comprende una primera capa y una segunda capa. La primera capa comprende una capa de SiO<sub>x</sub> y se deposita por deposición química en fase vapor por combustión. La segunda capa comprende un recubrimiento basado en silano y se deposita por pulverización asistida electrostáticamente. El espesor de la primera capa, por ejemplo, varía entre 5 y 200 nm; el espesor de la segunda capa, por ejemplo, varía entre 100 y 500 nm.

El filamento central 31 está libre de recubrimiento promotor de la adhesión.

No hay acumulación de material de recubrimiento en la interfaz de dos filamentos adyacentes 26. Esto significa que el espesor del recubrimiento promotor de la adhesión 34 que está en la interfaz de dos filamentos adyacentes no es más grueso que en localizaciones fuera de la interfaz de dos filamentos adyacentes. Adicionalmente, el hueco localizado en medio de una subestructura 28 creada por tres filamentos adyacentes está libre del recubrimiento promotor de la adhesión 34.

Se compara la adhesión de los cordones del Ejemplo 1, Ejemplo 2a y Ejemplo 3 a un material polimérico. La adhesión entre el cordón y el material polimérico se determina determinando la fuerza de extracción (POF). La fuerza de extracción se determina como se describe a continuación:

Se embebe un cordón en un material polimérico. La longitud del cordón embebido en el material polimérico es 12,7 mm. Posteriormente, se tira del cordón hacia fuera desde el material polimérico. Se miden las fuerzas necesarias para extraer los elementos metálicos. Comparando las fuerzas necesarias para la extracción se determina la "tasa de pérdida de adherencia".

Los ensayos de extracción se han realizado de acuerdo con ASTM D229-(93) "método de ensayo normal para adhesión entre núcleos de neumático de acero y caucho" y de acuerdo con BISFA (The International Bureau for the standardization of man-made fibres) N° E12 "Determinación de adhesión estática a un compuesto de caucho".

Los cordones del Ejemplo 1, Ejemplo 2a y Ejemplo 3 se curan de dos maneras diferentes:

- a. curado regular, es decir, curado normal después del embebido en un material de matriz;
- b. envejecimiento con agua caliente, es decir, envejecimiento en agua caliente durante 88 horas a 70 °C después del curado regular de acuerdo con un procedimiento como se menciona en a.

En la Tabla 1 se da la fuerza de extracción (POF) del cordón en diferentes condiciones de envejecimiento respecto a la fuerza de extracción del cordón del Ejemplo 1.

Tabla 1

Cordón	Curado	POF/ POF (ejemplo 1)
Ejemplo 1	Curado regular	1
	Envejecimiento en agua caliente	1
Ejemplo 2	Curado regular	1,25
	Envejecimiento en agua caliente	1,3
Ejemplo 3	Curado regular	1,25
	Envejecimiento en agua caliente	1,9

A partir de la Tabla 1 puede concluirse que se obtiene un considerable aumento en la adhesión y resistencia a hidrólisis usando un cordón de acuerdo con la presente invención.

#### Ejemplo 4

La Figura 4 muestra un cordón 40 de acuerdo con la presente invención. El cordón 40 comprende tres filamentos 42. Los filamentos 42 pueden recubrirse con un recubrimiento de zinc o de aleación de zinc.

Estos tres filamentos 42 forman una subestructura que rodea un hueco 41. Se aplica un recubrimiento promotor de la adhesión 44 sobre el cordón por pulverización asistida electrostáticamente. El recubrimiento promotor de la adhesión 44 comprende, por ejemplo, un recubrimiento basado en silano.

La superficie periférica 44 está recubierta con un recubrimiento promotor de la adhesión 44.

No hay acumulación de material de recubrimiento en la interfaz de dos filamentos adyacentes 42. Esto significa que el espesor del recubrimiento promotor de la adhesión 44 en la interfaz 45 de dos filamentos adyacentes no es más

grueso que en localizaciones fuera de la interfaz de dos filamentos adyacentes. Adicionalmente, el hueco 41 localizado en el medio de los tres filamentos 42 está libre de recubrimiento promotor de la adhesión.

