

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 298**

51 Int. Cl.:

B32B 5/02	(2006.01)
D02G 3/36	(2006.01)
C07K 14/435	(2006.01)
D06M 10/10	(2006.01)
D06M 16/00	(2006.01)
D06M 10/02	(2006.01)
D06M 15/15	(2006.01)
B32B 9/02	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2014 PCT/US2014/060465**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15061079**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2014 E 14855947 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3060389**

54 Título: **Recubrimientos de biomateriales funcionales para textiles y otros sustratos**

30 Prioridad:

21.10.2013 US 201361893619 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2020

73 Titular/es:

**THE NORTH FACE APPAREL CORP. (100.0%)
3411 Silverside Road
Wilmington, DE 19810, US**

72 Inventor/es:

**GLADISH, JUSTIN, LEE y
SMITH, MARY-ELLEN**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 773 298 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

Recubrimientos de biomateriales funcionales para textiles y otros sustratos

5 **Solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica el beneficio de y la prioridad respecto a la solicitud provisional en EE UU con número de serie 61/893.619, presentada el 21 de octubre, 2013.

10 **Antecedentes**

El objeto inventivo se refiere a recubrimientos de biomateriales funcionales para textiles y otros sustratos. En particular se refiere a la aplicación de polipéptidos de seda, especialmente polipéptidos de seda de araña naturales o sintéticos a superficies textiles. El objeto inventivo puede usar plasmas generados en sistemas a presión atmosférica para facilitar la formación de los recubrimientos.

15 Los textiles modernos se diseñan para impartir propiedades seleccionadas a los productos finales. Por ejemplo, para productos de confección las propiedades seleccionadas pueden incluir: impermeabilidad, transpirabilidad, resistencia al viento, retención térmica, elasticidad, durabilidad, teñibilidad, comodidad, resistencia a UV, etc. En el caso de equipo moderno para exterior, hay una demanda para múltiples de tales propiedades en una prenda determinada. Sin embargo, proporcionar una propiedad determinada puede ser al coste de proporcionar otra. Por ejemplo, las prendas impermeables usan materiales que tienden a ser rígidos y no confortables contra a la piel del usuario. Las prendas más transpirables tienden a no ser impermeables. Las prendas más suaves, más cómodas tienden a no ser las más durables. Alcanzar múltiples objetivos es, por tanto, sumamente difícil en una única capa de material textil. Por tanto, las prendas que lo hacen típicamente están hechas en múltiples capas o con múltiples recubrimientos de material depositado sobre una capa textil determinada. El uso de tales múltiples capas crea etapas y costes de fabricación extra e ineficaces, peso y volumen extra, entre otras desventajas.

Además, el documento US2009/286435 A1 (Badyal et al.) divulga el uso de plasma atmosférico para depositar ciertos derivados de aminoácidos sobre sustratos (incluyendo fibras tejidas y no tejidas) para hacer una superficie del sustrato resistente a proteínas.

Además, el documento JP 2004143649 A divulga un método para fabricar textil, en donde dicha proteína se fija al material textil. Según esto, polipéptidos de seda o lana que comprenden sericina y fibroína se fijan a una superficie de un textil para alcanzar nuevas propiedades ventajosas del textil.

Con respecto a lo anterior, hay una necesidad particular para mejorar la experiencia háptica que los usuarios tienen con materiales textiles conocidos o por descubrir. En la industria de la confección, la experiencia sensorial se ha denominado la “mano” de las telas. La mano se puede definir en general como “la calidad de un tejido evaluado por la reacción obtenida del sentido del tacto”. Otras áreas que tienen una necesidad para construcción eficaz y simplificada de productos finales con múltiples propiedades incluyen ropas de cama, textiles de mesa, tapicería, pañería, carpas, toldos, etc.

Según esto, hay una necesidad sustancial para construcciones textiles mejoradas y métodos de fabricación que aborden las necesidades anteriormente mencionadas. Y estas y varias otras necesidades se abordan mediante el objeto inventivo divulgado en el presente documento.

Compendio

50 En general, el objeto inventivo se refiere a métodos de impartir nuevas propiedades a un textil para mejorar las propiedades textiles. En algunos aspectos, el objeto inventivo contempla un método según la reivindicación 1.

El objeto inventivo se dirige a un método para recubrir materiales textiles con polipéptidos que imparten nuevas propiedades al textil al tiempo que no necesariamente niega las propiedades o características existentes del textil. Los recubrimientos aplicados por el método de la invención se pueden basar en polipéptidos de varias sedas naturales o sintéticas (por ejemplo, seda de polilla o araña). Los textiles usados en el método no están limitados a ningún tipo particular. Como se usa en el presente documento, “textil” se usa en el sentido más amplio, es decir, una lámina fina tejida, tricotada, de fieltro u otra tejida o no tejida de material apilable útil como una tela o paño en artículos acabados tal como artículos de confección, calzado, y tapicería y componentes de los mismos. Los textiles pueden consistir en fibras sintéticas, fibras naturales, mezclas, así como materiales de fibras biológicas. Los textiles se pueden usar en cualquier número de aplicaciones, incluyendo vestimenta informal, de negocios o uniformes, mobiliario doméstico, muebles o tapicería de transporte, artículos de hospitalidad, tal como textiles de mesa o servilletas, alfombras, fieltros, muebles de exterior, lonas o protectores solares, y cualquier otro artículo fibroso.

65 En algunas de sus posibles formas de realización, el objeto inventivo se refiere a modificación superficial de textiles tejidos y no tejidos (que también se pueden denominar en el presente documento “piezas de trabajo”) en una operación

de procesamiento de plasma. La clase de operaciones de procesamiento de plasma conocida como procesamiento de "plasma atmosférico" es particularmente adecuada para crear tales modificaciones. Las modificaciones en la naturaleza de aplicar recubrimientos de polipéptidos a superficies textiles están particularmente contempladas por el objeto inventivo.

5 En algunas formas de realización, el procesamiento de plasma se usa para depositar y curar nuevas proteínas funcionales sobre la superficie de la tela. Por ejemplo, al depositar polipéptido de seda sobre una tela, la mano de la tela se puede alterar y/o la resistencia de la tela aumentar. Según esto, el objeto inventivo se dirige a mejorar la mano de textiles con respecto a mano predeterminada o atributos hápticos, por ejemplo, suavidad, fricción, elasticidad, conductividad térmica, y otros atributos táctiles. Cambiar la sensación de mano por deposición de plasma incluye la deposición de proteínas sintéticas y naturales.

Estas y otras formas de realización se describen en la siguiente descripción detallada y las figuras.

15 Lo anterior no se pretende que sea una lista exhaustiva de formas de realización y características del objeto inventivo. Los expertos en la materia son capaces de apreciar otras formas de realización y características a partir de la siguiente descripción detallada junto con los dibujos.

20 Los que sigue es una descripción de varias líneas inventivas bajo el objeto inventivo. Las reivindicaciones adjuntas se incorporan por este medio en esta sección de Compendio como si estuvieran directamente escritas en él.

Breve descripción de los dibujos

25 Las siguientes figuras muestran formas de realización según el objeto inventivo, a menos que se indique que muestran el estado de la técnica.

La figura 1 es una representación esquemática de un aparato del estado de la técnica que se puede adaptar para uso en un método según el objeto inventivo de tratar textiles con un polipéptido bajo una operación de plasma.

30 La figura 2 es una vista en perspectiva de otra posible forma de realización de un aparato del estado de la técnica que se puede adaptar para uso en un método según el objeto inventivo de tratar textiles con un polipéptido bajo una operación de plasma.

35 La figura 3 es una representación de una vista lateral del aparato de procesamiento de plasma mostrado en la figura 2.

La figura 4 muestra una unidad básica de proteína fibroína.

