

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 210**

51 Int. Cl.:

H05H 1/24 (2006.01)

C23C 4/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2008 E 08863551 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2223576**

54 Título: **Tratamiento a distancia por plasma no térmico a presión atmosférica de materiales particulados sensibles a la temperatura y aparato correspondiente**

30 Prioridad:

20.12.2007 EP 07024726

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

24.05.2016

73 Titular/es:

**EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE
ZÜRICH (100.0%)
RÄMISTRASSE 101
8092 ZÜRICH, CH**

72 Inventor/es:

**REICHEN, PATRICK;
SONNENFELD, AXEL y
VON ROHR, PHILIPP RUDOLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 571 210 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

Tratamiento a distancia por plasma no térmico a presión atmosférica de materiales particulados sensibles a la temperatura y aparato correspondiente

Descripción de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la modificación de superficie mediante el tratamiento a distancia por plasma de material particulado sensible a la temperatura, a presión atmosférica, utilizando un plasma de descarga no térmico. Así mismo, se refiere a un dispositivo para llevar a cabo dicho procedimiento.

Antecedentes y estado de la técnica

- 10 La mayoría de los procedimientos aplicados por plasma para la modificación de superficie y la deposición de capas se resiente todavía de graves limitaciones, como la necesidad de un entorno de baja presión y la dificultad para aplicar normas de aumento a escala que perturban su completo desarrollo en la industria. Por esta razón, a principios de los 90, los investigadores se decantaron por la restricción de procedimientos aplicados por plasma eligiendo la anticuada descarga silenciosa, en la actualidad designada como descarga de la barrera (BD). Esta
15 descarga no térmica a la presión atmosférica fue por primera vez aplicada por Siemens con su ozonizador en 1857. En los últimos años, este tipo de descarga entre otros ha atraído cada vez más la atención debido a la perspectiva de llevar a cabo procedimientos por plasma generalmente efectuados a baja presión con una velocidad mucho más rápida y sin la necesidad de costosos sistemas de vacío.

- 20 De todos los diferentes tipos de descargas atmosféricas que han sido ampliamente explorados, el plasma no térmico de BD, demostró ser el candidato más prometedor para el tratamiento de materiales sensibles a la temperatura. La propiedad singular de un plasma no térmico es que los principales conductores, esto es conductores neutros, iones y electrones, no están en equilibrio térmico, por tanto solo los electrones ofrecen energías medias de 1 - 10 eV mientras que la temperatura global del gas es próxima a la ambiente (típicamente alrededor de 300 K). No obstante, la energía de los electrones altamente energéticos sigue siendo suficiente para iniciar las reacciones químicas en la
25 fase gaseosa.

Las BDs han sido aplicadas en diversos campos tales como los de purificación de gases de escape, tratamiento de superficies o deposición de películas. Debido a su limitación espacial al rango del milímetro y del submilímetro, resultan ser beneficiosos para el tratamiento de las superficies interiores de los dispositivos microestructurados así como para la tecnología que se avecina de impresión por plasma.

- 30 En el tratamiento de las superficies de plasma, las BDs han sido fundamentalmente aplicadas a sustancias planas de piezas de trabajo macroscópicas. De todas formas, sin embargo, el tratamiento de sólidos particulados, esto es de gránulos y polvos, es probablemente la operación más importante en la producción industrial. Esto es de evidencia máxima en la industria química o farmacéutica en las que típicamente un 80% de los compuestos intermedios y de la mayoría de los agentes finales se presentan en estado sólido. Así mismo, las industrias de
35 tratamiento de polímeros de plásticos se ocupan fundamentalmente de polvos y gránulos desde de decenas de micrómetros hasta varios milímetros. En el pasado, se han propuesto escasos procedimientos para tratar de manera adecuada polvos a la presión atmosférica. Recientemente un dispositivo ha sido divulgado (DE 102004048410) que permite el transporte horizontal de un polvo mediante una placa transportadora vibratoria a través de la zona activa de una descarga de superficie filamentaria a la presión atmosférica, en la que un material parecido al óxido de silicio es depositado sobre las partículas en polvo. También se ha dado a conocer una disposición vertical de BD de intersticios estrechos para el tratamiento *in situ* de partículas poliméricas lo que significa que las partículas están en
40 contacto directo con la descarga eléctrica. En ambos casos, los patrones de descarga filamentaria son presumiblemente responsables de una modificación de la superficie no homogénea. Dicha formación espacial dispersa es el modo de descarga habitual de una BD atmosférica. De hecho, consiste en una multitud de canales (filamentos) de formación espacial dispersa con típicas duraciones de alrededor de 1 - 100 ns y una extensión radial de aproximadamente 100 μm , dando como resultado la falta de homogeneidad anteriormente mencionada del
45 tratamiento por plasma. La necesidad urgente de evitar el tratamiento no homogéneo ha provocado el planteamiento prometedor aunque complicado de generar las denominadas Descargas Luminosas a la Presión Atmosférica (APGD), el modo homogéneo de la BD. Sin embargo son muy delicadas con respecto a sus dominios de existencia.
50 Hasta ahora, las APGDs resultaron quedar restringidas al nitrógeno puro de los gases nobles, por ejemplo Helio.

- Dado que la mayoría de los plasmas atmosféricos desequilibrados, y esencialmente las BDs, están construidas con geometrías estrechas, el tratamiento *in situ* de sólidos particulados está condicionado por algunos inconvenientes importantes, como por ejemplo el escaso y antieconómico rendimiento total, los atascos debidos a la aglomeración de partículas provocadas, por ejemplo, por puntos de recalentamiento térmicos o cargas de partículas del plasma, y
55 el calentamiento de los sustratos a través del bombardeo iónico en la fase de plasma (problema importante para los materiales sensibles a la temperatura).

Un procedimiento conocido para llevar a cabo un procedimiento a distancia por plasma para el tratamiento de materias particuladas se divulga en el documento WO-A1-2007/036060.

Divulgación de la invención

El objetivo de la presente invención es solventar los inconvenientes de la técnica anterior y proporcionar un procedimiento económico, a distancia por plasma para la modificación de la superficie de partículas alrededor de la presión atmosférica para diferentes sólidos a granel particulados de materiales sensibles a la temperatura.

5 En el pasado, se han propuesto escasos procedimientos para tratar adecuadamente polvos a la presión atmosférica. No obstante, algunos problemas importantes, como por ejemplo las interacciones partícula - plasma que provocan deposiciones indeseadas de partículas y el tratamiento no homogéneo de las superficies en las descargas filamentosas todavía no han sido resueltos. Así mismo, el transporte de los polvos sin sistemas de dispersión elaborados ponen también en peligro el tratamiento de las partículas homogéneas debido a la formación y
10 aglomeración de conglomerados.

La solución ofrecida en la presente memoria es la separación de la región de descarga, en la que las especies de gas activas son generadas, y la zona de tratamiento de las partículas del sustrato, en la que se producen las reacciones químicas de las especies activas con la superficie de las partículas. Esta técnica a distancia permite una menor dependencia del modo de descarga, esto es, las descargas filamentosas o luminiscentes, solo es importante
15 para el tratamiento de la superficie, la concentración final de los radicales emergentes y su composición química. En consecuencia, el problema clave que debe ser afrontado en la presente memoria es el transporte de las especies gaseosas de los radicales procedentes del plasma hasta la zona de tratamiento dado que la distancia de tratamiento de las especies activas está poderosamente limitada por sus muy cortas duraciones a la presión ambiente. Para superar estas restricciones, se propone un montaje geométrico específico así como la aplicación de velocidades elevadas de los gases con el fin de prolongar la distancia de desplazamiento de estas especies. Limitando el plasma
20 al rango del micrómetro, las condiciones del flujo transónico se pueden alcanzar y al mismo tiempo se reduce al mínimo el consumo de gas del procedimiento.