Ejemplo 5

5 La Figura 5 muestra un cordón 50 de acuerdo con la presente invención. La construcción del cordón 50 se da mediante la fórmula  $19 + 8 \times 7$ . El cordón comprende una hebra central 51. Alrededor de la hebra central 51, el cordón comprende ocho hebras 52. La hebra central 51 comprende 19 filamentos 53. Cada una las hebras 52 comprende 7 filamentos 54. Los filamentos de la hebra central 51 y de las hebras externas comprenden filamentos de acero o filamentos de acero recubiertos con un recubrimiento de zinc o de aleación de zinc.

10 La superficie periférica del cordón 50 está recubierta con un recubrimiento promotor de la adhesión 59. El recubrimiento promotor de la adhesión 59 se aplica por pulverización asistida electrostáticamente. El recubrimiento promotor de la adhesión 59 comprende una primera capa y una segunda capa. La primera capa comprende una capa de  $\text{SiO}_x$  y se deposita por deposición química en fase vapor por combustión. La segunda capa comprende un recubrimiento basado en silano y se deposita por pulverización asistida electrostáticamente. El espesor de la primera capa, por ejemplo, varía entre 5 y 200 nm; el espesor de la segunda capa, por ejemplo, varía entre 100 y 500 nm.

15 Los filamentos 55 que tienen bordes que son parte de la superficie periférica del cordón están recubiertos, al menos parcialmente, con el recubrimiento promotor de la adhesión 59. Más particularmente, los bordes periféricos de estos filamentos 55 están recubiertos.

20 Los filamentos 58 que no tienen bordes que sean parte de la superficie periférica del cordón están libres del recubrimiento promotor de la adhesión 59.

25 No se produce acumulación de material de recubrimiento en la interfaz de dos filamentos adyacentes 57. Esto significa que el espesor del recubrimiento promotor de la adhesión 59 en la interfaz de dos filamentos adyacentes no es más grueso que en localizaciones fuera de la interfaz de dos filamentos adyacentes. Adicionalmente, el hueco localizado en el medio de las subestructuras 57 creadas por tres o más filamentos adyacentes está libre del recubrimiento promotor de la adhesión 24.

30 Este cordón tiene la ventaja de que no está presente disolvente residual en el centro del cordón, en la interfaz entre filamentos adyacentes y en los huecos de las subestructuras. Esto da como resultado un secado y curado más rápido y da como resultado una adhesión mejorada del cordón al material polimérico.

35 El recubrimiento promotor de la adhesión 59 es tan fino que los huecos entre filamentos adyacentes presentes antes de la aplicación del recubrimiento promotor de la adhesión permanecen después de la aplicación del recubrimiento promotor de la adhesión. Los huecos permiten la penetración de material polimérico y, en consecuencia, dan como resultado una adhesión mejorada.