40 La figura 5 muestra una unidad básica de proteína de lana.

Descripción detallada

Visión general

45 Los expertos en la materia reconocerán que son posibles muchas modificaciones y variaciones en los detalles, materiales, y organizaciones de las partes y acciones que se han descrito e ilustrado con el fin de explicar la naturaleza del objeto inventivo, y que tales modificaciones y variaciones no se separan del ámbito de las enseñanzas y reivindicaciones contenidas en las mismas.

50 En algunas de sus posibles formas de realización, el objeto inventivo se dirige en general al recubrimiento de textiles con polipéptidos que imparten nuevas propiedades al textil al tiempo que no necesariamente niega las propiedades existentes del textil. Se contemplan los recubrimientos basados en polipéptidos bajo el objeto inventivo. Los recubrimientos basados en polipéptidos o proteínas de varias sedas naturales o sintéticas (por ejemplo, seda de polilla o araña) se contemplan específicamente bajo el objeto inventivo. Los textiles no están limitados a ningún tipo particular.

55 Como se usa en el presente documento, "textil" se usa en el sentido más amplio, es decir, una lámina fina tejida, tricotada, de fieltro u otra tejida o no tejida de material apilable útil como una tela o paño en artículos acabados tal como artículos de confección, calzado, y tapicería. Los textiles pueden consistir en fibras sintéticas, fibras naturales, mezclas, así como materiales de fibras biológicas. En algunas de sus posibles formas de realización, el objeto inventivo se refiere a la modificación de superficie de textiles tejidos o no tejidos como sustratos (que también se pueden denominar en el presente documento "piezas de trabajo") en una operación de procesamiento de plasma. La clase de operaciones de procesamiento de plasma conocida como procesamiento de "plasma atmosférico" es particularmente adecuada para crear tales modificaciones. Las modificaciones de textiles en la naturaleza de aplicar recubrimientos de polipéptidos a superficies textiles están particularmente contempladas por el objeto inventivo.

65 En varias formas de realización, se usa procesamiento de plasma para depositar y curar proteínas funcionales sobre la superficie de la tela u otra superficie textil. Crear una construcción de polipéptido depositado sobre un sustrato textil

a través de tratamiento de plasma es un nuevo enfoque para alterar la retroalimentación háptica o mano de telas, según el objeto inventivo. Cambiar la sensación de mano por deposición de plasma incluye la deposición de polipéptidos que tienen propiedades físicas deseadas. Los biomateriales pueden incluir proteínas sintéticas y naturales, materiales celulósicos, así como materiales aún por desarrollar. Al menos el polipéptido comprende lana de seda. Por ejemplo, la seda es conocida por suavidad y comodidad. Al depositar polipéptido de seda sobre una tela, la mano de la tela se puede alterar para impartir la sensación de seda. Según esto, en algunas formas de realización, el objeto inventivo se dirige a mejorar la mano de textiles con respecto a una mano predeterminada o atributos hápticos, por ejemplo, suavidad, fricción, elasticidad, conductividad térmica, y cualquier otro atributo táctil.

En algunas formas de realización, se usa procesamiento de plasma para depositar una sustancia en una o más superficies de un textil para impartir nuevas funcionalidades a la construcción resultante, funcionalidades que están además o en lugar de la modificación de la mano de la tela. Por ejemplo, al depositar polipéptido o proteína de seda sobre una tela, la resistencia o elasticidad de la tela se puede alterar. Según esto, en algunas formas de realización, el objeto inventivo se dirige a mejorar la mano de textiles con respecto a atributos predeterminados, por ejemplo, resistencia, elasticidad, retención térmica, y otros atributos físicos.

Los procesos húmedos textiles actuales son intensivos en energía y recursos. Los procesos textiles tal como tinción, aplicar repelencia al agua o manchas, y otros tratamientos de superficie requieren grandes cantidades de agua y grandes cantidades de energía para secar, y mantener temperaturas de curado. El equipo de tinción húmeda también tiene una huella grande en la planta de producción. Según esto, hay una necesidad para procesos textiles mejorados que usen poca o ninguna agua. Hay una necesidad también una necesidad para tales procesos que requieren menos energía y espacio, y menos sustancias químicas y subproductos. Al seleccionar polipéptidos de hidrofobicidad/hidrofilicidad variable el procesamiento de plasma se puede usar para impartir características tal como repelencia al agua y teñibilidad. Por ejemplo, polipéptidos con aminoácidos naturales o sintéticos que son predominantemente hidrofóbicos pueden impartir repelencia al agua y/o manchas.

La tecnología de plasma ha estado presente desde al menos la década de 1960. El plasma en general se considera una fase gaseosa de materia caracterizada por especies excitadas tal como iones, electrones libres, y una cantidad de energía radiante visible, UV e IR. El estado de plasma se puede generar por energía eléctrica, energía nuclear, energía térmica, energía mecánica y/o energía radiante. Los plasmas se pueden caracterizar por densidad de partículas cargadas, temperatura, presión y la presencia/ausencia de campos eléctricos y/o magnéticos. El plasma en general se clasifica como térmico o no térmico. En el plasma térmico, se alcanza la temperatura de varios miles de grados, que es destructiva de textiles y otros materiales comunes. Los plasmas no térmicos se pueden denominar plasmas "fríos" porque se pueden mantener a bajas temperaturas tal como en el intervalo entre 0-100 grados Celsius. Hay dos tipos de plasma frío que se pueden usar en aplicaciones textiles: baja presión, es decir presión subatmosférica (aproximadamente 1-100 pa) y atmosférica (ambiente).

El plasma atmosférico está disponible en un número de diferentes formas: tratamiento de corona, descarga de barrera dieléctrica, combinaciones híbridas, y descarga luminiscente atmosférica. Una desventaja de los tratamientos de plasma de baja presión es que se realizan en un recipiente contenido, al vacío. Por tanto, están limitados a procesamiento por lotes de textiles, no procesamiento continuo. Para la velocidad de procesamiento de textiles en un proceso rollo a rollo para grandes volúmenes, el procesamiento por lotes no es eficaz. Por otra parte, con los recientes avances en los tratamientos con plasma atmosférico, existe ahora la posibilidad para el procesamiento continuo de textiles. Puesto que el plasma atmosférico puede ser un proceso de rollo a rollo y puede mimetizar reacciones de alta temperatura a temperatura ambiente, promete ser un proceso ideal para usar para las modificaciones de textiles.

Los textiles con frecuencia tienen limitaciones a altas temperaturas de curado y proceso. Aunque muchos parámetros influyen el tratamiento de plasma (tipo de gas de plasma, tiempo de residencia, flujo de gas, frecuencia, potencia, presión, temperatura ambiente, monómeros líquidos, gases), el proceso es más eficiente en energía y respetuoso con el medio ambiente. La desventaja de los procesos de plasma convencionales, a alta temperatura es que la modificación de superficie y modificación molecular están limitadas por la naturaleza agresiva del plasma. El plasma destruye las cadenas moleculares de la molécula inyectada en el plasma y fragmenta el material. El plasma atmosférico proporciona suficiente energía para crear un recubrimiento que mantiene los espacios entre los hilos, resiste múltiples lavados en casa, mantiene la integridad de la tela, y no afecta la permeabilidad al aire de la tela. Los espacios entre fibras en una tela tejida son del orden de 100 nm, y un espesor de película de 70 nm tendría un efecto despreciable en la transpirabilidad de la tela.