En base a ello, se presenta un nuevo procedimiento y un concepto de reactor que aplica unas microdescargas por barrera, no térmicas (μ -BD). Para un dispositivo de tratamiento por plasma a escala de laboratorio igualmente para
25 un dispositivo industrial, una multitud de microcanales únicos están circunferencialmente dispuestos alrededor de una zona de reacción (vertical) (en lo sucesivo denominada zona de tratamiento), en las que las partículas del sustrato serían tratadas por las especies activadas que emergieran de una formación circundante de canales μ -BD. Este concepto impide también que las partículas del sustrato queden fijadas a las paredes del reactor.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para el tratamiento por plasma a distancia de superficies de partículas del sustrato a la presión atmosférica de acuerdo con la reivindicación 1. La invención está motivada por la urgencia de solventar los inconvenientes principales del tratamiento de partículas en plasmas a baja presión y el tratamiento de partículas *in situ* a la temperatura atmosférica. En cuanto a lo primero se requiere unas instalaciones de vacío complejas y en la mayor parte de los casos costosas y unos bloqueos de vacío que generalmente impiden el tratamiento continuo. Con independencia de la presión del sistema, el tratamiento por plasma *in situ* provoca las cargas de las partículas y por tanto una interacción no deseable con el campo eléctrico de la descarga, lo que se considera contribuye al procedimiento del atasco del reactor. Así mismo, los modos de
35 descarga filamentosos de los plasmas a la presión atmosférica son infligidos con un tratamiento de superficie no homogéneo. Así mismo, las cortas duraciones de los radicales a presiones elevadas complican una propuesta de tratamiento a distancia por plasma según se utiliza con amplitud en aplicaciones a baja presión. Un aspecto importante de la invención es que reduciendo la dimensión de la disposición de descargas atmosféricas al rango de micrómetro se pueden conseguir elevadas velocidades de los gases hasta condiciones de flujo transónico en la zona de descarga manteniendo al tiempo caudales elevados. La superposición resultante de la velocidad de deriva elevada en el procedimiento del flujo de gas y el desplazamiento de difusión inherente es la prolongación de la distancia de desplazamiento de las especies activadas, convirtiendo así en factible y económicamente rentable un
40 tratamiento a distancia por plasma de las partículas del sustrato. La disposición circunferencial de los canales de microdescarga alrededor de una zona de tratamiento de longitud variable permite un tratamiento a distancia por plasma con independencia del modo de descarga y supone un beneficio adicional desde el enfoque aerodinámico de un flujo de partículas de gas al centro, reduciendo los atascos del reactor. La disposición circular de los canales del flujo (gas del procedimiento) dirigidos hacia el eje geométrico central de la zona de tratamiento conduce a una envuelta o cubrimiento del flujo de gas portador cargado con partículas del sustrato impidiendo el contacto con las paredes de la zona de tratamiento (por ejemplo por medio de una multitud de canales geométricos concéntricos en uno o varios planos enfocando todos al eje geométrico). La zona de tratamiento puede ser una vía lineal vertical que permita un transporte esencialmente basado en la gravedad (asistido, si es necesario, también por un flujo de gas portador adicional) de las partículas del sustrato conducidas por el flujo de gas portador a través de la zona de
45 tratamiento. Así mismo, aprovechando las descargas no térmicas, no hay restricción respecto de las propiedades del material de los sólidos particulados que están siendo tratados de acuerdo con el concepto de la invención esbozado - especialmente no con respecto al tratamiento de los materiales sensibles a la temperatura como a menudo se encuentra en las industrias poliméricas o farmacéuticas. En conclusión, el tratamiento por plasma a la presión atmosférica próxima a la temperatura del gas ambiente así como el tratamiento continuo constituye una especialidad de la invención divulgada en la presente memoria.
50
55
60

A continuación se introducen diferentes términos generales para definir su significado en relación con todas las descripciones desarrolladas a lo largo del presente documento.

- 5 Tratamiento: considera los tres siguientes procedimientos químicos por plasma sin modificar las propiedades a granel del material del sustrato a) la modificación de las superficies particuladas con especies excitadas; b) la deposición química de plasma de películas por adición de un monómero; c) la precipitación de nanopartículas en la fase gaseosa para su fijación simultánea a las superficies del sustrato.
- 10 Posluminiscencia: corriente abajo de la región de plasma en la que los campos electromagnéticos externos que sostenían el plasma están ausentes o son insuficientes para mantener la descarga. La posluminiscencia comienza cuando los procedimientos de recombinación sobrepasan la generación de elementos libres. A continuación, la región se caracteriza fundamentalmente por la presencia de especies activas restantes que se descomponen por reacciones químicas (por ejemplo, con superficies u otras moléculas).
- 15 Gas portador: se utiliza para afrontar un flujo de gas, que se utiliza para dispersar las partículas del sustrato y para transportarlas a través de la zona de tratamiento. El gas portador no está así en contacto directo con el plasma de la descarga eléctrica. Sin embargo, sus componentes pueden estar implicados en procedimientos físicos así como químicos iniciados por las especies activas generadas en la descarga. De manera opcional, un monómero (en un compuesto químico para iniciar reacciones homogéneas así como heterogéneas hacia la formación de sólidos) puede ser añadido dependiendo del tratamiento de superficie deseado.
- 20 Gas del procedimiento: al contrario que el gas portador, el gas del procedimiento es al principio parcialmente ionizado dentro de una descarga no térmica a la presión atmosférica antes de su expansión hacia el interior de la zona de tratamiento. En consecuencia, al abandonar la zona de descarga activa, debido a los procedimientos de reacción directos así como secundarios es una especie enriquecida químicamente excitada así como físicamente excitada, por ejemplo radicales y moléculas metaestables y / o átomos y metaestables. El gas portador y el gas del procedimiento pueden o bien descender de la misma mezcla de gas o diferir cuantitativamente así como cualitativamente en cuanto a su composición. De modo opcional, un monómero (véase *supra*) podría ser añadido al flujo de gas del procedimiento.
- 25 Zona de tratamiento: el volumen confinado dentro del espacio en el que el gas portador y el gas del procedimiento se mezclan y se produce dicho tratamiento.
- 30 Zona de plasma: el volumen confinado dentro del espacio, en el que el plasma es generado mediante la aplicación, de modo preferente, de un campo eléctrico homogéneo de alta densidad para activar las reacciones químicas del plasma y en el que el gas del procedimiento pasa a través.
- 35 Partículas del sustrato: son partículas sólidas de cualquier material, las cuales son tratadas con el actual procedimiento. No están sometidas a ninguna limitación en términos de, por ejemplo, distribución por tamaño de las partículas, forma, propiedades físicas (por ejemplo conductoras o no conductoras). Su tamaño (típicamente el diámetro promedio o el diámetro medido) oscila, de modo preferente, entre 0,1 μm y 10 μm , sin embargo, los tamaños de las partículas son, de modo preferente, inferiores a 1 mm de diámetro. También pueden ser tratadas nanopartículas.
- 40 Hablando en términos generales, la invención se refiere por tanto a un procedimiento a distancia por plasma para el tratamiento de materiales particulados y a un aparato correspondiente, que comprende:
- 45 a) La mezcla de un gas del procedimiento y de un gas portador dentro de la zona de tratamiento, mientras el flujo del gas del procedimiento es enriquecido por especies de gas excitadas y el gas portador es cargado con partículas del sustrato.
- 50 b) La aplicación de una descarga de gas eléctrica para la creación de un plasma no térmico a la temperatura atmosférica o cerca de la misma, utilizándose los electrones para generar especies activas (por ejemplo, iones, neutros excitados) en el gas del procedimiento.
- c) La superposición de altas velocidades (deriva) sobre el flujo del gas de procedimiento con el fin de prolongar la distancia de desplazamiento de las especies excitadas y, de esta manera, ampliar la región de postionización de dicho plasma atmosférico.
- 55 d) Que la zona / fase del tratamiento de las partículas del sustrato esté espacial y temporalmente separada de la producción de dichas especies excitadas (tratamiento a distancia).

e) El procedimiento de una reacción homogénea, química de las especies excitadas sobre la superficie de las partículas del sustrato dispuesto dentro de la zona de tratamiento.

En otras palabras, se propone un procedimiento a distancia por plasma para el tratamiento de materiales particulados que comprende al menos las siguientes etapas:

5 la mezcla de un flujo del gas del procedimiento y de un flujo de gas portador dentro de una zona de tratamiento, en el que, el flujo de gas del procedimiento que entra en la zona de tratamiento es enriquecido por especies de gas excitadas y en el que el flujo de gas portador que entra en la zona de tratamiento está cargado con partículas del sustrato. Un campo eléctrico es aplicado al flujo de gas del procedimiento antes de su entrada en la zona de tratamiento para la creación de un plasma no térmico a la presión atmosférica o
 10 cerca de la misma. La descarga es utilizada para generar especies activas (por ejemplo iones, neutros excitados) dentro del flujo de gas del procedimiento y altas velocidades (derivadas) se superponen sobre el flujo del gas del procedimiento con el fin de prolongar la distancia de desplazamiento de las especies excitadas y, de esta manera, prolongar la región de posluminiscencia de dicho plasma atmosférico, esencialmente para permitir el mayor número de especies excitadas posible conducidas dentro del flujo del gas del procedimiento
 15 hasta la zona de tratamiento y, por tanto, hasta las partículas del sustrato.

