(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 732 199**

(51) Int. CI.:

D06M 10/02	(2006.01)	***B29C 59/14***	(2006.01)
D06M 10/08	(2006.01)	***B29D 30/00***	(2006.01)
D06M 13/513	(2006.01)		
D06M 15/356	(2006.01)		
B29B 15/08	(2006.01)		
B29B 15/12	(2006.01)		
B29D 30/38	(2006.01)		
B29D 30/40	(2006.01)		
C08J 5/06	(2006.01)		
C08J 7/12	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2016 PCT/EP2016/000256**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2016 WO16131535**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2016 E 16707628 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3259396**

(54) Título: **Procedimiento para mejorar la adhesión entre un elemento de refuerzo y un material elastómero de la matriz**

(30) Prioridad:

18.02.2015 DE 102015001902

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2019

(73) Titular/es:

CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Jädekamp 30
30419 Hannover, DE

(72) Inventor/es:

GROTE, CLAUDIA;
JANSSEN, EBERHARD;
RABE, MAIKE;
KRAMER, THOMAS;
KLINKHAMMER, KRISTINA y
ROHLEDER, ESTHER

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Procedimiento para mejorar la adhesión entre un elemento de refuerzo y un material elastómero de la matriz

La invención se refiere a un procedimiento para mejorar la adhesión entre un elemento de refuerzo, en particular un elemento de refuerzo textil, que comprende fibras, y un material elastómero de la matriz, en particular un caucho o una mezcla de caucho, en donde a continuación se incrusta el elemento de refuerzo en el material de la matriz o al menos debe recubrirse con éste. La invención se refiere especialmente a un procedimiento para el recubrimiento de un elemento de refuerzo con objeto de la mejora de la adhesión.

Se conoce en el estado de la técnica que los elementos de refuerzo no se pueden recubrir sin más de forma duradera con un material elastómero de la matriz o se pueden incrustar en éste para fines de refuerzo. Esto se basa, por ejemplo, en valores muy diferentes del módulo de elasticidad de ambos materiales a unir así como en la diferente química de la superficie.

Este problema resulta especialmente en el campo de la fabricación de neumáticos en la adhesión necesaria entre un material de la matriz de caucho de elastómero del neumático y los cordones metálicos o muy especialmente textiles del neumático, que se prevén como elementos de refuerzo en ellos. En este caso, aquí y en la descripción siguiente por el concepto de caucho se entiende tanto caucho natural, como también caucho fabricado sintéticamente, lo mismo que mezclas de caucho, también mezclas de caucho rellenas.

En el estado establecido de la técnica, para la mejora de la adhesión entre los diferentes materiales se emplean adhesivos. En el campo de la fabricación de neumáticos se conoce, por ejemplo el llamado RFL-Dip, en el que los elementos de refuerzo – regularmente cordones textiles – se recubren con una mezcla de resorcina / formaldehído y látex.

La resorcina y el formaldehído son nocivos para la salud y con respecto a las repercusiones sobre el medio ambiente, de manera que, en principio, se emprenden esfuerzos. Las alternativas para la mejora de la adhesión no ha proporcionado hasta ahora resultados suficientemente satisfactorios.

El documento EP2815876-A2 publica el recubrimiento de un elemento de refuerzo que contiene acero con un polímero para mejorar la adhesión entre el elemento de refuerzo y un material elastómero de la matriz , en donde el elemento de refuerzo recubierto con prepolímero es expuesto a la acción de un plasma atmosférico.

El documento GB2473002-A publica el recubrimiento de un elemento de refuerzo que contiene acero con un Sol-Gel para mejorar la adhesión entre el elemento de refuerzo y un material de matriz elastómero.

El documento EP1582270-a1 publica un procedimiento para recubrir un sustrato con un recubrimiento de Sol-Gel. El recubrimiento del sustrato se realiza con un Sol-prepolímero al mismo tiempo con la actuación de un plasma atmosférico.