Las especies ionizadas en plasma se pueden producir cuando se coloca un voltaje a través del gas. Los radicales presentes en el plasma reaccionan con la superficie de un textil y/o con otras especies en el plasma. Las reacciones del plasma pueden transformar superficies de sustratos de varias maneras. Las especies y energía en el plasma se pueden usar para grabar o limpiar una superficie textil. El plasma puede permitir puede causar varias formas de activación de superficie textil. Por ejemplo, las condiciones del plasma pueden producir la rotura de enlaces químicos; injerto de fracciones químicas y grupos funcionales, volatilización de materiales de superficie y eliminación (ataque químico), disociación de contaminantes/capas de superficie (limpieza/abrasión), y depósito de recubrimientos conformes. En todos estos procesos a una región específica muy superficial del material textil (por ejemplo, <1000 Å) se da nuevas propiedades deseables sin afectar de forma negativa a las propiedades generales de las fibras

constituyentes u otro material constituyente. Para ilustrar unas pocas aplicaciones textiles, las superficies se pueden hacer más rugosas o suavizar. Se pueden hacer más hidrofóbicas o más hidrofílicas. La modificación química de la superficie se puede producir por la unión de grupos funcionales a la superficie textil. La polimerización en plasma de películas finas también es una opción. Durante el proceso de plasma, se pueden unir monómeros o polímeros o polimerizar en la superficie textil y proporcionar películas finas de varias alteraciones de superficies y rendimiento técnico. El pretratamiento y la modificación de superficie se pueden lograr usando la interacción gas de plasma/sustrato. Para aplicar películas finas y grupos funcionales, por ejemplo, cantidades pequeñas de las sustancias químicas se inyectan a través de una jeringa, o niebla, en la nube de plasma. Ciertos plasmas de gas se usan para ciertos efectos: argón --modificaciones de la aspereza superficial; oxígeno -- modificaciones de superficie y energía de superficie; amoniaco y dióxido de carbono -- modificaciones de la reactividad química de superficie. Usar un plasma de gas inerte de helio es particularmente adecuado para monómeros que polimerizan a través de reacciones de radicales libres. Un gas inerte es capaz de desencadenar polimerización sin alterar químicamente el recubrimiento de polímero creado. Las adiciones de los gases reactivos anteriormente mencionados (H_2 , N_2 , NH_3) pueden alterar el rendimiento y la composición del polímero resultante. Estas mezclas pueden inducir reacciones de condensación o entrecruzamientos de cadenas de polímero. Por ejemplo, la adición de H_2 podría producir la condensación de un monómero a través de la pérdida de un grupo OH a modo de reacción de condensación. Además, para aumentar la durabilidad de los monómeros, las adiciones de N_2 y NH_3 pueden inducir entrecruzamiento de las cadenas de polímero. Las rutas propuestas de reacciones de polimerización inducidas por plasma inducidas entre monómero-tela o polimerización monómero-monómero se han documentado en la bibliografía.

Además de la aplicación de biomateriales, tal como polipéptidos, contemplada en el presente documento, el tratamiento de plasma se ha usado para la aplicación de tratamientos de tela tal como repelente al agua, retardante de llama, u otros acabados. Los monómeros retardantes de llama y repelentes de agua se pueden mezclar en un baño y aplicar al textil o se pueden evaporar y aplicar en una cámara de plasma. Los acabados se curan después simultáneamente usando una operación de plasma, tal como plasma de descarga luminiscente atmosférica. Según esto, los aditivos se pueden aplicar de forma concurrente o secuencial al textil por los mismos procesos de plasma usados para aplicar los biomateriales divulgados en el presente documento. Los aditivos incluyen aplicaciones primarias, secundarias, o de mayor orden de uno o más acabados de repelentes al agua, antimicrobianos, retardantes de llama, química de tinción, y otros tratamientos de telas. Por tanto, la adición de uno o más acabados secundarios funcionales se puede incluir en las materias primas de monómeros de proteínas contempladas en el presente documento o en una materia prima aplicada por separado. Por ejemplo, los acabados secundarios en una materia prima diferente se pueden añadir mediante pases a través del plasma atmosférico.

Lo siguiente es una posible forma de realización para la introducción y curado de los monómeros de proteína, y posteriormente acabados secundarios. En una primera etapa, etapa de pre-depósito, un textil, por ejemplo, una tela, se somete a un pretratamiento de plasma que activa la superficie de la tela. En una segunda etapa, se depositan monómeros de polipéptido en la superficie activada de la tela en forma de vapor (o través de una adición de relleno). En una tercera etapa, la superficie de la tela con el monómero depositado se somete a una segunda exposición a plasma para polimerizar el monómero. Este proceso multietapa se puede usar para optimizar la composición de la solución de materia prima del monómero y los parámetros del plasma, tal como velocidad de flujo, etc., respecto al proceso de una etapa de pasar la tela a través de la mezcla plasma-monómero y permitir el depósito, polimerización o curado de los monómeros en la tela en una etapa de tratamiento de plasma en una etapa. Además, se pueden añadir acabados secundarios a la tela y solución de materia prima en estos procesos.

Las condiciones del plasma son a aproximadamente temperatura ambiente y a aproximadamente presión atmosférica. Las proteínas y otros biomateriales contemplados en el presente documento se pueden inyectar en una cámara de plasma como un spray líquido o vapor o partículas atomizadas y se espera que aguanten las condiciones del proceso de plasma. Cuando el plasma se crea, mediante la adición de un voltaje, crea especies activas que chocan con la superficie textil. Para el textil, el plasma habitualmente reacciona con el carbono o heteroátomos del textil y puede formar grupos funcionales con radicales libres activos. Cuando el material (por ejemplo, polipéptidos de seda) se inyecta en el plasma, se debe unir y curar sobre los grupos de superficie activos del textil mediante enlace químico. Por ejemplo, el material puede ser material monomérico que polimeriza en la superficie del sustrato al formar enlaces entre monómeros y/o con el textil.

Para tela y textil basado en fibras similar, puesto que el plasma atmosférico está aproximadamente en condiciones ambiente, no es necesario preacondicionar la tela a la humedad del aire. En algunas formas de realización posibles, el proceso general implica mover la tela en la cámara de plasma y someter la tela a monómeros a presión atmosférica, seguido por polimerización rápida, o curado, del monómero en la superficie de la tela por el plasma para alcanzar un recubrimiento uniforme que no afecta la caída o transpirabilidad de la tela. La cantidad de monómero depositado (y/o polimerizado) puede depender de la velocidad de flujo del monómero y la velocidad representada o tiempo de residencia en la cámara en condiciones de plasma. Los cambios en el tiempo pasado en la cámara en condiciones de plasma pueden aumentar el espesor de la aplicación. Además, el proceso se puede repetir numerosas veces para aumentar el espesor del recubrimiento para impartir la sensación táctil deseada sin afectar la caída o rigidez de la tela.

En general, el plasma puede crear una especie activada de vida corta en la superficie textil. Puesto que las operaciones de plasma atmosférico usan química de radicales libres a temperatura ambiente, se espera que los polipéptidos

permanezcan estables en las operaciones de plasma. Sin embargo, es posible que las proteínas mismas se pudieran activar en el plasma de una manera similar a lo que se ha visto con el pretratamiento de tejido de lana (también una proteína). Si tanto una proteína como un textil de tela se activan por el plasma, los radicales libres de cada material se podrían unir entre sí y mejorar la adhesión. Si la activación de las proteínas se vuelve problemática o destruye el material de proteína, sería posible alterar el gas de alimentación para especificar la formación de radicales. Otra posibilidad es depositar las proteínas sobre el sustrato como un recubrimiento de monómero y usar especies activas del plasma como agentes que polimerizan los monómeros.

Brevemente, el campo eléctrico del plasma o las especies activas generadas por el campo eléctrico del aparato de plasma podrían generar grupos activos específicos y formar grupos activos selectivamente en la proteína dispersada en el plasma o en el textil en comunicación con el plasma o especie activa del plasma. El plasma se puede usar para polimerizar monómeros y para introducir en la superficie de textiles especies activas, tal como hidroxilos, aminas, peróxidos, etc.

Mientras que los plasmas a presión atmosférica típicamente usan helio (por ejemplo, para depósito de polímeros) como el gas portador, se pueden usar otros gases o mezclas. Sin embargo, el helio es un átomo pequeño que puede carecer de niveles de energía vibracional, electrónica y rotacional suficientes para producir alta ionización. Se pueden usar otros gases como gas portador en la creación de plasma de energía relativamente alta. Tales gases incluyen aire ambiente, nitrógeno, oxígeno, argón, y cualquier combinación de estos gases. Estos otros gases portadores requieren voltajes relativamente altos, y podrían dañar los textiles, así que se seleccionarán los gases y condiciones de proceso en consecuencia.