La zona de tratamiento (fase) de las partículas del sustrato está, de modo preferente, separada espacial y temporalmente de la producción de dichas especies excitadas, esto es, la zona de tratamiento y / o la fase de tratamiento está situada en la posluminiscencia del plasma no térmico o, corriente abajo de esta región en la que puede tener lugar una reacción química homogénea de las especies excitadas y / o de las especies reactiva generadas por las especies excitadas en la zona de tratamiento sobre la superficie de las partículas del sustrato.
 20

Típicamente, las partículas del sustrato permanecen en la zona de tratamiento para que la escala temporal requerida sea modificada por las especies activadas. Para procedimientos en las que están implicadas reacciones de superficies lentas, se puede conseguir un tiempo de permanencia prolongado en los reactores de tambor o en los tambores de lecho fluidizado. En general, las partículas del sustrato pueden ser alimentadas a la zona de
 25 tratamiento por tandas o de manera continua (reactores de flujo descendente). También es posible conducir las partículas del sustrato periódicamente a través de la zona de tratamiento (por ejemplo haciendo circular el reactor de lecho fluidizado).

De acuerdo con la forma de realización preferente, que se asemeja a un diseño de reactor de flujo descendente, las especies, que son producidas dentro de la zona de plasma, son transportadas por el flujo del gas del procedimiento a una velocidad media que oscila entre 1 y 300 m/s dentro de la zona de plasma y / o desde la zona de plasma hasta la zona de tratamiento. De modo preferente, la velocidad media del flujo del gas del procedimiento en estas regiones oscila entre 5 y 200 ms y, de modo más preferente entre 20 y 100 m/s. Las velocidades del gas ofrecidas anteriormente típicamente se producen hacia el final de la zona de plasma activa, en particular, al final de los canales de gas del procedimiento, que también se corresponde con el punto de entrada al interior de la zona de
 30 tratamiento. La distribución y la aceleración de la velocidad espacial del gas del procedimiento a lo largo del eje geométrico del canal, que contiene la zona de plasma, depende en gran medida de su geometría y de las condiciones del flujo del sistema total. En este último caso, la diferencia de presión relativa sobre la zona del plasma es una característica importante para el refuerzo de las velocidades referidas. Típicamente, esta diferencia de presión es mayor de 1 kPa, de modo preferente, superior a 3 kPa, y para conseguir velocidades verdaderamente altas; son posibles diferencias de presión de más de 50 kPa. El límite de la presión superior se proporciona esencialmente alcanzando las condiciones críticas en el canal.
 35
 40

De acuerdo con una forma de realización preferente adicional, la velocidad del gas se consigue restringiendo la zona de plasma al rango del milímetro, de modo preferente del micrómetro, en la que, de modo preferente, la zona de plasma está confinada a al menos una ranura o canal con una altura que alcanza los 100 μm - 1 mm, la cual se mide en la dirección perpendicular a los planos de los electrodos y se corresponde con la dimensión característica del plasma y / o con al menos un canal con dichas altura y anchura medidas en una dirección esencialmente paralela al plano de los electrodos del dispositivo de plasma) en un rango que oscila entre 100 μm - 10 mm , de modo preferente de 0,5 mm a 5 mm.
 45

De modo preferente, el plasma no térmico es generado por una descarga por barrera, una descarga corona y / o una descarga de microhuecos.
 50

La señal de tensión para la generación de plasma es o bien de corriente continua (cc) o de corriente alterna (ca). En este último caso, la frecuencia puede variar de la baja frecuencia a la radiofrecuencia, de modo preferente dentro del rango de 500 Hz - 20 MHz, de modo más preferente dentro del rango de 1 kHz - 20 kHz. Cuanto más alta sea la frecuencia de excitación, más alto será el acoplamiento de potencia dentro del volumen de descarga, esto es dentro del flujo del gas del procedimiento. Sin embargo, el dispositivo podría necesitar un enfriamiento interno a frecuencias por encima de 20 kHz. El consumo de potencia por canal a una frecuencia de 1 kHz oscila típicamente entre 0,1 y 0,8 W pero depende en gran medida de la dimensión del canal, de la frecuencia y del voltaje aplicado.
 55

5 Por lo que respecta a la tensión aplicada para la generación del plasma, la sobre tensión U_e , que es la diferencia entre la tensión aplicada U_{app} y la tensión mínima requerido para inflamar un plasma (a menudo también designado como tensión de ignición del plasma U_b), se escoge para que sea el más alto posible. El límite superior viene dado por la resistencia eléctrica del dispositivo y / o cuando se producen problemas de arqueamiento. Típicamente, se escoge una sobre tensión que oscile entre 0,2 y 20 kV, de modo preferente entre 1 y 10 kV.

De acuerdo con otra forma de realización preferente, la presión operativa media dentro de la zona de plasma oscila entre 50 kPa y 5 MPa. La presión operativa media dentro de la zona de tratamiento oscila, de modo preferente, entre 10 kPa y 1 MPa, de modo más preferente alrededor de la presión atmosférica.

10 De acuerdo con la invención, el flujo de gas portador cargado con partículas del sustrato es guiado a lo largo de un eje geométrico preferentemente vertical a través de la zona de tratamiento. Por un lado, el flujo del gas del procedimiento enriquecido por especies excitadas es guiado por la zona de tratamiento a partir de una dirección esencialmente perpendicular a dicho eje geométrico de manera convergente, en el que, de modo preferente, el flujo de gas total es dividido en una multitud de flujos de gas del procedimiento más pequeños y, a continuación, introducido en la zona de tratamiento. Esto significa que en un plano perpendicular a dicho eje geométrico, un gran número de canales están dispuestos en dirección radial pero también axial que define una trayectoria del flujo de los flujos del gas de procedimiento y la dirección de estos chorros de gas dentro de la zona de tratamiento. También es posible una introducción cónica oblicua del flujo del gas del procedimiento ligeramente desde arriba, por ejemplo en un ángulo de 30 - 90° con respecto al eje geométrico de la zona de tratamiento. Por tanto, cuando el gas portador se está desplazando a través de la zona de tratamiento, varios flujos del procedimiento circundantes inciden sobre él.

20 De modo preferente, el flujo del gas del procedimiento es guiado de una manera esencialmente circunferencial y circularmente simétrica en al menos un plano perpendicular a dicho eje geométrico hasta la zona de tratamiento. Una multitud de dichos flujos del gas del procedimiento esencialmente circunferenciales pueden ser introducidos en la zona de tratamiento en varios planos o capas separadas entre sí a lo largo de dicho eje geométrico.

25 El gas del procedimiento es guiado hasta la zona de tratamiento a través de al menos un canal, de modo preferente a través de una multitud de canales dispuestos simétricamente localizados en un plano perpendicular con dicho eje geométrico, en el que, de modo preferente, una multitud de dichas disposiciones planares de canales está dispuesta en diversos planos separados entre sí a lo largo de dicho eje geométrico.

30 La presente invención se refiere además a un dispositivo de dirección de procedimientos como los ofrecidos anteriormente, que comprende al menos un electrodo de alta tensión y al menos un contraelectrodo paralelo, de preferencia esencialmente planar para la generación de un plasma no térmico a la presión atmosférica dentro del espacio abierto entre los dos electrodos, y que comprende al menos una zona de tratamiento esencialmente en forma de canal a lo largo de un eje geométrico, en el que dicho eje geométrico es esencialmente perpendicular a los planos de los dos electrodos, en el que el flujo de gas portador cargado con partículas del sustrato es guiado a través de los dos electrodos antes de entrar en la zona de tratamiento.

35 De modo preferente, dicho dispositivo comprende unos pares de electrodos y contraelectrodos de alta tensión alternantes que forman un apilamiento en la dirección de dicho eje geométrico de tratamiento. En el espacio existente entre los electrodos, el flujo de gas del procedimiento discurre, de modo preferente, dentro de cada plano, en una multitud de canales convergentes, dispuestos de forma simétrica incorporados dentro de un material dieléctrico, de modo preferente, en al menos dos canales, de modo más preferente en al menos cuatro canales, de modo aún más preferente en al menos ocho canales por plano, mientras que la longitud de canal en la dirección de dicho eje geométrico de los canales, esto es, la longitud de la trayectoria de flujo del gas del procedimiento oscila entre 0,1 y 300 mm, de modo preferente de 1 a 100 mm, de modo más preferente de 5 a 50 mm.

45 La zona de tratamiento puede estar dispuesta como un agujero simple o un espacio libre de cualquier forma a través de o entre los electrodos, en la que el eje geométrico central de dicho agujero o espacio libre, esto es, de la zona de tratamiento, coincide con el eje geométrico definido por el agujero / espacio libre dentro / entre la multitud de electrodos. El agujero pasante o el espacio libre alineado (zona de tratamiento) está, de modo preferente, dispuesto verticalmente para aprovechar la fuerza gravitatoria del transporte de partículas.