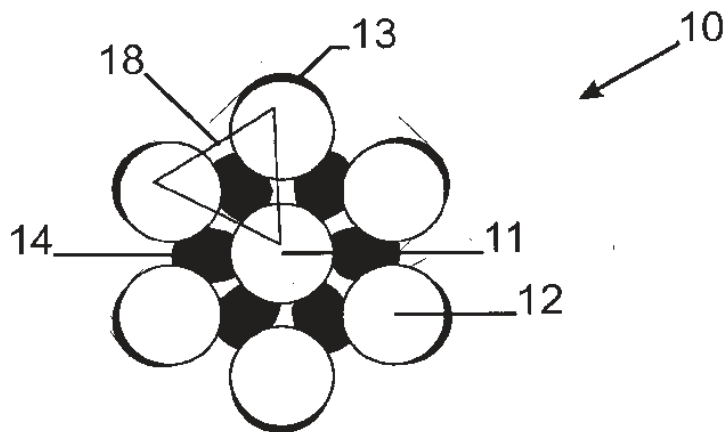
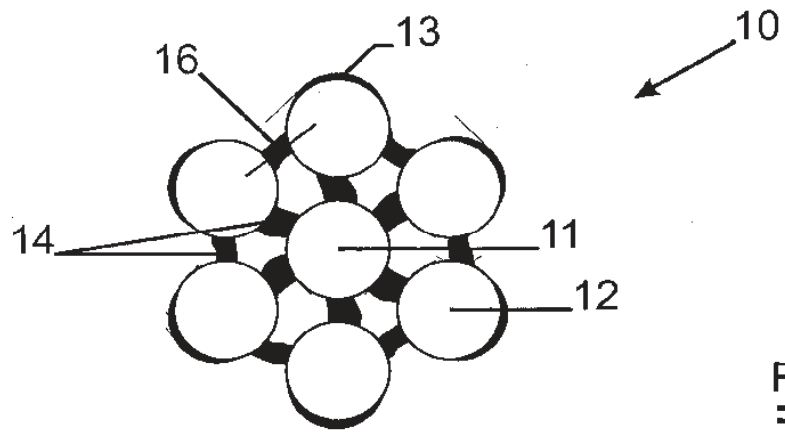
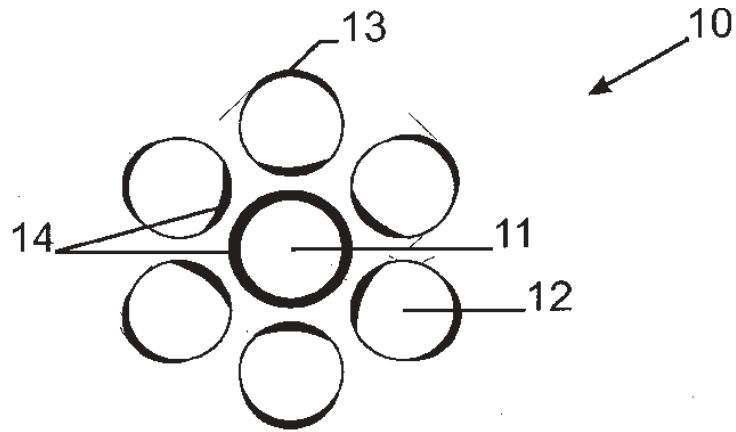
40

**REIVINDICACIONES**

1. Un cordón (20, 30, 40, 50) que comprende un número de filamentos (21, 22, 31, 32, 42) enrollados entre sí, estando dicho cordón (20, 30, 40, 50) parcialmente recubierto con un recubrimiento promotor de la adhesión (24, 34, 44), teniendo dicho cordón un eje, mostrando dicho cordón secciones transversales en un plano perpendicular a dicho eje en las que dos filamentos adyacentes definen una zona de interfaz (26), estando definida dicha zona de interfaz (26) como la zona entre filamentos adyacentes donde la distancia entre dichos filamentos adyacentes es la más pequeña, teniendo dicho cordón una superficie periférica, estando definida dicha superficie periférica de dicho cordón como la superficie del cordón visible por la inspección de línea de visión por un observador que gira 360° alrededor de dicho cordón en un plano paralelo a dichas secciones transversales de dicho cordón, teniendo dichos filamentos (21, 22, 31, 32, 42) superficies periféricas y superficies no periféricas, o teniendo superficies no periféricas, estando definidas dichas superficies periféricas de dichos filamentos como superficies que son parte de dicha superficie periférica de dicho cordón y estando definidas dichas superficies no periféricas de dichos filamentos como superficies que no son parte de dicha superficie periférica de dicho cordón, comprendiendo dicho recubrimiento promotor de la adhesión (24, 34, 44) al menos una primera capa, comprendiendo dicha primera capa un recubrimiento basado en silicio, un recubrimiento basado en titanio, un recubrimiento basado en zirconio o una combinación de los mismos caracterizado por que dichas superficies periféricas de dichos filamentos están recubiertas con dicho recubrimiento promotor de la adhesión (24, 34, 44) y dichas superficies no periféricas de dichos filamentos están sustancialmente libres de dicho recubrimiento promotor de la adhesión, y por que dicho recubrimiento promotor de la adhesión tiene un espesor Tx en la localización x, siendo el espesor Tx de dicho recubrimiento promotor de la adhesión en dicha zona de interfaz (26) de filamentos adyacentes igual a o menor que el espesor Tx de dicho recubrimiento promotor de la adhesión en una localización de dicha superficie periférica que no es una de dichas zonas de interfaz de filamentos adyacentes.
2. Un cordón de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho cordón (20, 30, 40, 50) comprende una hebra (20, 30, 40), una combinación de hebras (50) o una combinación de al menos una hebra y al menos un filamento.