Depósitos y recubrimientos de proteínas

En algunas formas de realización, el objeto inventivo se dirige a métodos de depositar biomateriales en la naturaleza de monómeros de polipéptidos sobre la superficie de un material textil, y polimerizar los monómeros en una capa fijada a la superficie del textil. Los polipéptidos son característicos de seda o lana.

A menos que se indique otra cosa, los términos "polipéptido" y "proteína" se usan de forma intercambiable en el presente documento y significan cualquier cadena peptídica de aminoácidos, independientemente de la longitud o modificación postraduccional.

La biotecnología para proteínas de seda está bien establecida e incluye mucha bibliografía para crear seda sintética de fuentes tales como ADN de araña. Según esto, lo siguiente es una discusión general, junto con unos pocos ejemplos representativos detallados, basado principalmente en sedas de araña.

Se piensa que la seda de araña tiene una reactividad química similar a la lana. Se ha encontrado que la lana es utilizable, en general estable y capaz de formar enlaces en operaciones de procesamiento de plasma atmosférico. Tanto la seda como la lana son proteínas y comparten aminoácidos, que se pueden transformar a grupos reactivos en un campo eléctrico.

Una seda común es la seda de araña. La forma usada de la seda de araña en su estado crudo consiste en dos proteínas principales, sericina y fibroína. La fibroína es el centro estructural de la seda, y la sericina es el material pegajoso que lo rodea. La figura 4 muestra la estructura primaria de fibroína que es $(\text{Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala})_n$. La fibroína es una proteína insoluble creada no solo por arañas, sino también por las larvas de polilla de *Bombyx mori*, otros géneros de polillas, tal como *Antheraea*, *Cricula*, *Samia* y *Gonometta*, así como numerosos otros insectos. La proteína fibroína consiste en capas de láminas beta antiparalelas. El alto contenido en glicina (y, en un menor grado, alanina) permite un empaquetamiento apretado de las láminas, que contribuye a la estructura rígida de la seda y su resistencia a la tracción. Se sabe que la fibroína se organiza en tres estructuras, llamadas seda I, II y III. La seda I es la forma natural de la fibroína, como se emite de las glándulas de seda de *Bombyx mori*. Seda II se refiere a la organización de moléculas de fibroína en seda hilada, que tiene mayor resistencia y con frecuencia se usa en varias aplicaciones comerciales. Seda III es una estructura recién descubierta de fibroína. La seda III se forma principalmente en soluciones de fibroína en una interfase (es decir, interfase aire-agua, interfase agua-aceite, etc.).

La seda de araña natural se produce de una leche de monómeros de polipéptido. La polimerización se produce en un proceso de deshidrogenación. La etapa final en el proceso es una elongación de las moléculas. Esta elongación es bajo estrés lo que produce que las moléculas se unan por puentes de hidrógeno y que cristalice. Durante este proceso grupos hidrofílicos se mueven al interior, forzando fuera el exceso de agua y grupos hidrofóbicos en el proceso.

Las soluciones de proteína de seda sintética se unen de forma similar. Durante la formación sintética, los efectos hidrofóbicos (interacciones proteína-proteína) de aminoácidos no polares, fuerzas de dispersión, y atracciones electrostáticas de residuos de arginina contribuyen a la unión de moléculas de fibroína. Debido a estas interacciones moleculares descritas, y la capacidad de usar plasma para alterar la energía de superficie (hidrofobicidad/hidrofiliidad) de fibras y textiles, se cree que la secuencia de aminoácidos en seda dragalina de araña reaccionarán de forma similar y tal vez tienen mejor potencial de reacción que las fibras de lana. Puesto que la seda de araña es resistente a la

mayoría de los solvente y enzimas comunes, usar una operación de procesamiento de plasma para aplicar seda a una tela u otro textil es un enfoque novedoso al depósito de material y recubrimiento.

5 Puesto que las fibras de seda ganan estructura en la pérdida de agua, esta divulgación también contempla la aplicación de proteínas de seda a la superficie de una tela a través de la aplicación de agua usando una etapa de calor y curado controlado para eliminar el agua y polimerizar la seda sobre la superficie de la fibra.

10 En algunas formas de realización, las proteínas de seda se pueden aplicar directamente a una tela, tal como en un proceso de relleno, y se puede usar una operación de plasma para curar directamente las proteínas en la tela.

15 Esta divulgación incluye el uso de sedas de araña todas bioderivadas, sedas de gusanos de seda, otras sedas de artrópodos, y seda de bivalvos. Incluye el uso de una amplia gama de diferentes combinaciones y mezclas de aminoácidos u otras fuentes sintéticas de seda, por ejemplo, recombinantes, como los expertos en la materia reconocerán como representativas de proteínas de seda. Las fuentes de proteína incluyen, pero no están limitadas a, fuentes biológicas recogidas naturales y huéspedes transgénicos, tal como E. coli, células de mamífero (por ejemplo, células de cabra), y fuentes vegetales, por ejemplo, hojas, tubérculos, retículo endoplásmico, etc.

20 La tabla siguiente muestra composiciones de aminoácidos comparativas de seda de araña dragalina y lana. Estas similitudes, junto con una miríada de investigación, muestran la consistencia y viabilidad para la reactividad y uso de fibras de proteína (lana y seda) y tecnología de plasma. Mientras que todos los tipos de seda comparten cuatro tipos de motivos de aminoácidos, las arañas pueden sintetizar hasta siete tipos de seda. Estos tipos varían en elasticidad, cristalinidad, elasticidad, con resistencia alta y baja. Por tanto, según las sedas sintéticas se vuelven comercialmente disponibles, es posible ajustar la seda para diferentes propiedades. Debido a la naturaleza de esta invención, todas las sedas y combinaciones de su composición de aminoácidos para diferente sensación de mano, elasticidad y resistencia se incluyen en esta divulgación. Esto incluye composiciones y mezclas de las siguientes sedas de araña: sedas dragalinas, viscosa, de tipo pegamento, menor, capullo, de embalaje y unión.

Aminoácido	Sericina	Fibroína	Queratina de lana	Seda de araña
Glicina	13,9	43,7	8,4	37,1
Alanina	5,9	28,8	5,5	21,1
Valina	2,7	2,2	5,6	1,8
Leucina	1,1	0,5	7,8	3,8
Isoleucina	0,7	0,7	3,3	0,9
Serina	33,4	11,9	11,6	4,5
Treonina	9,7	0,9	6,9	1,7
Ácido aspártico	16,7	1,3	5,9	2,5
Ácido glutámico	4,4	1,0	11,3	9,2
fenilalanina	0,5	0,6	2,8	0,7
Tirosina	2,6	5,1	3,5	--
Lisina	3,3	0,3	2,6	0,5
Histidina	1,3	0,2	0,9	0,5
Arginina	3,1	0,5	6,4	7,6
Prolina	0,6	0,5	6,8	4,3
Triptófano	0,2	0,3	0,5	2,9
Cisteína	0,1	0,2	9,8	0,3
Metionina	0,04	0,1	0,4	0,2

Tabla 2. Composición de aminoácidos (% molar) de seda dragalina de araña y otras fibras de proteína.

30 Tabla 1: Originada de: Amman, Bannari, *Spider Silk_Structure, Properties and Spinning*, JTATM, Volumen 5, Número 1, Invierno 2006.

35 Como un ejemplo ilustrativo, el documento US 7.057.023 divulga varias formas de polipéptidos de seda de araña y métodos y aparatos para hilar seda. Como otras sedas, las sedas de araña son fibras proteínicas compuestas principalmente de aminoácidos no esenciales. Las arañas que hilan redes circulares tienen tantos como siete conjuntos de glándulas muy especializadas y producen hasta siete tipos diferentes de seda. Cada proteína de seda tiene una composición de aminoácidos, propiedad mecánica y función diferente. Las propiedades físicas de la fibra de seda están influidas por la secuencia de aminoácidos, mecanismo de hilado, y condiciones medioambientales en las que se produjo.