50 Un material dieléctrico es introducido al menos con una sola capa entre los electrodos que definen la vía de flujo del gas del procedimiento, mientras que el material dieléctrico, de modo preferente, es un material polimérico, una resina epoxi, un material de vidrio o cerámico, mientras puede ser utilizado como capa dieléctrica solo y / o como vaciado aislante de las unidades de plasma.

55 El flujo del gas del procedimiento puede ser guiado a través de los canales insertados entre dichos electrodos, cuyas secciones transversales pueden presentar una forma redonda, rectangular o cuadrada en un plano perpendicular a la dirección del flujo, en el que, de modo preferente, la altura de los canales de descarga oscila entre 10 μ m y 10 mm y / o en el que, de modo preferente, la anchura de los canales de descarga oscila entre 1 μ m hasta esencialmente la total extensión de la superficie que cierra la zona de tratamiento.

Se dispone un apilamiento de al menos uno de dos electrodos alternante esencialmente circulares (de modo preferente terminado en ambos extremos por un electrodo que define el potencial de tensión más bajo), en el que

dentro del espacio entre los electrodos de aquél el flujo de gas del procedimiento (el número de espacios intermedios se corresponde con el número de placas menos uno) está dirigido hacia una zona de tratamiento central, que está dispuesta como un agujero o espacio libre central a través de o entre los electrodos con su eje geométrico perpendicular al plano del electrodo, y en el que se dispone una multitud de conductos anulares, circunferenciales a través de los cuales los flujos del gas del procedimiento son introducidos en la dirección radial desde el espacio existente entre dichos electrodos.

Hablando en términos generales, el gas del procedimiento o el gas portador puede ser alimentado en diferentes posiciones hasta la zona de tratamiento.

El gas del procedimiento y / o el flujo del gas portador puede así mismo ser cargado / enriquecido por al menos un líquido evaporable o un monómero gaseoso para iniciar las reacciones químicas dirigidas a la formación de materiales sólidos en la fase de gas o en las superficies de las partículas del sustrato.

Un monómero puede, así mismo, ser también introducido directa o indirectamente por un tercer flujo de gas dentro de la zona de tratamiento

Una multitud de microcanales puede estar dispuesta al azar alrededor de la zona de tratamiento, de modo preferente, dispuestos de manera equidistante.

Típicamente, la zona de tratamiento es cilíndrica y presenta un diámetro característico / hidráulico que oscila entre 2 y 100 mm, de modo preferente entre 5 y 20 mm.

La zona de tratamiento puede, así mismo, estar diseñada de forma modular con el fin de extender la longitud de la zona de tratamiento e incrementar el tiempo de permanencia medio de las partículas del sustrato. La composición del gas del procedimiento de cada módulo puede, de modo preferente, ser modificada con independencia respecto de otros módulos.

El procedimiento según se ha definido en las líneas anteriores así como un dispositivo según se ha definido en las mismas líneas, pueden ser utilizados, por ejemplo, para incrementar la humectabilidad y / o la energía de superficie de dichos materiales particulados, o cualquier tipo de funcionalización de la superficie con materiales orgánicos o inorgánicos. Formas de realización preferentes adicionales de la presente invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

Una de las ideas fundamentales de la invención es, por tanto, modificar las partículas del sustrato en la posluminiscencia a distancia de un plasma atmosférico por medio de especies altamente reactivas y con independencia del modo de descarga del plasma. El problema es que estas especies activadas son generadas localmente, por ejemplo en el caso de descargas filamentosas, en volúmenes estrechamente confinados con unas dimensiones típicas que oscilan entre 10 y 100 μm . Debido a las cortas duraciones de los radicales a la presión atmosférica (típicamente de 1 a 30 ms, véase por ejemplo, B. Eliasson y U. Kogelschatz (1991). "Tratamiento químico de plasma de volumen fuera del estado de equilibrio" Transacciones sobre la Ciencia del Plasma, IEEE, 19(6), 1063 - 77), la distribución espacial de estas especies excitadas está limitada a su longitud de difusión, esto es, típicamente a la zona de plasma activa. En este sentido, la solución inventiva, la cual permite un tratamiento a distancia de partículas del sustrato a la presión atmosférica, consiste en superponer velocidades muy altas sobre el gas del procedimiento (deriva) con el fin de extender la distancia de desplazamiento de las especie reactivas y, de esta manera, la región de posluminiscencia del plasma. Este enfoque permite separar espacialmente la región del plasma de la zona de tratamiento del sustrato a la presión atmosférica evitando con ello los inconvenientes relacionados con las interacciones directas de plasma - partículas desfavorables descritas anteriormente. En la zona de tratamiento, el gas reactivo del procedimiento se mezcla con el gas portador, el cual es uniformemente cargado con partículas del sustrato completamente dispersas. En este punto, las especies excitadas conducidas por el gas del procedimiento interactúan con las superficies de los sólidos particulados para, por ejemplo, formar grupos funcionales en las superficies. A pesar de las cortas duraciones de las especies activadas a la presión atmosférica en comparación con las de a baja presión, las distancias de desplazamiento de unos pocos milímetros a centímetros se puede conseguir en flujos de gran velocidad haciendo posible los dispositivos de tratamiento de partículas con dimensiones suficientemente considerables para modificar desde el punto de vista económico las superficies de las partículas. Así mismo, limitando la dimensión característica del volumen de descarga al rango de submilímetro, el consumo del gas del procedimiento se mantiene moderado al tiempo que sigue alcanzando velocidades de salida del orden de Mach 0,8 - 1. Al mismo tiempo, la tensión de encendido requerida así como la tensión de combustión del plasma se reduce de manera considerable, reduciendo con ello las demandas del equipamiento de alta tensión.

La realización técnica de la presente invención depende en gran medida de las propiedades aspiradas de las partículas tratadas del sustrato. Una forma de realización ventajosa es la disposición circular de los diversos canales de plasma a escala microscópica situadas alrededor de la zona de tratamiento. La longitud de la zona de tratamiento de las partículas se determina por tanto o bien mediante la duración eficaz de los radicales o por el número de formaciones de canales de plasma a escala microscópica consecutivamente situados en la dirección axial. El tiempo de permanencia medio de las partículas puede ser principalmente controlado por el flujo de gas total (esto es comprendiendo el gas del procedimiento y el flujo de gas portador) o el número de tránsitos a través de la zona de

tratamiento. Este último depende en gran medida del concepto de reactor elegido. El más eficiente es aquél en el que las partículas del sustrato pasan por la zona de tratamiento solo una vez lo que se traduce en tiempos de exposición muy cortos respecto de las especies excitadas. Esto se realiza de modo favorable en los llamados reactores de flujo o circulación descendente del plasma (PDR, aquí debe hacerse referencia al trabajo de C., Arpagaus, A., Sonnenfeld, y P.R. von Rohr (2005). "Un reactor de circulación descendente para la modificación de superficie de plasma de tiempo corto de polvos de polímero". *Chemical Engineering & Technology*, 28(1), 87 - 94). Por otro lado, también se requeriría que las partículas fueran transportadas varias veces a través de la misma zona de tratamiento. En ese caso, la zona de tratamiento se sitúa de forma óptima en el tubo elevador del reactor de circulación del hecho fluidizado (aquí debe hacerse referencia al trabajo de M., Karches, y P.R. von Rohr (2001). "Características del plasma por microondas de un plasma de un reactor de circulación de plasma de lecho fluidizado para el revestimiento de polvos". *Surface and Coatings Technology*, 142 - 144, 28 - 33). Los reactores de tambor o reactores de lecho fluidizado (véase S.H., Park, y S.D., Kim (1998). "Tratamiento de superficie de plasma de oxígeno de polvo de polímero en un reactor de lecho fluidizado". *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 133 (1 - 2), 33 - 39) son ventajosamente utilizados con partículas de sustrato que tienen que permanecer en la zona de tratamiento durante un periodo de tiempo más largo (por ejemplo minutos, horas).

La forma de realización ventajosa de la disposición axial de una multitud de formaciones de canales de plasma a escala microscópica a lo largo de la zona de tratamiento también se traduce en un flujo de gas continuo del procedimiento desde las aberturas de los microcanales en la pared del reactor hasta el centro de la zona de tratamiento. Las velocidades elevadas del gas del procedimiento en las aberturas provocan una transferencia de momento incrementada alejada de las paredes del reactor. Este concepto se ha ya aplicado en reactores de paredes transpiradoras para impedir el atascamiento debido a la fijación de las partículas. El mismo principio se aplica en la forma de realización ventajosa para enfocar aerodinámicamente el gas portador hacia el centro del reactor y de esta manera reducir las interacciones de las partículas dentro de las paredes laterales de la zona de tratamiento.