Por lo tanto, un cometido de la invención es preparar un procedimiento, con el que se puede mejorar la adhesión entre materiales elastómeros de la matriz, como por ejemplo caucho y elementos de refuerzo, especialmente prescindiendo de resorcina y formaldehído.

En particular, un cometido es mejorar la adhesión de materiales elastómeros de la matriz, como por ejemplo caucho sintético o natural o especialmente mezclas de caucho rellenas en fibras textiles y tejidos, especialmente en cordones textiles. En este caso, por cordones se entienden hilos / filamentos trenzados. En particular, debe conseguirse una mejora de la adhesión en cordones textiles de fibras de polímeros, por ejemplo de poliéster o de poliamidas, especialmente con el objetivo de poder utilizarlos en la fabricación de neumáticos.

Aunque se menciona con preferencia el campo de la fabricación de neumáticos, la invención no está limitada a ello. Igualmente la aplicación de la invención en fibras textiles es sólo preferida, pero no está limitada a ello, tampoco a elementos de refuerzo textiles.

Por ejemplo, los elementos metálicos y con preferencia también los cordones metálicos deben poder tratarse según la invención, para mejorar la adhesión de estos componentes en materiales elastómeros de la matriz.

En el sentido de la invención, se consigue una mejora de la adhesión cuando ésta, después del tratamiento según la adhesión del elemento de refuerzo con el procedimiento descrito a continuación es mejor que en un elemento de

refuerzo no tratado o muy especialmente cuando la adhesión después del tratamiento según la invención es mejor que después de un tratamiento establecido de un elemento de refuerzo con un RFL-Dip.

Según la invención, este cometido se soluciona por que el elemento de refuerzo se provee con un recubrimiento de Sol-Gel y ele elemento de refuerzo recubierto con Sol-Gel se expone a la acción de un plasma de baja presión, especialmente de un plasma de baja presión.

Como plasma de baja presión preferido se entiende uno que en condiciones de presión está al menos por debajo de la atmósfera ambiental normal, es decir, en el caso general a presiones inferiores a 1000 mbares. En comparación con un plasma a presión atmosférica ambiente, especialmente en el intervalo de 1000 +/- 100 mbares, el plasma a baja presión en el intervalo de presión inferior tiene la ventaja de que resultan menos daños para las fibras durante la actuación del plasma.

De manera especialmente preferida, el procedimiento se realiza a presiones inferiores a 2 mbares, lo que implica especialmente también la ventaja de un consumo reducido de gas. Una zona de presión especialmente preferida del plasma en una cámara de plasma o en una zona de plasma de una cámara de plasma está en el intervalo de 0,5 mbares a 1,5 mbares.

De manera inesperada se ha encontrado que una actuación del plasma a baja presión sobre un elemento de refuerzo recubierto con Sol-Gel conduce a una mejora de la adhesión frente a un recubrimiento único con Sol-Gel, puesto que, en principio, no era previsible que a través de la actuación de plasma se realizase una retirada de la porción orgánica de una capa de Sol-Gel a través del llamado decapado de plasma, puesto que se conoce la actuación de plasmas para la limpieza de superficies antes de procesos de recubrimiento siguientes.

Sin embargo, se ha mostrado de manera inesperada que después de un tratamiento con plasma de un elemento de refuerzo recubierto con Sol-Gel, la capa de Sol-Gel tiene otras propiedades de adhesión claramente más ventajosas frente a una capa de Sol-Gel secada sólo en el horno.

La invención puede prever en este caso con preferencia realizar el recubrimiento de Sol-Gel de tal manera que éste conduce a una capa de sustancia sólida sobre el elemento de refuerzo de 0,02 a 5 % en peso, con preferencia de 1 a 2,5 % en peso, especialmente con respecto al peso del elemento de refuerzo no recubierto. En el recubrimiento de Sol-Gel se trata de un procedimiento conocido en sí en el estado de la técnica, en el que se fabrica un recubrimiento de dispersión coloidal de precursores, especialmente con componente de nanopartículas, en donde a través de la aplicación de hidrólisis de los precursores mixtos, condensación y policondensación se realiza una gelificación y el gel generado es secado a continuación.