40 Las proteínas de seda de araña se designan según la glándula u órgano de la araña en que se producen. Las sedas de araña que se sabe que existen incluyen proteínas de seda de araña ampulácea mayor (MaSp), ampulácea menor (MiSp), flageliforme (Flag), tubuliforme, agregada, aciniforme, y piriforme. Las proteínas de seda de araña derivadas de cada órgano en general son distinguibles de las derivadas de otros órganos sintéticos en virtud de sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, la seda ampulácea mayor, o seda dragalina, es extremadamente dura. La seda ampulácea menor, usada en la construcción de la red, tiene alta resistencia a la tracción. Una espiral de captura de

red circular, en parte compuesta de seda flageliforme, es elástica y puede triplicarse en longitud antes de romperse. La seda tubuliforme se usa en las capas externas de los sacos de huevos, mientras que la seda aciniforme está implicada en envolver presas y la seda piriforme se depone como el disco de unión.

5 Las proteínas de biofilamentos que se pueden usar en el objeto inventivo incluyen proteína de seda de araña, incluyendo proteínas ampulácea mayor, ampulácea menor, flageliforme, tubuliforme, agregada, aciniforme, y piriforme recombinantemente producidas. Estas proteínas pueden ser de cualquier tipo de proteínas de biofilamento tal como las producidas por una variedad de arácnidos, incluyendo, pero no limitados a, *Nephilla clavipes*, *Arhaneus ssp.* y *A. diadematus*. Además, como se ha indicado anteriormente, son adecuadas para el uso en la invención proteínas producidas por insectos tal como *Bombyx mori*. La seda dragalina producida por la glándula ampulácea mayor de *Nephilla clavipes* se produce de forma natural como una mezcla de al menos dos proteínas, designadas MaSPI y MaSpII. De forma similar, la seda dragalina producida por *A. diadematus* también está compuesta de una mezcla de dos proteínas, designadas ADF-3 y ADF-4.

15 La secuenciación de las proteínas de seda de araña ha revelado que estas proteínas están dominadas por iteraciones de cuatro motivos de aminoácidos sencillos: (1) polialanina (Ala_n); (2) glicina y alanina alternantes (GlyAla_n); (3) GlyGlyXaa ; y (4) GlyProGly(Xaa)_n , donde Xaa representa un pequeño subconjunto de aminoácidos, incluyendo Ala, Tyr, Leu y Gln (por ejemplo, en el caso del motivo GlyProGlyXaaXaa , GlyProGlyGlnGln es la forma principal). Hayashi et al., *J. Mol. Biol.* 275:773, 1998; Hinman et al., *Trends in Biotech.* 18:374 379, 2000. Las proteínas de seda de araña también pueden contener espaciadores o regiones enlazadoras que comprenden grupos cargados u otros motivos, que separan los motivos de péptidos iterados en grupos o módulos.

20 Se cree que módulos del motivo GlyProGly(Xaa)_n forman una estructura espiral de giro β que imparte elasticidad a la proteína. Las sedas ampulácea mayor y flageliforme tienen ambas un motivo GlyProGlyXaaXaa y son las únicas sedas que tienen elasticidad mayor del 5-10%.

La seda ampulácea mayor, que tiene una elasticidad de aproximadamente el 35%, contiene una media de aproximadamente cinco giros β consecutivos, mientras que la seda flageliforme, que tiene una elasticidad mayor del 200%, tiene este mismo módulo repetido aproximadamente 50 veces. Los motivos de polialanina (Ala_n) y (GlyAla_n) forman una estructura de lámina β cristalina que proporciona resistencia a las proteínas. Las sedas ampulácea mayor y ampulácea menor son ambas muy fuertes, y al menos una proteína en cada una de estas sedas contiene un módulo (Ala_n)/(GlyAla_n). El motivo GlyGlyXaa se asocia con una estructura helicoidal que tiene tres aminoácidos por giro (hélice 3_{10}), y se encuentra la mayoría de las sedas de araña. El motivo GlyGlyXaa puede proporcionar propiedades de elasticidad adicionales a la seda.

35 Las proteínas de biofilamento que son aplicables a los métodos según el objeto inventivo incluyen proteínas MaSpl y MaSpII naturales o recombinantemente producidas, como se describe en las patentes en EE UU No. 5.989.894 y 5.728.810. Estas patentes divulgan clones de ADNc parciales de proteínas de seda de araña MaSpl y MaSpII, y las secuencias de aminoácidos correspondientes a los mismos. La seda de araña MaSpl y MaSpII o fragmentos o variantes de las mismas habitualmente tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 16.000 dalton, preferiblemente de 16.000 a 100.000 dalton, más preferiblemente de 50.000 a 80.000 dalton para fragmentos y mayor de 100.000, pero menos de 3000.000 dalton, preferiblemente de 120.000 a 300.000 dalton para la proteína de longitud completa.

40 El objeto inventivo también puede usar proteínas de seda de araña ampulácea menor, tal como las divulgadas en las patentes en EE UU No. 5.756.677 y 5.733.771 y a sedas flageliformes, tal como las descritas en la patente en EE UU No. 5.994.099, y proteínas de seda de araña descritas en la Solicitud de patente provisional en EE UU No. 60/315.529.

45 Las secuencias de las proteínas de seda de araña pueden tener insertos o adiciones terminales de aminoácidos siempre que la proteína retenga las características físicas deseadas. Asimismo, algunas de las secuencias de aminoácidos se pueden delecionar de la proteína siempre que la proteína retenga las características físicas deseadas. También se pueden hacer sustituciones de aminoácidos en las secuencias, siempre que la proteína posea o retenga las características físicas deseadas.

50 Los métodos de la invención también se pueden usar para recuperar proteínas ADF-1, ADF-2, ADF-3 y ADF-4 naturales o recombinantemente producidas de fluidos biológicos. Estas proteínas se producen de forma natural por la especie de araña *Araneus diadematus*. La ADF-1 en general comprende el 68% de poli(Ala)_5 o (GlyAla)_{2-7} , y el 32% de $\text{GlyGlyTyrGlyGlnGlyTyr}$. La proteína ADF-2 en general comprende el 19% de poli(Ala)_8 y el 81% de $\text{GlyGlyAlaGlyGlnGlyGlyTyr}$ y $\text{GlyGlyGlnGlyGlyGlnGlyGlyTyrGlyGlyLeuGlySerGlnGlyAla}$. La proteína ADF-3 en general comprende el 21% de $\text{AlaSerAlaAlaAlaAlaAlaAla}$ y el 79% de $\text{(GlyProGlyGlnGln)}_n$, donde $n = 1-8$. La proteína ADF-4 comprende el 27% de $\text{SerSerAlaAlaAlaAlaAlaAlaAlaAla}$ y el 73% de $\text{GlyProGlySerGlnGlyProSer}$ y GlyProGlyGlyTyr .

65 (Las abreviaturas para los aminoácidos usadas en el presente documento son los símbolos de abreviatura de aminoácidos de tres letras una letra Alanina Ala A Arginina Arg R Asparragina Asn N ácido aspártico Asp D Asparragina o ácido aspártico Asx B Cisteína Cys C Glutamina Gln Q Ácido glutámico Glu E Glutamina o ácido glutámico Glx Z

glicina Gly G Histidina His H Leucina Leu L Lisina Lys K Metionina Met M Fenilalanina Phe F Prolina Pro P Serina Ser S Treonina Thr T Triptófano Trp W Valina Val V).

5 El objeto inventivo se puede usar para mejorar los materiales sustrato naturales tal como algodón o lana, para mostrar propiedades y funcionalidades físicas, químicas y biológicas novedosas y significativamente mejoradas. Además, para la industria textil es deseable proporcionar materiales naturales, tal como algodón o lana con resistencia, elasticidad, rigidez de flexión y/o resistencia al movimiento mejoradas al tiempo que retienen permeabilidad al aire y comodidad de llevar. Bajo el objeto inventivo se ha dado cuenta sorprendentemente que los polipéptidos de seda se pueden aplicar usando ciertas tecnologías de plasma para proporcionar una reacción de recubrimiento muy eficaz, que permite 10 la producción de material natural recubierto que tienen las propiedades deseadas mencionadas anteriormente.