El procedimiento de la presente invención combina las siguientes (tecnológicas) ventajas:

- 25 - La energía de superficie de los polvos finos (por ejemplo polímeros) se puede incrementar eficazmente en un procedimiento de presión atmosférica continua, evitando así instalaciones de vacío costosas. Así mismo, el flujo del gas del procedimiento y, hasta cierto punto, el flujo de la masa no están sometidos a restricciones como en el caso de los procedimientos de baja presión.
- 30 - Las partículas completamente dispersas en un entorno reactivo pueden ser homogéneamente tratadas, con independencia del modo de descarga del plasma (filamentario u homogéneo) aplicado para la generación de especies activas.
- 35 - Pueden evitarse los inconvenientes derivados de la interacción entre las partículas del plasma y del sustrato mediante la separación del plasma y de la zona de tratamiento. Estas incluyen la protección de la superficie de las partículas respecto del bombardeo iónico directo, esto es, el calentamiento de la superficie, la carga adicional excesiva de las partículas, la interacción de las partículas con el campo eléctrico que conduce a la aglomeración potenciada de las partículas y a las inestabilidades del plasma provocadas por las interacciones directas plasma - partícula.
- 40 - La fijación de las partículas dentro de la zona de tratamiento puede reducirse aún más mediante la introducción de un flujo del gas constante del procedimiento desde las paredes aprovechando la principal ventaja de un reactor de paredes transpirantes.
- La temperatura operativa baja (< 56° C) permite la vulcanización de materiales sensibles a la temperatura (por ejemplo polímeros, agentes farmacéuticos).
- 45 - Además, la forma de realización ventajosa de la invención según lo descrito más adelante, puede simplemente aumentar de escala multiplicando el número de unidades a distancia del plasma para incrementar la longitud del reactor y con ello el tiempo de permanencia de las partículas. Modificando la composición del gas portador en diferentes etapas de la zona de tratamiento, se puede controlar la composición química de la superficie modificada.

Breve descripción de los dibujos

50 Para un mejor comprensión de la invención y de su forma de realización primaria, se hace referencia a las figuras que se acompañan, en las que

- Figura 1 ilustra la realización técnica de un posible montaje de un aparato de tratamiento de material particulado según lo analizado en lo sucesivo en la presente memoria.
- Figura 2 Ilustra una unidad de plasma singular incrustada en el módulo de plasma.
- Figura 3 muestra una vista en despiece ordenado de una unidad de plasma singular.

Figura 4 es una vista en sección transversal lateral de la unidad de plasma a través de un canal de descarga de acuerdo con la forma de realización preferente.

Figura 5 es un corte axial a través de un dispositivo que incluye un apilamiento de electrodos.

Descripción detallada de la invención

5 El principio del procedimiento y la posible realización técnica de la invención se realizará a modo de ejemplo sobre la base del diseño de un PDR, en el que se pueden cosechar los beneficios del tratamiento a corto plazo y de la distribución del reducido tiempo de permanencia. Una forma de realización primaria de un aparato para el tratamiento continuo a distancia de partículas de plasma a la presión atmosférica que implica el procedimiento de la invención, se muestra en la Figura 1. La parte principal del montaje es un apilamiento de unidades 1 individuales de plasma montadas dentro de un casco cilíndrico, en lo sucesivo denominado módulo 2 de plasma. En el centro de la disposición vertical, está situada una zona 3 cilíndrica de tratamiento. Su longitud depende del número de unidades de plasma incrustadas. Este número se compone de una multitud de microcanales, dentro de la que se inflama el plasma atmosférico. Una posible forma de realización de una unidad de plasma individual se analizará con detalle más adelante. El flujo de gas del procedimiento es alimentado por un controlador 4 del flujo a partir de, por ejemplo, una botella presurizada sobre el casco exterior del módulo de plasma. Aquí, es uniformemente distribuido sobre todas las unidades de plasma. La presión interior es monitorizada por un indicador 5 de la presión. El casco cilíndrico podría también ser dividido en varios compartimentos, los cuales son alimentados por un controlador del flujo diferente con el fin de modificar la composición del gas a lo largo de la zona interior de tratamiento. La descarga atmosférica dentro del módulo de plasma puede ser energizada por una alimentación 6 comercial de alta tensión.

20 Las partículas del sustrato no tratadas son conducidas por un tornillo 7 medidor desde el recipiente 8 de almacenamiento hasta el tubo 9 del reactor principal. En la parte superior del tubo, las partículas son aceleradas por el flujo del gas portador, el cual es controlado por un segundo controlador 10 del flujo y directamente introducidas desde la parte superior. Mediante el paso de un dispositivo 11 de tobera divergente, las partículas del sustrato son dispersadas de manera homogénea sobre la totalidad de la sección transversal y transportadas a través de la zona de tratamiento del módulo de plasma. A continuación, las partículas modificadas son de nuevo separadas del flujo de gas principal por un ciclón 12 y recubiertas dentro de unos vasos 13 macizos de recogida. De manera opcional, la zona de tratamiento puede ser ligeramente presurizada por encima de la presión atmosférica ajustando la válvula 14 de salida o se puede aplicar un vacío parcial dentro de la zona de tratamiento por una bomba 15 de vacío en grueso.

30 Las unidades de plasma montadas dentro del módulo de plasma son los elementos clave para la generación de especies activas en el flujo de gas del procedimiento. Una forma de realización primaria de una unidad de plasma se muestra en la figura 2. Está montada mediante varios subcomponentes que están todos incrustados en una matriz 16 de resina epoxi para garantizar una gran resistencia eléctrica. En el centro de la unidad de plasma en forma de disco, está situada la zona 3 de tratamiento. Cuatro enchufes eléctricos en total dispuestos circunferencialmente son necesarios para alimentar el electrodo intermedio con alta tensión (dos enchufes 17 de HV) y para conectar los contraelectrodos con el potencial 18 de tierra. Se ajustan entre sí con el fin de crear un apilamiento de varias unidades de plasma según quedan instaladas en el módulo de plasma.

40 La Figura 3 muestra una vista en despiece ordenado de la unidad de plasma con todos los subcomponentes antes de la adición de la resina epoxi. Los componentes están dispuestos en una secuencia típica de un montaje de BD. Las dos capas de aluminio más exteriores están interconectadas por un pasador metálico y representan los contraelectrodos de la disposición 19 de BD (potencial de baja tensión, de modo preferente potencial de tierra). El mismo diseño fue utilizado para el electrodo 20 de alta tensión, el cual es simplemente girado 90° con respecto a los electrodos de tierra. A ambos lados del electrodo de HV, se introduce 21 una capa dieléctrica más gruesa fabricada en metacrilato polimetílico (PMMA), en la que se incorporan una multitud de microcanales. Estos canales están cubiertos por una capa 22 de PMMA más delgada para crear un perfil de barrera dieléctrica simétrica. Todos los espacios interfaciales son a continuación llenados con un vaciado de resina epoxi de gran resistencia dieléctrica. Exponiendo la estructura del material compuesto al vacío, el vaciado es completamente degasificado con el fin de conseguir una resina epoxi de gran calidad sin microburbujas de aire. La vista en sección transversal de la unidad de plasma montada se ilustra en la Figura 4. El gas 23 del procedimiento es introducido desde las aberturas del canal exterior en las circunferencias y, a continuación, expandido dentro de la zona de tratamiento interior dispuesta verticalmente. El flujo 24 de gas portador cargado de partículas fluye perpendicularmente desde la parte superior a la inferior (diseño de flujo descendente).

55 La Figura 5 muestra un corte axial ejemplar a través de un apilamiento completo de unidades de plasma que forman una zona 3 de tratamiento central que está definida por un conducto anular central dispuesto en cada una de las placas que definen los electrodos 19, 20. Alrededor de este apilamiento, se dispone una cámara 26 de flujo toroidal, que sirve para distribuir de manera homogénea el gas 23 del procedimiento hasta todas las entradas de los canales de las diferentes capas dieléctricas. Tanto los electrodos 19 de más arriba como de más abajo presentan un potencial bajo (preferente de tierra) y están directamente conectados a la cámara de flujo toroidal. El flujo 24 del gas portador cargado con las partículas 29 del sustrato es esencialmente arrastrado por las fuerzas gravitacionales y / o dinámicas del fluido a lo largo de los ejes geométricos 30 centrales a través de la zona 3 de tratamiento. El gas 23 del procedimiento pasa por el apilamiento de electrodos a través de los diminutos canales 28 en los que el

plasma es inflamado / quemado. Las especies de plasma activas, son generadas dentro de los canales de plasma y forzadas por la velocidad elevada del gas del gas 23 del procedimiento existente en dichos canales para mezclarse con el flujo del gas portador dentro de la zona 3 de tratamiento donde reaccionan con las partículas 29. Después de abandonar la zona de tratamiento, las partículas modificadas son recogidas por medios convencionales.