La invención se puede prever en una configuración posible en la que se realiza en primer lugar en el tiempo antes de una actuación del plasma el recubrimiento de Sol-Gel del elemento de refuerzo, a cuyo fin se aplica, por ejemplo, de manera habitual al menos un precursor disperso sobre la superficie de un elemento de refuerzo. Entonces puede estar previsto esperar en primer lugar la polimerización, hidrólisis y condensación de la capa de Sol-Gel, dado el caso bajo aceleración térmica fuera de un plasma, como por ejemplo en el horno y tratar posteriormente la capa de Sol-Gel formada de esta manera con un plasma.

Otra realización puede prever también que en el tiempo antes de una actuación de plasma se realice el recubrimiento de Sol-Gel del elemento de refuerzo, a cuyo fin se aplica, por ejemplo, de manera habitual al menos un precursor disperso sobre la superficie de un elemento de refuerzo y que a continuación se inicie al menos a través de la actuación del plasma la hidrólisis y/o la polimerización y/o la condensación del Sol-Gel después de su aplicación sobre el elemento de refuerzo, en particular se realice la polimerización y/o condensación y/o hidrólisis del Sol-Gel totalmente bajo la actuación del plasma. Especialmente también el secado del gel formado puede estar previsto bajo la actuación del plasma.

Igualmente puede estar previsto realizar ya el recubrimiento del elemento de refuerzo con un Sol-Gel o bien con los precursores dispersos simultáneamente con la actuación del plasma, especialmente por que los materiales de Sol-Gel son aplicados a través de pulverización en el plasma, por ejemplo en una zona de plasma en una cámara de reacción por medio de tobera sobre el elemento de refuerzo. También a continuación se puede realizar el inicio de la polimerización y/o la condensación y/o hidrólisis de los materiales de Sol-Gel en el plasma, dado el caso totalmente.

En todas las variantes del procedimiento posibles, en particular mencionadas anteriormente, puede estar previsto pre-tratar también antes de la aplicación de los materiales de Sol-Gel el elemento de refuerzo a recubrir en un plasma, por ejemplo con la finalidad de la limpieza.

En todas las variantes del procedimiento posibles, en particular mencionadas anteriormente, puede estar previsto, además, que se seleccione la temperatura del plasma por encima de la temperatura de transición vítrea del material del elemento de refuerzo a recubrir. Esto se aplica especialmente cuando se trata de un material parcialmente cristalino del material de refuerzo, como por ejemplo un plástico, por ejemplo poliéster y especialmente fibras o cordones de este material.

Con preferencia, la temperatura del plasma se selecciona en un intervalo de 100 grados Celsius a 150 grados Celsius, especialmente cuando se utiliza tereftalato de polietileno. De esta manera se utiliza un intervalo en el que no son previsibles daños térmicos del material de los elementos de refuerzo o tampoco de los componentes del Sol-Gel.

La invención puede prever realizar el tratamiento de acuerdo con la invención de un elemento de refuerzo en una cámara de plasma, especialmente cámara a baja presión, en la que el plasma se enciende y se mantiene durante el tiempo de un tratamiento deseado, por ejemplo con preferencia durante 10 a 120 segundos.

Además de los procesos por lotes, también se puede realizar un tratamiento de rolo por rollo de elementos de refuerzo “sin fin”, por ejemplo cordones, que se pasan a través del plasma, por ejemplo como colada flexible o producto de cinta, como por ejemplo en cordones textiles de neumáticos o cordones o tejido de cordón.