15 En el contexto del objeto inventivo, una reacción de recubrimiento usando polipéptidos de seda también permite la unión eficaz de moléculas a los materiales naturales para producir materiales a medida para aplicaciones específicas, por ejemplo, textiles recubiertos, ropa y textiles para calzado que tienen superficies muy activas que proporcionan bloqueo a UV, propiedades antimicrobianas y de autolimpieza. El recubrimiento se puede dopar para proporcionar conductividad eléctrica al recubrimiento o porciones seleccionadas del mismo. Un ejemplo de agente de dopado es yodo, así como varios metales conductores. Mediante dopado seleccionado, se pueden formar circuitos conductores o trazas en el recubrimiento para uso electrónico y aplicaciones de computación o inalámbricas, tal como las que surgen en el área de “ropa inteligente”.

20 En el contexto del objeto inventivo el término “polipéptido de seda” se refiere a un polipéptido de seda que se expresa de forma natural o sintética. Puede ser un polipéptido de seda derivado de un sistema de expresión recombinante (por ejemplo, microbiano, de insecto, vegetal o de mamífero), es decir, separado de su medio natural (polipéptido de seda recombinante). O puede ser un polipéptido de seda que se recoge de una fuente natural (por ejemplo, araña, gusano de seda, bivalvo, o larvas de mosca).

25 Un “polipéptido de seda” como se usa en el contexto del objeto inventivo se refiere además a un polipéptido con una secuencia de aminoácidos que comprende o consiste en al menos el 50%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, preferiblemente al menos el 95% y el 100% de copias múltiples de una unidad repetitiva idéntica (por ejemplo, A₂, Q₆, o C₁₆, en donde los artículos 2, 6 o 16 representan el número de unidades repetitivas) o múltiples copias de dos o más unidades repetitivas diferentes (por ejemplo, (AQ)₂₄, o (AQ)₁₂C₁₆).

30 En el contexto del objeto inventivo, una “unidad repetitiva” se refiere a una región que corresponde en secuencia de aminoácidos a una región que comprende o consiste en al menos un motivo peptídico (por ejemplo, AAAAAA) o (GPGQQ) que se produce repetitivamente en un polipéptido de seda natural (por ejemplo, MaSpl, ADF-3, ADF-4, o Flag) (es decir, secuencia de aminoácidos idéntica) o a una secuencia de aminoácidos sustancialmente similar a la misma (es decir, secuencia de aminoácidos variacional). A este respecto, “sustancialmente similar” significa un grado de identidad de aminoácidos de al menos el 50%, 51%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 57%, 58%, 59%, 60%, 61%, 62%, 63%, 64%, 65%, 66%, 67%, 68%, 69%, 70%, 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, o incluso el 99,9%, sobre la longitud completa de la respectiva secuencia de aminoácidos natural de referencia.

35 Una “unidad repetitiva” que tiene una secuencia de aminoácidos que es “idéntica” a la secuencia de aminoácidos de un polipéptido de seda natural, por ejemplo, puede ser una parte de un polipéptido de seda correspondiente a uno o más motivos peptídicos conocidos de seda de araña, por ejemplo, MaSp I, MaSp II, ADF-3, y/o ADF-4. Una “unidad repetitiva” que tiene una secuencia de aminoácidos que es “sustancialmente similar” a la secuencia de aminoácidos de un polipéptido de seda natural, por ejemplo, puede ser una parte de un polipéptido de seda correspondiente a uno o más motivos peptídicos conocidos de seda de araña, por ejemplo, MaSp I, MaSp II, ADF-3, y/o ADF-4, pero que tiene una o más sustituciones de aminoácidos en posiciones específicas de aminoácidos.

40 La “unidad repetitiva” no incluye el dominio de aminoácidos hidrofílicos que en general se piensa que está presente en el extremo carboxilo de polipéptidos de seda naturales.

45 Una “unidad repetitiva” según el objeto inventivo se puede referir a una secuencia de aminoácidos con una longitud de 3 a 200 aminoácidos, o de 5 a 150 aminoácidos, o una longitud de 10 a 100 aminoácidos, o de 15 a 80 aminoácidos o una longitud de 18 a 60, o de 20 a 40 aminoácidos. Por ejemplo, la unidad repetitiva puede tener una longitud de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195, o 200 aminoácidos. La unidad repetitiva según el objeto inventivo puede consistir en 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 18, 20, 24, 27, 28, 30, 34, 35, o 39 aminoácidos.

50 El polipéptido de seda usado en los métodos y construcciones según el objeto inventivo puede consistir en entre 6 a 1500 aminoácidos, o entre 200 a 1300 aminoácidos, o entre 250 a 1200 aminoácidos, o entre 500 a 1000 aminoácidos.

Un polipéptido de seda adecuado para uso en las construcciones y métodos según el objeto inventivo puede consistir en entre 2 a 80 unidades repetitivas, entre 3 a 80 unidades repetitivas, entre 4 a 60 unidades repetitivas, o entre 8 a 48 unidades repetitivas, o entre 10 a 40 unidades repetitivas, o entre 16 a 32 unidades repetitivas. Por ejemplo, el polipéptido de seda puede tener 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 o 80 unidades repetitivas. El polipéptido de seda puede consistir en 4, 8, 12, 16, 24, 32 o 48 unidades repetitivas.

Como se ha presentado anteriormente, al menos dos de las unidades repetitivas en el polipéptido de seda pueden ser unidades repetitivas idénticas. Por tanto, el polipéptido de seda usado en las construcciones y métodos según el objeto inventivo puede consistir en múltiples copias de una unidad repetitiva idéntica (por ejemplo, A_2 , o C_{16} , en donde los artículos 2 o 6 representan el número de unidades repetitivas) o múltiples copias de dos o más unidades repetitivas diferentes (por ejemplo, $(AQ)_{24}$, o $(QAQ)_8$). Por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11; 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 o 80 de las 80 unidades repetitivas en el polipéptido de seda usado en las construcciones y métodos según el objeto inventivo pueden ser unidades repetitivas idénticas.

Se dice que los residuos en dos o más polipéptidos se “corresponden” entre sí si los residuos ocupan una posición análoga en las estructuras del polipéptido. Se sabe bien en la técnica que las posiciones análogas en dos o más polipéptidos se pueden determinar por alineamiento de las secuencias de polipéptidos basado en similitudes de secuencia de aminoácidos o estructurales. Tales herramientas de alineamiento las conocen bien los expertos en la materia y se pueden obtener, por ejemplo, en la World Wide Web, por ejemplo, ClustalW (www.ebi.ac.uk/clustalw) o Align (<http://www.ebi.ac.uk/emboss/align/index.html>) usando ajustes estándar, preferiblemente para Align EMBOSS: aguja, Matriz: Blosum62, hueco abierto 10,0, hueco extendido 0,5.

El objeto inventivo no está limitado a proteínas de seda, y los principios enseñados en el presente documento se aplican a otras proteínas. Por ejemplo, se pueden adaptar polipéptidos de lana para uso en tratamiento de plasma de una manera análoga a las aplicaciones de polipéptidos de seda divulgados en el presente documento.