5 Parte experimental

El aparato propuesto para el tratamiento de sustratos particulados a la presión atmosférica fue incrustado en un reactor de flujo descendente originalmente diseñado para modificaciones de superficie a baja presión. Para la presente primera parte de la investigación, sin embargo, este montaje se ha ligeramente modificado con el fin de introducir muestras cilíndricas en lugar de materiales particulados, lo que permite un tamizado más rápido de los parámetros. Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando cilindros de metacrilato de polimetilo (PMMA) con un diámetro exterior de $5,2 \pm 0,1$ mm y una longitud total de 40 mm. Son situados concéntricamente dentro de la zona 3 de tratamiento. Un apilamiento de unidades individuales de plasma está montado dentro de un casco cilíndrico, lo que garantiza una resistencia mecánica suficiente para la alimentación del gas presurizado y permite la distribución uniforme del gas procedimiento hasta la entrada de los canales individuales de plasma (véase la Figura 5). En el centro de esta disposición vertical, está situada la zona 3 de tratamiento antes mencionada con un diámetro interior de 10 mm. Su longitud está definida por el número de unidades de plasma incrustadas. Una única unidad de plasma está compuesta por un electrodo 19 de tierra y un electrodo 20 de alta tensión (HV) fabricados en aluminio. Entre ellos, se inserta un disco 21, 22 de vidrio acrílico (PMMA) de dos capas como barrera dieléctrica con un grosor total de 1,5 mm ($\epsilon_r = 2, 3$). En una de estas dos capas 21, se incorpora un total de ocho microcanales 28 mediante micromaquinado convencional. Están dispuestos de manera que cada sección transversal de canal esté apuntando hacia el centro de la zona 3 de tratamiento. La segunda capa 22 es finalmente aglutinada utilizando cloroformo para grabar y recombinar las superficies poliméricas y, por tanto, posibilitar un cierre estanco adecuado del gas. El tamaño resultante de los conductos lineales es de 2 mm x 500 μ m y con una longitud total de 40 mm. La zona de descarga efectiva se expande a lo largo de aproximadamente 35 mm por dentro del microcanal 28. Típicamente, ocho de dichas unidades de plasma se combinan para formar un módulo de descarga (véase la Figura 5). Todos los subcomponentes de estas ocho unidades de plasma están incrustadas en una matriz de resina epoxi, lo que proporciona resistencia eléctrica y mecánica. Finalmente, un módulo de descarga es un bloque de epoxi macizo con una longitud de 22 mm que consta de varios electrodos y un total de 64 canales de plasma.

La señal de alta tensión (HV) sinusoidal a una frecuencia de 1 kHz es alimentada por un generador 6 de forma de onda, amplificada por un amplificador audio vertical y, a continuación, transformada en una tensión máxima de pico a pico de 25 kV_{pp}. Los parámetros eléctricos de la operación, como por ejemplo la corriente de descarga y la transferencia de la carga fueron monitorizados utilizando un osciloscopio digital.

En una primera etapa para evaluar la practicabilidad del diseño del reactor de la invención y su eficiencia en el tratamiento a distancia de las superficies a la presión atmosférica, se analiza aquí un estudio acerca del tiempo de tratamiento, de la influencia de la composición del gas y de la sobre tensión. Esta última se define como la diferencia de tensión entre la tensión de combustión y la tensión aplicada. El nivel de la sobre tensión U_e es proporcional a la carga global transferida en μ -BDs y, por tanto, una indicación para la energía disipada dentro de la descarga. El efecto del desplazamiento por plasma se caracterizó por las mediciones del ángulo de contacto del agua (WCA) dinámico de acuerdo con el procedimiento Wilhelmy. Los ángulos de contacto correspondientes para el agua desionizada se obtuvieron con un tensiómetro Kruss K100. La variación del ángulo de contacto medido de las mismas muestras tratadas bajo las mismas condiciones es de $\pm 1,5^\circ$. Los ángulos de contacto de $79,8 \pm 1,3^\circ$ y $76,9 \pm 1,5^\circ$ han sido medidos para las muestras de PMMA no tratadas y las tratadas en He puro, respectivamente.

El Helio (pureza del He de 99,99999 %, PanGas) fue utilizado como gas del procedimiento con mezclas de O₂, N₂ o CO₂ en el rango de menos de 1 a 30% por Vol. El flujo del volumen total se mantuvo constante a 20 nl/min, lo que se traduce en una velocidad de canal de gas media de 0,6 n/s. El valor corresponde a la velocidad estimada de las especies de gas activadas emergentes a partir de la formación de canales de plasma dentro de la zona de tratamiento. En esta zona, la velocidad del gas aumenta gradualmente a lo largo de su longitud absoluta de 22 mm desde aproximadamente 0,8 m/s a 6,5 m/s. El WCA se determinó siempre como un valor promediado a lo largo de los al menos cinco últimos milímetros de la muestra cilíndrica de PMMA. La presión del reactor dentro de la zona de tratamiento se mantuvo en 90 kPa utilizando una bomba de vacío direccional (Busch, MM 1142 BV). En consecuencia, la presión a la entrada de los canales de descarga varió entre 93 y 96 kPa dependiendo de la composición del gas aplicada. El efecto de la variación de la presión así como la influencia de la composición del gas sobre la tensión de combustión se tomó en consideración utilizando una sobre tensión de $U_c = 1$ kV para todas las mediciones.

55 Resultados

En una primera etapa para describir el efecto del tratamiento a distancia del plasma sobre superficies PMMA, se investigó la influencia del tiempo de tratamiento del WCA para tres mezclas de gas diferentes. En todos los casos, la concentración de la mezcla fue del 10% por Vol. y la sobre tensión aplicada fue de $U_c = 1$ kV. Hablando en términos generales, el WCA disminuye exponencialmente con el incremento del tiempo de tratamiento. Con independencia del componente de gas mezclado, el WCA finalmente se aproxima a un nivel de saturación para tiempos de

- tratamiento superiores a 120 s. Los valores más bajos obtenidos difieren dependiendo del tipo de la mezcla de gas considerado, por ejemplo, se podría alcanzar un ángulo de contacto de 59° para el He/CO₂. En comparación con un tratamiento directo con DBD de polipropileno (modo de descarga filamentario y luminiscente), la mejora del WCA revela la misma tendencia y el tratamiento es comparablemente eficiente en términos de la duración del tratamiento en el enfoque del plasma a distancia. La eficiencia del procedimiento puede mejorarse aún más incrementando la sobre tensión U_e hasta 2 kV o por encima de esta, que se acople directamente a una entrada de potencia superior dentro del plasma y, por tanto, hasta un transporte potenciado de cargas en la microdescarga. Como consecuencia de ello, la duración del tratamiento para conseguir el mismo nivel de modificación de la superficie puede reducirse aún más mediante el incremento de la sobre tensión U_e.
- 5
- 10 Se determinó el efecto de la composición del gas y de la concentración de los componentes mezclados sobre el WCA. Para concentraciones superiores a un 25% por Vol., las sobre tensiones requeridas para las mezclas de gas con N₂ y CO₂ sobrepasaron la resistencia eléctrica demostrada del reactor y no fueron, por tanto, medidas. No obstante, los WCAs obtenidos para estos dos componentes de gas ya indican un determinado nivel de saturación por encima de un 10% por Vol., esto es, el WCA no mejorará de modo significativo para concentraciones de gas superiores. Un comportamiento de gas diferente se podría observar respecto de pequeñas cantidades de O₂ mezcladas al He. En este caso, el WCA cae rápidamente hasta un ángulo de contacto mínimo de un 65° para mezclas pequeñas de O₂ de un 0,25% por Vol. (2500 ppm). Incrementando aún más la concentración de O₂, la activación de la superficie empeora y permanece en un nivel elevado alrededor de un 72 ± 1°.
- 15
- 20 La característica de descarga eléctrica monitorizada por el osciloscopio claramente muestra la aparición de BDs filamentosas para mezclas de O₂ y de CO₂. Se observó un único pico de descarga fijo para el He / N₂ indicativo del modo de descarga luminiscente difuso. Un efecto notable sobre el WCA en la superficie polimérica atribuida al modo de descarga, sin embargo, no fue perceptible. En consecuencia, la modificación de la superficie dentro de la zona de tratamiento parece, en efecto, ser independiente del modo de descarga.
- 25 Así mismo, puede ser beneficioso un tamizado adaptado de la composición de gas. Por ejemplo, pequeñas cantidades de O₂ mezcladas a la descarga de He reducen aún más el WCA de manera más acusada que las concentraciones de O₂ superiores a un 5% por Vol.