3. Un cordón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento basado en silicio se selecciona del grupo que consiste en recubrimientos basado en sílice y recubrimientos basados en silano.
4. Un cordón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento promotor de la adhesión (24, 34, 44) comprende además una segunda capa, estando depositada dicha segunda capa sobre dicha primera capa y dejando dicha segunda capa dichas superficies no periféricas de dichos filamentos sustancialmente libres de dicho recubrimiento promotor de la adhesión.
5. Un cordón de acuerdo con la reivindicación 4, con lo que dicha segunda capa de dicho recubrimiento promotor de la adhesión se selecciona del grupo que consiste en recubrimientos basados en silano.
6. Un cordón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con lo que dichos filamentos (21, 22, 31, 32, 42) están fabricados de acero.
7. Un cordón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con lo que dicho cordón y/o dichos filamentos y/o dichas hebras están recubiertos con un recubrimiento de zinc o de aleación de zinc.
8. Un material compuesto que comprende un cordón como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, con lo que dicho cordón está embebido en un material polimérico.
9. Un método para fabricar un cordón como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo dicho método las etapas de
- proporcionar un cordón (20, 30, 40, 50), comprendiendo dicho cordón un número de filamentos (21, 22, 31, 32, 42) enrollados entre sí, mostrando dicho cordón secciones transversales en las que dos filamentos adyacentes definen una zona de interfaz (26), estando definida dicha zona de interfaz (26) como la zona entre filamentos adyacentes donde la distancia entre dichos filamentos adyacentes es la más pequeña, teniendo dicho cordón una superficie periférica, estando definida dicha superficie periférica de dicho cordón como la superficie del cordón visible por inspección de la línea de visión por un observador que gira 360° alrededor de dicho cordón en un plano paralelo a dichas secciones transversales de dicho cordón, teniendo dichos filamentos (21, 22, 31, 32, 42) superficies periféricas y superficies no periféricas, o teniendo superficies no periféricas, estando definidas dichas superficies periféricas de dichos filamentos como superficies que son parte de dicha superficie periférica de dicho cordón y estando definidas dichas superficies no periféricas de dichos filamentos como superficies que no son parte de dicha superficie periférica de dicho cordón,
  - aplicar sobre dicho cordón una primera capa de un recubrimiento promotor de la adhesión (24, 34, 44), comprendiendo dicha primera capa un recubrimiento basado en silicio, un recubrimiento basado en titanio, un