La lana contiene aproximadamente 18 de los 22 aminoácidos naturales. Estos ácidos se muestran en la tabla 1. Químicamente, se ha estimado que la lana tiene más de 100 proteínas diferentes (que son combinaciones de aminoácidos en cadenas poliméricas). Una unidad repetitiva básica de tejido de lana se muestra en la figura 5. Sin embargo, la estructura de la fibra de lana es compleja, parecido a las sedas de araña, de modo que las composiciones no son uniformes y tienen diferentes grupos laterales y organizaciones de cadenas poliméricas. La estructura y composición de la proteína de la lana varía a través de diferentes animales, diferentes razas, y entre razas que viven en diferentes localizaciones geográficas, medios y elevaciones. Los animales productores de lana incluyen miembros de las familias de la oveja y la cabra. La lana misma se divide en 5 grupos: vellón, piezas, vientres, esquilado trasero, y bucles. El vellón en general se usa en confección y cada uno se procesa por separado. La lana tiene muchas propiedades deseables incluyendo, una sensación de mano agradable y retención de calor (húmedo o seco). También es autoextintora a las llamas. Por tanto, puede ser un recubrimiento deseable para sustratos textiles.

Procesamiento de plasma

El plasma en general se considera una fase gaseosa de materia caracterizada por especies excitadas tal como iones, electrones libres y una cantidad de energía radiante visible, UV e IR. El estado de plasma se puede generar por energía eléctrica, energía nuclear, energía térmica, energía mecánica y/o energía radiante. Los plasmas se pueden caracterizar por densidad de partículas cargadas, temperatura, presión y la presencia/ausencia de campos eléctricos y/o magnéticos. El plasma en general se clasifica como térmico o no térmico. En el plasma térmico, se alcanza la temperatura de varios miles de grados, que es destructiva de textiles y otros materiales comunes. Los plasmas no térmicos se pueden denominar plasmas “fríos” porque se pueden mantener a bajas temperaturas tal como en el intervalo entre 0-100 grados Celsius. Hay dos tipos de plasma frío que se pueden usar en aplicaciones textiles: baja presión, es decir presión subatmosférica (aproximadamente 1-100 pa) y atmosférica (ambiente).

El plasma atmosférico está disponible en un número de diferentes formas: tratamiento de corona, descarga de barrera dieléctrica, combinaciones híbridas, y descarga luminiscente atmosférica. Una desventaja de los tratamientos de plasma de baja presión es que se realizan en un recipiente contenido, al vacío. Por tanto, están limitados a procesamiento por lotes de textiles, no procesamiento continuo. Para la velocidad de procesamiento de textiles en un proceso rollo a rollo para grandes volúmenes, el procesamiento por lotes no es eficaz. Por otra parte, con los recientes avances los tratamientos con plasma atmosférico, existe ahora la posibilidad para el procesamiento continuo de textiles. Puesto que el plasma atmosférico puede ser un proceso de rollo a rollo y puede mimetizar reacciones de alta temperatura a temperatura ambiente, y requiere poca o ninguna agua promete ser un proceso ideal para usar para las modificaciones de textiles.

Las especies ionizadas en plasma se pueden producir cuando se coloca un voltaje a través del gas. Los radicales presentes en el plasma reaccionan con la superficie de un textil y/o con otras especies en el plasma. Las reacciones

del plasma pueden transformar superficies de sustratos de varias maneras. Las especies y energía en el plasma se pueden usar para grabar o limpiar una superficie textil. El plasma puede permitir puede causar varias formas de activación de superficie textil. Por ejemplo, las condiciones del plasma pueden producir la rotura de enlaces químicos; injerto de fracciones químicas y grupos funcionales, volatilización de materiales de superficie y eliminación (ataque químico), disociación de contaminantes/capas de superficie (limpieza/abrasión), y depósito de recubrimientos conformes. En todos estos procesos a una región específica muy superficial del material textil (por ejemplo, <1000 Å) se da nuevas propiedades deseables sin afectar de forma negativa a las propiedades generales de las fibras constituyentes u otro material constituyente. Para ilustrar unas pocas aplicaciones textiles, las superficies se pueden hacer más rugosas o suavizar. Se pueden hacer más hidrofóbicas o más hidrofílicas. La modificación química de la superficie se puede producir por la unión de grupos funcionales a la superficie del sustrato. La polimerización en plasma de película fina también es una opción. Durante el proceso de plasma, se pueden unir monómeros o polímeros juntos o polimerizar en la superficie del sustrato y proporcionar películas finas de varias alteraciones de superficies y rendimiento técnico. El pretratamiento y la modificación de superficie se pueden lograr usando solo la interacción gas de plasma/sustrato. Para aplicar películas finas y grupos funcionales, por ejemplo, cantidades pequeñas de las sustancias químicas se inyectan a través de una jeringa, o niebla, en la nube de plasma. Ciertos plasmas de gas se usan para ciertos efectos: argón --modificaciones de la aspereza superficial; oxígeno -- modificaciones de superficie y energía de superficie; amoníaco y dióxido de carbono -- modificaciones de la reactividad química de superficie.

La publicación de patente en EE UU 20080107822 se dirige a tratamientos de materiales fibrosos usando polimerización de plasma a presión atmosférica. Los sistemas y métodos divulgados se pueden adaptar para uso en proporcionar textiles recubiertos con polipéptidos y proteínas, tal como los polipéptidos de seda contemplados en el presente documento. Las figuras 2-3, consistentes con la publicación de patente '822 y como se discute en más detalle posteriormente, muestran un ejemplo de un sistema adecuado.

La patente en EE UU 8.361.276 divulga métodos y sistemas para plasma de presión atmosférica de gran área para procesamiento posterior. Los sistema y métodos en esa patente se pueden adaptar para uso en proporcionar textiles recubiertos con polipéptidos y proteínas, tal como los polipéptidos de seda contemplados en el presente documento. Las figuras 2-3, consistentes con esa patente y como se discute en más detalle posteriormente, muestran un ejemplo de un sistema adecuado. Puede incluir un aparato generador de plasma a presión atmosférica, sin arco capaz de producir una descarga de gran área, controlada por temperatura a densidades de energía entre aproximadamente 0,1 W/cm³ y aproximadamente 200 W/cm³, al tiempo que tiene una temperatura de gas de operación de menos de 50 grados Celsius. El aparato produce especies químicas activas (que también se pueden denominar en el presente documento "especies reactivas"). Las especies reactivas pueden incluir metaestables y radicales gaseosos. Tales especies se pueden usar para la polimerización (por ejemplo, inducida por radicales libres o mediante polimerización basada en deshidrogenación), limpieza y modificación de superficie, ataque químico, fomento de la adhesión, y esterilización, como ejemplos. El sistema puede incluir, por ejemplo, o bien un electrodo dirigido por RF enfriado o un electrodo de tierra enfriado, o dos electrodos enfriados, en donde los componentes activos del plasma se pueden dirigir fuera del plasma y sobre una pieza de trabajo interna o externa con o sin exposición simultánea de un material a la influencia eléctrica o componentes iónicos del plasma.

En algunas formas de realización, el objeto inventivo se refiere a un aparato generador de plasma a presión atmosférica para producir una descarga de gran área, no térmica, estable a densidades de energía entre aproximadamente 0,1 W/cm³ y aproximadamente 200 W/cm³, pero también capaz de tener una temperatura de gas neutro de como mucho aproximadamente 50°C. En lo que sigue, el término "presión atmosférica" significa presiones entre aproximadamente 667h Pa (500 Torr) y aproximadamente 1333hPa (1000 Torr). Las especies químicas activas o especies físicas activas del plasma salen de la descarga de plasma antes de afectar en un textil dispuesto fuera de la descarga, permitiendo de esta manera el procesamiento de la superficie textil, sin exposición simultánea del sustrato a los campos eléctricos o componentes iónicos del plasma. Como se ha manifestado, el plasma tiene una temperatura de gas neutro de menos de aproximadamente 50°C, incluso durante operación prolongada y continua, y se pueden generar especies que incluyen metaestables y radicales de gas, como ejemplos. Las altas densidades de energía, las menores temperatura de operación del plasma y la colocación del material que se va a procesar exterior al plasma, permiten velocidades de procesamiento aceleradas, y tratamiento de la mayoría de los textiles. La fuente de plasma se puede usar para polimerización (por ejemplo, inducida por radicales libres o mediante polimerización basada en deshidrogenación), limpieza y modificación de superficie, ataque químico, fomento de la adhesión, y esterilización, como ejemplos.