Lista de números de referencia

- 1 unidades de plasma
- 2 módulo de plasma
- 30 3 zona de tratamiento
- 4 control del flujo
- 5 indicador de presión
- 6 alimentación de alta tensión, generador de 1 kHz de HV
- 7 tornillo de medición
- 35 8 recipiente de almacenamiento
- 9 turbo de reactor
- 10 controlador del flujo
- 11 segundo controlador del flujo
- 12 ciclón
- 40 13 vasos colectores
- 14 válvula de salida
- 15 bomba de vacío
- 16 matriz de resina epoxi
- 17 enchufes de HV
- 45 18 potencial de tierra
- 19 contraelectrodo, potencial de tierra

ES 2 571 210 T3

	20	electrodo de alta tensión
	21	capa dieléctrica
	22	capa de PMMA
	23	flujo del gas del procedimiento
5	24	flujo del gas portador
	25	gas portador
	26	conducto circunferencial
	27	respiradero
	28	canal
10	29	partículas
	30	ejes geométrico de la zona de tratamiento 3

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento de tratamiento a distancia por plasma de materiales particulados, que comprende:

la mezcla de un flujo (23) de gas del procedimiento y de un flujo (24) de gas portador en la zona (3) de tratamiento,

5 en el que, antes de la mezcla, el flujo (23) del gas del procedimiento es enriquecido por especies de gas excitadas y el flujo (24) del gas portador es cargado con las partículas del sustrato;

10 en el que una descarga eléctrica del gas es aplicada al flujo (23) del gas del procedimiento para la creación de un plasma no térmico a la presión atmosférica, o cerca de la misma, cuyos electrones son utilizados para generar especies activas en el flujo (23) del gas del procedimiento, y en el que las altas velocidades son superpuestas al flujo (23) del gas del procedimiento prolongando la distancia de desplazamiento de las especies excitadas y, de esta manera, ampliando la región de posluminiscencia de dicho plasma atmosférico;

15 en el que la zona / fase del tratamiento de las partículas del sustrato dentro de la zona (3) de tratamiento es espacial y temporalmente separada de la producción de dichas especies excitadas, de manera que la zona (3) de tratamiento y / o la fase de tratamiento es situada en la posluminiscencia del plasma no térmico o corriente abajo de esta región; y

en el que tiene lugar una reacción homogénea, química de las especies excitadas sobre la superficie de las partículas del sustrato en dicha zona (3) de tratamiento,

20 **caracterizado porque** en la zona (3) de tratamiento el flujo (24) del gas portador cargado con partículas es guiado a lo largo de un eje geométrico (30), y **porque** el flujo (23) del gas del procedimiento enriquecido con las especies excitadas es guiado hasta la zona (3) de tratamiento desde una dirección esencialmente perpendicular a dicho eje geométrico (30) o en una dirección cónica, de manera convergente

en el que el flujo (23) del gas del procedimiento es guiado a la zona de tratamiento a través de al menos un canal (28) situado en un plano perpendicular a dicho eje geométrico (30).

25 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de sustrato permanecen en la zona de tratamiento, de modo preferente en forma reactor de tambor o de reactor de lecho fluidizado y / o en el que las partículas son alimentadas o bien por lotes o de modo continuo, y / o en el que las partículas del sustrato son periódicamente conducidas a través de la zona de tratamiento.

30 3.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las especies, que son producidas dentro de la zona del plasma, son transportadas por un flujo (23) del gas del procedimiento con una velocidad media que oscila entre 1 y 300 m/s desde la zona de plasma hasta la zona (3) de tratamiento, en el que, de modo preferente, la velocidad media del flujo (23) del gas del procedimiento oscila entre 5 y 200 m/s y, de modo más preferente entre 20 y 100 m/s.

35 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que la velocidad del gas se consigue restringiendo la zona de plasma al rango del milímetro, de modo preferente, del micrómetro, en el que, de modo preferente, la zona de plasma está confinada a al menos una ranura con una altura que oscila entre 100 μm y 5 mm y / o a al menos un canal con dicha altura y una anchura que oscila entre 100 μm y 10 μm , de modo preferente entre 0,5 mm y 5 mm.

40 5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el plasma no térmico es generado por una descarga por barrera, una descarga corona y / o una descarga microagujero.

6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el voltaje para la generación de plasma es o bien de cc o bien de ca, de forma que en el supuesto de la ca la frecuencia puede variar del rango de baja frecuencia a la radiofrecuencia, de modo preferente, entre 500 kHz y 27 MHz, de modo más preferente entre 1 kHz y 20 kHz.

45 7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión operativa media dentro de la zona de plasma oscila entre 50 kPa y 5 MPa y / o en el que la presión operativa media dentro de la zona (3) de tratamiento oscila entre 10 kPa y 1 MPa.

50 8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la zona (3) de tratamiento del flujo (24) de gas portador cargado con partículas, de modo opcional cargado con gases o mezclas de gas adicionales introducidas en etapas diferentes a lo largo de la zona de tratamiento, es guiado a lo largo de un eje geométrico (30) preferentemente vertical, y en el que el flujo (23) del gas del procedimiento enriquecido con especies excitadas es guiado hasta la zona (3) de tratamiento desde una dirección esencialmente perpendicular a dicho eje geométrico (30), o en una dirección cónica de una manera divergente, en el que una multitud de flujos (23) del gas del procedimiento es introducida en la zona (3) de tratamiento a lo largo de dicho eje geométrico (30).

- 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el flujo (23) del gas del procedimiento es guiado hasta la zona (3) de tratamiento de una manera esencialmente circunferencial y circularmente simétrica en al menos un plano perpendicular a dicho eje geométrico (30), en el que, de modo preferente, una multitud de dichos flujos del gas del procedimiento esencialmente circunferenciales es introducida en la zona de tratamiento en varios planos separados entre sí a lo largo de dicho eje geométrico (30), y / o en el que el flujo (23) del gas del procedimiento es guiado hasta la zona de tratamiento a través de una multitud de canales (28) simétricamente dispuestos situados en un plano perpendicular a dicho eje geométrico (30), en el que, de modo preferente, una multitud de dichas disposiciones planares de canales (28) está dispuesta en varios planos separados entre sí a lo largo de dicho eje geométrico (30).
- 10.- Dispositivo para llevar a cabo un procedimiento de tratamiento a distancia por plasma de materiales particulados de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** dicho dispositivo comprende al menos un electrodo (20) de alta tensión y al menos un contraelectrodo (19) paralelo para la generación de un plasma no térmico a la presión atmosférica en el espacio entre dos electrodos (19, 20), que comprende al menos una zona (3) de tratamiento esencialmente en forma de un canal (28) a lo largo de un eje geométrico (30), en el que dicho eje geométrico (30) es esencialmente perpendicular a los planos de los electrodos (19, 20), en el que el flujo (24) del gas portador cargado de partículas es guiado a través de la zona (3) de tratamiento a lo largo de dicho eje geométrico (30), y en el que el flujo (23) del gas del procedimiento es guiado a través del espacio entre los dos electrodos (19, 20) antes de entrar en la zona (3) de tratamiento.
- 11.- Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 10, en el que comprende un apilamiento de electrodos (20) alternantes de alta tensión y unos contraelectrodos (19), y en el que en el espacio entre los electrodos (19, 20) se desplaza el flujo (23) del gas del procedimiento, de modo preferente en cada plano de una multitud de canales (28) convergentes simétricamente dispuestos, de modo preferente en al menos dos canales (28), de modo más preferente en al menos cuatro canales (28), de modo aún más preferente en al menos ocho canales (28) por plano, en el que, de modo más preferente, la altura en la dirección de dicho eje geométrico (30) de la vía del gas del procedimiento oscila entre 100 μm y 1 mm.
- 12.- Dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el que la zona (3) de tratamiento está dispuesta como un solo agujero pasante en los electrodos (19, 20), en el que el eje geométrico (30) central de dicho agujero de la multitud de electrodos (19, 20) define dicho eje geométrico (30) de la zona (3) de tratamiento, en el que de modo preferente, este agujero pasante está dispuesto en vertical.
- 13.- Dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 10 a 12, en el que un material dieléctrico es situado al menos en una capa entre los electrodos (19, 20) que define la vía de flujo del gas (23) del procedimiento, en el que el material dieléctrico, de modo preferente, es un material polimérico, una resina epoxi, un vidrio o cerámico, es utilizado como capas dieléctricas y / o una envuelta aislante de las unidades de plasma.
- 14.- Dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 10 a 13, en el que el flujo (23) del gas del procedimiento es guiado a través de los microcanales (28) entre dichos electrodos (19, 20), y en el que las secciones transversales de los microcanales (28) tienen una forma redonda, rectangular o cuadrada en un plano perpendicular a la dirección del flujo, en el que, de modo preferente, la altura de los canales (28) de descarga oscila entre 10 μm y 10 mm, y / o en el que, de modo preferente, la anchura de los canales (28) de descarga oscila entre 1 μm y esencialmente la total extensión de la superficie que cierra la zona de tratamiento.
- 15.- Dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 10 a 14, en el que se dispone un apilamiento de al menos tres, de modo preferente de al menos cinco, de modo más preferente de al menos nueve electrodos (19, 20) esencialmente circulares alternantes, en el espacio entre el cual se dirige el flujo (23) del gas del procedimiento hacia una zona (3) de tratamiento central prevista como agujero pasante central en todos los electrodos (19, 20) con un eje geométrico (30) perpendicular al plano de los electrodos (19, 20), y en el que está previsto un conducto (26) anular circunferencial por medio del cual el flujo (23) del gas del procedimiento es introducido en una dirección radial dentro de al menos dos planos de los espacios entre los cuales discurre el flujo (23) del gas del procedimiento.