En este caso, se puede prever una bobina o rollo de devanado y una bobina o rollo de arrollamiento, respectivamente, en la cámara de plasma o bien en la cámara de presión negativa o se posicionan estas bobinas alternativamente fuera de la cámara de plasma y se conduce el elemento de refuerzo en forma de colada o de cinta, respectivamente, a través de una zona de esclusa entre la cámara y el bobinador, de manera que a pesar del alojamiento en el exterior de la cámara se crea un tratamiento a través de plasma a presión baja presión dentro de la cámara de plasma.

La invención puede prever frenar un dispositivo de devanado que lleva la bobina durante el devanado, especialmente controlado por la fuerza, especialmente para impedir una retracción del elemento de refuerzo en el plasma.

Especialmente en el caso de un alojamiento de las bobinas o rollos en el exterior de la cámara es ventajoso que como composición del gas para el plasma se seleccione aquella composición de la atmósfera del entorno natural, que se puede utilizar en este caso directamente.

En general, para la finalidad de la realización del procedimiento según la invención como gas de proceso se puede seleccionar aire en el caso más sencillo y más favorable. En otra realización preferida se emplean, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno o gases nobles, como argón o también mezclas de éstos o de otros gases.

En cualquier caso, entre el devanado de al menos una colada de un elemento de refuerzo desde al menos una bobina de devanado y el arrollamiento de la misma sobre al menos una bobina de arrollamiento se realiza el tratamiento según la invención de la al menos una colada, al menos a lo largo de una parte de toda su extensión.

Para la generación del plasma puede estar previsto emplear al menos un generador de microondas, de radiofrecuencia o de kilohertzios y aquí, por ejemplo, trabajar con potencias del generador en el intervalo de 20 a 200 varios/litro de volumen del reactor, con preferencia de 60 a 120 vatios/litro. En este caso, se adapta el ajuste del plasma, especialmente sus parámetros físicos con preferencia a la reactividad del o de los gases empleados o bien se selecciona en función de ellos.

Si no se realiza un recubrimiento del elemento de refuerzo bajo la actuación de un plasma, como por ejemplo en el caso de pulverización en la cámara de reacción por medio de tobera o a través de un aerosol pulverizado sobre el elemento de refuerzo bajo actuación de plasma, puede estar previsto que el elemento de refuerzo sea provisto antes de la entrada en una cámara de plasma con el recubrimiento de Sol-Gel, dado el caso después de un tratamiento de plasma realizado ya, por ejemplo, con la finalidad de la limpieza.

Por ello se entiende al menos la aplicación de los precursores, es decir, de los componentes de Sol-Gel no reticulados todavía, pero en otra realización loa terminación del recubrimiento de Sol-Gel al menos hasta la finalización de la policondensación y más preferido incluido el secado.

Un elemento de refuerzo, especialmente elemento de refuerzo textil puede recubrirse, por ejemplo, antes de la entrada en la cámara de plasma, por ejemplo a través de la conducción a través de un baño de los materiales de Sol-Gel. Especialmente en el caso de elementos de refuerzo textiles, como por ejemplo cordones de neumáticos, se

puede emplear un Foulard para el recubrimiento, que está colocado delante de la cámara de plasma. El recubrimiento, especialmente con tal máquina puede estar integrado en el procedo de rollo a rollo.

La invención puede prever que el plasma sea dividido en una o varias zonas de plasma diferentes, especialmente distinguiéndose el plasma en las diferentes zonas por parámetros físicos y/o químicos. A tal fin, por ejemplo, una cámara de plasma puede presentar diferentes zonas de cámara, especialmente que están separadas de nuevo, respectivamente, por zonas de esclusa entre sí, en las que se ajustan, especialmente se controlan los diferentes parámetros.