- 5 recubrimiento basado en zirconio o una combinación de los mismos, caracterizado por que dicho recubrimiento promotor de la adhesión (24, 34, 44) tiene un espesor Tx en una localización x, con lo que las superficies periféricas de dichos filamentos están recubiertas con dicho recubrimiento promotor de la adhesión y dichas superficies no periféricas de dichos filamentos están sustancialmente libres de dicho recubrimiento promotor de la adhesión, y con lo que el espesor Tx de dicho recubrimiento promotor de la adhesión en dicha zona de interfaz (26) de filamentos adyacentes es igual a o menor que el espesor Tx de dicho recubrimiento promotor de la adhesión en una localización de dicha superficie periférica que no está en una zona de interfaz de filamentos adyacentes.
- 10 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, para fabricar un cordón como se ha definido al menos de acuerdo con la reivindicación 4, con lo que dicho método comprende una etapa adicional de
- aplicar dicha segunda capa de un recubrimiento promotor de la adhesión sobre dicha primera capa.

15



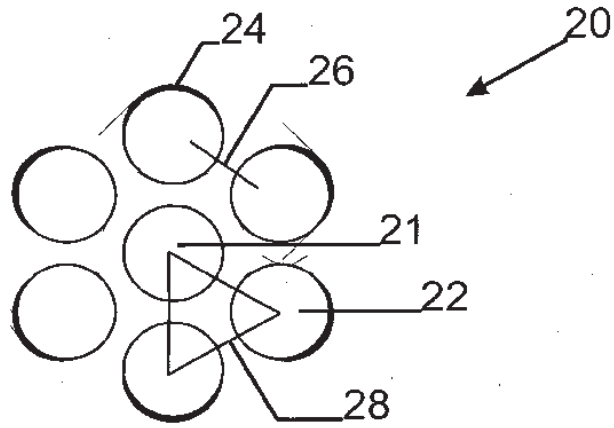


Fig. 2

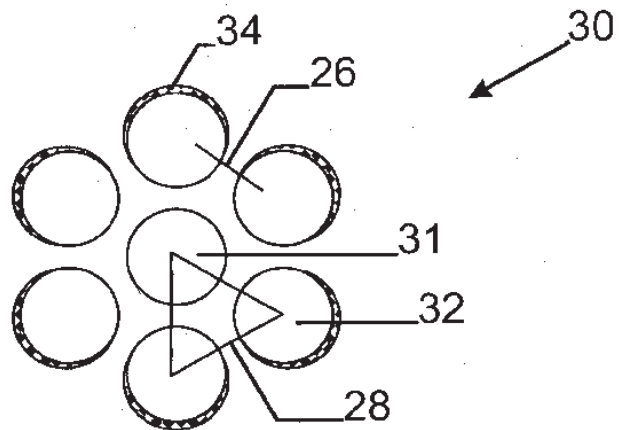


Fig. 3

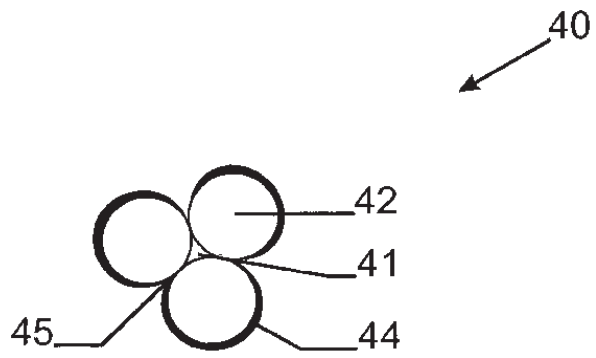


Fig. 4

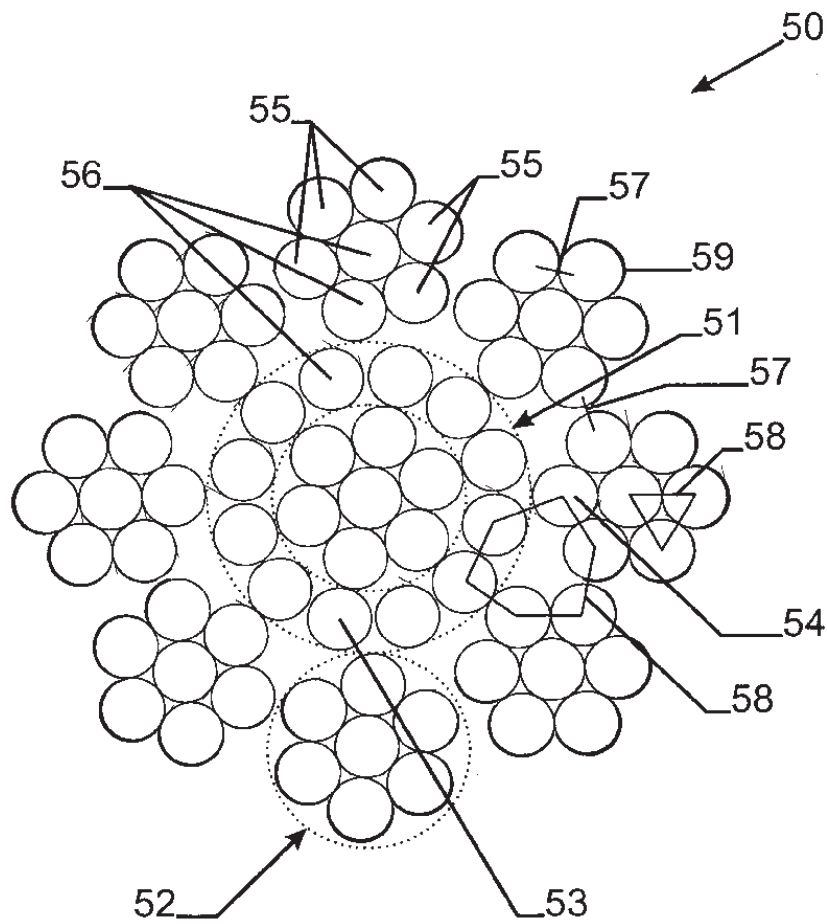


Fig. 5