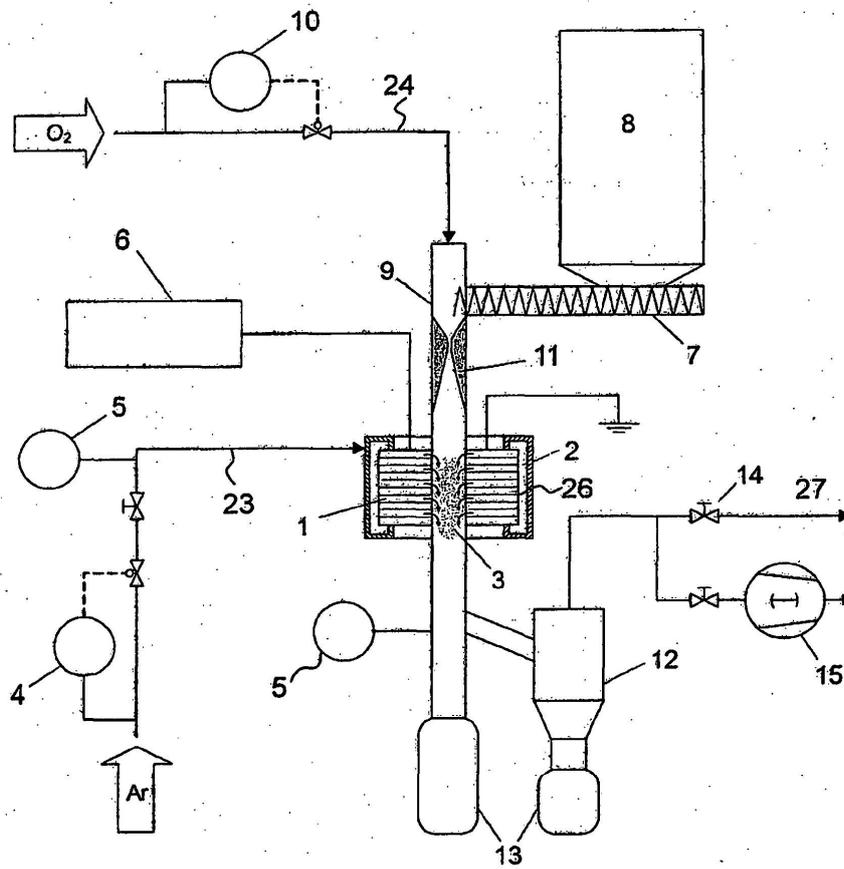


Fig. 1

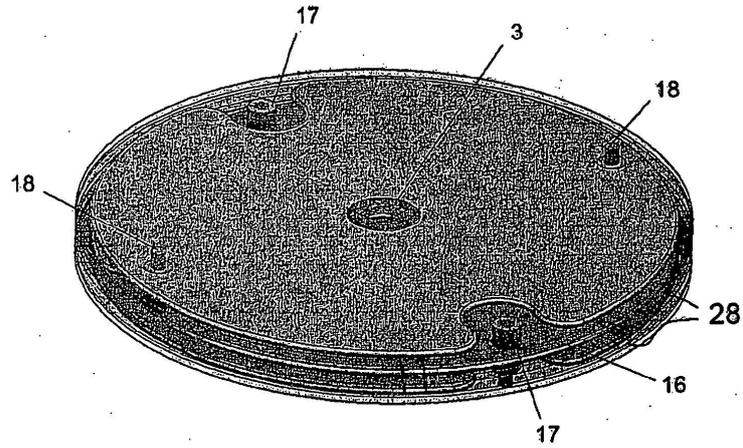


Fig. 2

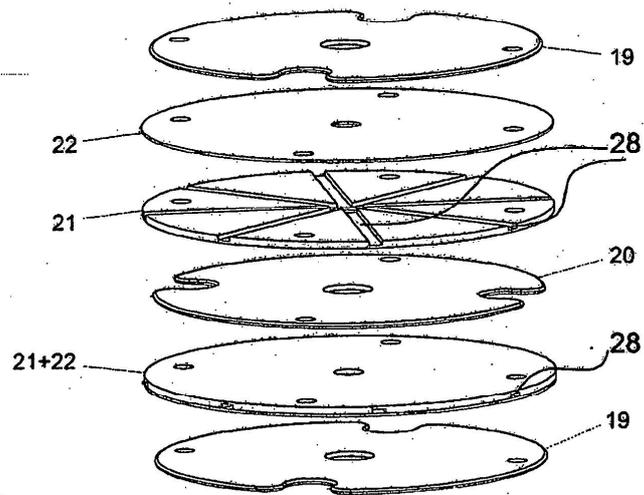


Fig. 3

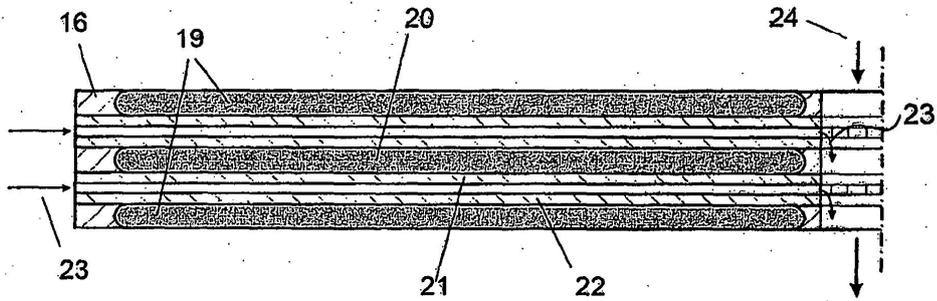


Fig. 4

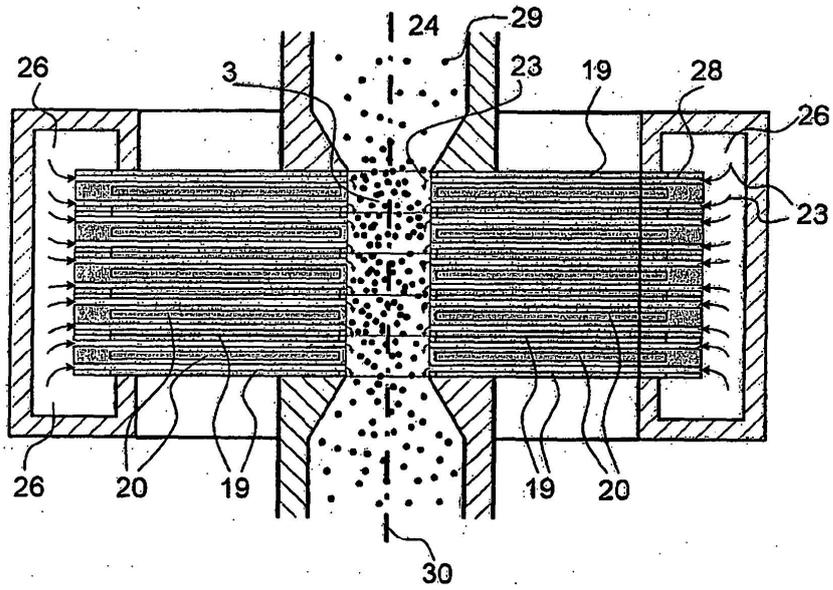


Fig. 5