Como parámetros diferentes seleccionados se pueden seleccionar, por ejemplo, parámetros físicos o químicos, es decir, por ejemplo, la temperatura del plasma, la presión o también la composición del gas en el plasma. Así, por ejemplo, en una primera zona del plasmaron un primer conjunto de parámetros de un plasma seleccionado se puede realizar un primer tipo de tratamiento y en otra zona de plasma con otro conjunto de parámetros se puede realizar otro tratamiento correspondiente. Por ejemplo, en una primera zona se puede realizar a través de pulverización en la cámara de reacción por medio de tobera la aplicación de los materiales Sol-Gel y en al menos una zona siguiente se puede realizar un secado y/o una función deseada de la capa de Sol-Gel.

En todas las aplicaciones y posibilidades de configuración puede estar previsto, además, que la actuación del plasma sobre el elemento de refuerzo recubierto con Sol-Gel se seleccione de tal manera que se impida la aparición de una película cerámica/vidriosa sobre el elemento de refuerzo. Por ejemplo, el tiempo de actuació9n en una zona o también, en general, dado el caso, sobre todas las zonas, se puede seleccionar menor que el tiempo después del cual aparece una capa cerámica/vidriosa a partir de la capa de Sol-Gel.

La invención puede prever que para la formación del recubrimiento de Sol-Gel se empleen al menos un precursor o mezclas de varios precursores. El al menos un precursor o los precursores de una mezcla tienen una estructura química, que posibilita la formación de una película de polímero con una estructura híbrida. En este caso, los precursores contienen primeros grupos funcionales, que configuran a través de hidrólisis y condensación una red inorgánica entre sí o con el material elastómero de la matriz. Además, los precursores contienen segundos grupos funcionales, que configuran una red orgánica entre sí y/o con el material elastómero de la matriz a recubrir posteriormente.

Los primeros grupos hidrolizables/condensables pueden comprender de uno a tres grupos alcoxi, especialmente grupos etoxi y/o grupos metoxi. El segundo tipo de grupos funcionales puede comprender grupos vinilo, amino, glicidoxi o mercapto.

Por lo tanto, con preferencia, para la formación del Sol-Gel se pueden emplear alcoxisiloxanos con la estructura general R(R')-Si-X_2 o bien R-Si-X_3, con X = grupo alcoxi hidrolizable, con preferencia grupos metoxi o grupo etoxi, que se reticulan y mejoran la adhesión al elemento de refuerzo.

El resto R puede realizar diferente funcionalidad sobre el elemento de refuerzo, especialmente un cordón textil y aquí mejorar especialmente la adhesión a la matriz de elastómero. Como grupos funcionales se contemplan aquí, por ejemplo, grupos amino, vinilo, acriloxi, mercapto, grupos que contienen azufre o grupos epoxi.

Especialmente en el caso de empleo de varios precursores diferentes en un recubrimiento de Sol-Gel a configurar del elemento de refuerzo, puede estar previsto aplicar estos precursores como mezcla acabada o de manera alternativa también en un proceso de aplicación de varias fases, en particular de forma sucesiva. En una mezcla pueden estar presentes diferentes precursores o bien grupos de precursores, en la relación de 1:1 a 1:50, con preferencia de 1:1 a 3:7.

Un desarrollo puede prever también que se aplique látex, especialmente látex de vinil-piridina sobre el elemento de refuerzo, especialmente como capa individual después del recubrimiento de Sol-Gel o como porción en una mezcla de varios precursores del Sol-Gel. El látex puede formar con respecto a la totalidad de los (restantes) precursores con preferencia una relación de 1:1 a 1:50; con preferencia de 1:2 a 1:4.

El procedimiento descrito anteriormente puede emplearse de manera especialmente preferida para el tratamiento previo de elementos de refuerzo textiles, especialmente cordones textiles de neumáticos, que comprenden fibras y/o tejidos, especialmente cordones de polímeros textiles de neumáticos para un recubrimiento siguiente con caucho o mezclas de caucho, también mezclas de caucho rellenas. Los elementos de fibras textiles para el empleo en la invención pueden estar configurados, en general, por un hilo o también por dos o más hilos retorcidos/trenzados, floculados o tejidos, comprendiendo cada hilo varias fibras o filamentos.

Los elementos de refuerzo comprenden, por ejemplo, poliamida, poliéster, poliéster aromático o poliamida aromática, alcohol de polivinilo, polieteretercetona, polietileno, polipropileno o algodón, celulosa, fibras de carbono, fibras de vidrio y/o cordón híbrido. Por un cordón híbrido se entiende y elemento de fibra textil, cuyas fibras están formadas por al menos dos materiales diferentes. En esta aplicación y en general a través de tratamiento previo en el marco de la invención se puede conseguir que se introduzcan grupos funcionales sobre la superficie del elemento de refuerzo o bien su capa de Sol-Gel, por ejemplo radicales de oxígeno, ozono, funciones amino, etc., especialmente aquéllas que ofrecen, respectivamente, posibilidades de reacción especiales con el material elastómero de la matriz.

Por ejemplo, después del tratamiento previo según la invención y del recubrimiento siguiente con material elastómero de la matriz o incrustación en éste, puede aparecer una aparecen una penetración entre el material elastómero de la matriz, especialmente el caucho y grupos funcionales, que han aparecido en el recubrimiento de Sol-Gel a través del tratamiento de plasma, con lo que resulta un enlace covalente entre Sol-Gel y matriz de elastómero.

Ensayos realizados han confirmado los efectos positivos del procedimiento según la invención. A continuación se indican fuerzas adhesivas (N, Newton) entre cordones de neumáticos y una mezcla de caucho de venta en el mercado para tejido de cordón de neumático en cuerpos de muestra de 25 mm de anchura, que presentan dos capas superpuestas de cordón de neumático sobre toda la anchura del cuerpo de muestra y un recubrimiento de material de la matriz bilateral de 0,4 mm de espesor, en diferentes tipos de tratamiento que mejoran la adhesión. Los precursores de Sol-Gel empleados se mencionan, respectivamente, en el ejemplo.

Las fuerzas adhesivas se determinaron según ISO 36:2011 (E), siendo realizados ensayos adhesivos con los cordones tratados de forma diferente, los llama dos ensayos de pelado, con evaluación según DIN ISO 6133 sin envejecimiento.

En los cuerpos de muestra se emplearon como cordón Polyester PET 1440x1x2 370 tpm (vueltas por metro) del fabricante Performance Fibers. Las muestras B y D se secaron en un secador de laboratorio habitual a 120ºC durante 3 min. Para la fabricación de las muestras C y E se utilizó una instalación de plasma a baja presión. Como gas de proceso se seleccionó aire, la duración de residencia fue 15 segundos. La potencia empleada se indica a continuación.

Muestra A: cordón no tratado de poliéster: 106 N

Muestra B: cordón de poliéster A, tratado, respectivamente, con 2% de mercaptopropiltrimetoxisilano y aminosilano, secado y condensación en el horno de secado: 107 N

Muestra C: como B, pero tratamiento de plasma según la invención, 160 W: 148 N

Muestra D: cordón de poliéster A, tratado con solución de aminosilano al 7% y 3 % de látex, secado y condensación en el armario de secado: 163 N

Muestra E: como D, pero tratamiento de plasma según la invención, 200 W: 196 N.

Muestra F: cordón de poliéster A, recubierto con RFL-Dip según procedimiento estándar: estándar de procedimiento: 185 N. Descrito, por ejemplo, en R.B. Durairaj, Resorcinol, Chemistry, Technology and Applications; Springer Verlag 2005. En el Capítulo sobre adhesión de poliéster (6.3 siguiente).

Se muestra en la comparación que el procedimiento según la invención no sólo mejora la adhesión de la matriz de caucho frente a cordones no tratados, sino también en el caso de aplicación de los mismos materiales de recubrimiento de Sol-Gel frente a un secado al horno utilizado alternativamente.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para mejorar la adhesión entre un elemento de refuerzo textil, especialmente un elemento de refuerzo que comprende fibras textiles o filamentos textiles y un material elastómero de la matriz, especialmente un caucho, caracterizado por que

a. el elemento de refuerzo se provee con un recubrimiento de Sol-Gel y
b. el elemento de refuerzo recubierto con Sol-Gel se expone a la actuación de un plasma a baja presión.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el recubrimiento conduce a una capa de sustancia sólida sobre el elemento de refuerzo de 0,02 a 5 por ciento en peso, más preferido de 1 a 2,5 por ciento en peso, especialmente con respecto al peso del elemento de refuerzo no recubierto.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elemento de refuerzo es un elemento de fibra textil, especialmente cordón o elemento tejido, en el que las fibras del elemento de fibras están seleccionadas de fibras de carbono o al menos de uno de los polímeros,. Poliamida, poliamida aromática, poliéster, poliéster aromático, alcohol de polivinilo, polieteretercetona, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno o algodón, celulosa y/o cordón híbrido.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recubrimiento del elemento de refuerzo se realiza con un Sol-Gel o simultáneamente con la actuación del plasma, especialmente los materiales de Sol-Gel se aplican a través de pulverización en el plasma o una zona del plasma sobre el elemento de refuerzo.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes de la aplicación de los materiales de Sol-Gel se expone el elemento de refuerzo a recubrir a la actuación de un plasma, especialmente se realiza aquí un tratamiento previo para la finalidad de la limpieza.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que a través de la actuación del plasma se inicia al menos la polimerización y/o condensación del Sol-Gel después de su aplicación sobre el elemento de refuerzo, especialmente se realiza la polimerización y/o condensación del So-Gel totalmente bajo la actuación del plasma.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura del plasma se selecciona por encima de la temperatura de transición vítrea del material del elemento de refuerzo a recubrir, por ejemplo en un intervalo de 100 grados Celsius a 150 grados Celsius, especialmente para tereftalato de polietileno.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plasma se divide en una o varias zonas de plasma diferentes, especialmente por que el plasma se divide en las diferentes zonas a través de parámetros físicos y/o químicos.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la actuación del plasma sobre el elemento de refuerzo recubierto con Sol-Gel se selecciona para que se impide la aparición de una película cerámica/vidriosa sobre el elemento de refuerzo, especialmente un tiempo de actuación menor que el tiempo después del cual aparece una capa cerámica/vidriosa.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que para el recubrimiento de Sol-Gel, especialmente para la configuración de una estructura híbrida en el recubrimiento de Sol-Gel, especialmente el recubrimiento de Sol-Gel tratado con plasma, se emplea al menos un precursor o una mezcla de precursores, en el que al menos un precursor o la mezcla comprenden primeros grupos funcionales hidrolizables y condensables, que configuran entre sí y/o con respecto al material elastómero de la matriz una red inorgánica y comprende segundos grupos funcionales, que configuran una red orgánica entre sí y/o con el material elastómero de la matriz.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que en el primer tipo de grupos funcionales del al menos un precursor se trata de varios, especialmente de uno a tres grupos alcoxi, especialmente grupos etoxi y/o grupos metoxi, especialmente el segundo tipo de grupos funcionales comprende grupos vinilo, amino, glicidoxi o mercapto.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se aplica látex, especialmente látex de vinil-piridina sobre el elemento de refuerzo, especialmente como capa individual después del recubrimiento de Sol-Gel o como porción en una mezcla de varios precursores del Sol-Gel.

13.- Utilización de un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores para el tratamiento previo de un elemento de refuerzo textil, especialmente de un cordón textil de neumático, especialmente de un cordón de polímero textil de neumático para un recubrimiento posterior con caucho o mezcla de caucho.