En ciertas formas de realización, el objeto inventivo se dirige a las etapas de: recubrir la superficie del material textil con al menos un polipéptido, tal como un polipéptido de seda o lana, que es un precursor monomérico de un polímero que tiene la característica elegida, y exponer el textil recubierto a las especies activas generadas en un plasma de gas inerte a presión atmosférica, mediante lo cual el al menos un precursor monomérico se polimeriza, formando de esta manera el acabado que tiene la característica elegida. El sustrato se puede recubrir con el monómero antes de que se introduzca en la cámara del aparato de plasma o después.

Se pueden usar plasmas de alta energía, pulsados o no pulsados para producir recubrimientos durables que se pueden aplicar usando una exposición a plasma de un segundo o menos (en oposición a minutos), y que una densidad de energía eficaz aplicada continuamente para generar recubrimientos más gruesos, más durables, puede estar entre 1

y 5 W/cm² (esto es entre 10² y 10⁴ veces la densidad de energía descrita para plasmas del estado de la técnica). El intervalo de frecuencias RF activas puede incluir cualquier frecuencia AC que genere una “funda” o espacio oscuro cerca de los electrodos cuando se acoplan capacitivamente a los electrodos. Las frecuencias típicas pueden estar

5 Según algunas formas de realización del objeto inventivo, se puede depositar una película relativamente gruesa de un precursor monomérico de un polipéptido de seda sobre la tela fuera de la región del plasma, y mover la tela recubierta posteriormente en el plasma de gas inerte donde productos tal como especies metaestables o iónicas generadas en el plasma inducen la polimerización y entrecruzamiento de los componentes en la película depositada. Puesto que el

10 proceso de polimerización se puede propagar a través de una película relativamente gruesa, el proceso según el objeto inventivo tiene un efecto penetrante atípico de la mayoría de los procesos de plasma; es decir, la polimerización comienza en la superficie de la película, donde es inducida por especies activadas generadas por el plasma y se propaga hacia dentro en la película condensada, incluyendo regiones donde las especies de la fase gas producidas en el plasma normalmente no penetrarían. De esta manera, el impacto de una especie metaestable o especie iónica en la superficie del monómero puede inducir muchos sucesos de polimerización a través de una reacción en cadena en la película condensada, incluso en localizaciones en la película que no están directamente expuestas al plasma.

Según algunas formas de realización del objeto inventivo, el uso de plasma de gas atmosférico, tal como plasma de helio, como ejemplo, evita el ataque químico o degradación de la película depositada por fragmentación. Se debe

20 mencionar que la condición de presión atmosférica termaliza los iones producidos en el plasma. Por tanto, las especies metaestables e iónicas producidas en el plasma son eficaces para inducir la polimerización y el entrecruzamiento de los componentes en la película, al tiempo que permanecen de otra manera químicamente no reactivos. Otros posibles gases portadores inertes incluyen argón, kriptón, neón, y xenón también se pueden usar como gases de plasma inertes.

25 Se sabe bien que aumentar la energía aplicada al plasma aumenta el espesor de la funda, o “espacio oscuro”, alrededor de un electrodo. En el plasma conectado capacitivamente, tal como el de la presente invención reivindicada, la funda tiene un campo eléctrico medio de tiempo que repele electrones. Por tanto, aparece oscuro a los ojos porque tiene una concentración de electrones sustancialmente reducida, que genera emisión visible de las especies de la fase gas por excitación mediante impacto de electrones. Este nivel reducido de densidad de electrones en la funda inhibe la disociación del monómero de fluorocarbono. Los metaestables neutros que se forman en el plasma de gas inerte pueden cruzar fácilmente la caída de voltaje de la funda e inducir polimerización.

Los electrones solo pueden transitar la funda durante una corta porción del ciclo de RF y solo lo hacen al nivel necesario para mantener la ecuilibración de carga. Los iones positivamente cargados transitan la funda e impactarían, en un plasma basado en vacío, el sustrato con suficiente energía (10-100 eV) para fragmentar el monómero, en lugar de simplemente polimerizarlo. Por tanto, según el objeto inventivo, un textil se puede mantener dentro de la región de la funda colocándolo contra cualquier electrodo o cerca del mismo, donde la alta energía aplicada al plasma genera

35 números mayores de especies metaestables útiles para iniciar la polimerización y el entrecruzamiento de las especies monoméricas condensadas en la tela, al tiempo que evita la fragmentación del monómero por choque energético de electrones o iones. Además, los procesos de tratamiento de plasma para textiles tejidos se pueden confinar sustancialmente al lado del textil que se enfrenta al plasma, si el textil se mantiene fuertemente contra el electrodo. Por tanto, se pueden aplicar tratamientos seleccionados a un lado o ambos lados de una tela usando una materia prima deseada y plasma de gas portador para inducir polimerización.

45 Además, los plasmas atmosféricos, en oposición a los plasmas basados en vacío donde se genera una alta despolarización en la región de la funda, elimina de forma eficaz el bombardeo del monómero en el textil por iones energéticos que tendrían el mismo efecto destructivo que el impacto de electrones. Es decir, en plasma de presión atmosférica, los iones experimentan colisiones frecuentes con especies de la fase gas neutro y por tanto no adquieren las energías cinéticas que desarrollarían de otra manera en plasma operado al vacío. En plasmas de presión atmosférica, los iones se termalizan a casi temperatura ambiente (aproximadamente 0,03 eV, en oposición a entre 10 y 100 eV para plasmas basados en vacío), haciendo tales especies incapaces de proporcionar impactos destructivos. Además, la fuente de plasma atmosférico del mismo es un plasma “simétrico”; es decir, el área de los electrodos dirigidos por RF y de tierra paralelos son iguales, y no hay pared de cámara de tierra que contribuya al comportamiento eléctrico del plasma. Por tanto, no hay polarización DC, y la densidad de energía puede ser > 10⁴ veces mayor que la densidad de energía sugerida en el plasma basado en vacío de la publicación de la solicitud de patente en EE UU No. 2004/0152381. Como se usa en el presente documento, los plasmas de “presión atmosférica” se definen como operación del plasma a una presión total de gas suficientemente alta para crear una funda de plasma en la que las colisiones son eficaces para termalizar los iones que cruzan la funda. Típicamente esto se produce a presiones entre

50 400 hPa (300 Torr) y 4000 hPa (3000 Torr). Se anticipa que comúnmente se emplearán presiones entre 800 hPa (600 Torr) y 1067 hPa (800 Torr).

El uso de un plasma de gas portador inerte, tal como helio, es lo más adecuado para monómeros que polimerizan de reacciones de radicales libres. El plasma de gas inerte tiene la ventaja de ser capaz de desencadenar el proceso de polimerización por radicales libres sin modificar químicamente el polímero resultante. En algunas situaciones, sin embargo, puede ser ventajoso añadir una cantidad minoritaria de gases reactivos, tal como H₂, N₂, NH₃ o CF₄, como

ejemplos, al gas inerte para alterar las propiedades, rendimiento o composición del polímero resultante. El uso de tales gases en cantidades típicamente menores del 20% del flujo de gas total, puede ser útil para dirigir otras formas de polimerización, tal como reacciones de condensación o entrecruzamiento entre cadenas de polímero. La adición de H₂ podría ser útil en fomentar la polimerización de un monómero que requiere la pérdida de un grupo -OH mediante una reacción de condensación. De forma similar, el uso de N₂ o NH₃ podría fomentar el entrecruzamiento de una cadena de polímero, produciendo mayor durabilidad para el monómero resultante.

Según ciertas posibles formas de realización del objeto inventivo, se pueden emplear módulos de proceso separados que operan a presión atmosférica para: (1) condensar una película de polipéptidos en un textil; y (2) exponer el condensado a un plasma de presión atmosférica. Alternativamente, la condensación del polipéptido y el proceso de polimerización se pueden lograr en el mismo módulo, no en módulos separados. Típicamente esto significaría mantener un flujo hacia fuera constante de helio u otro gas portador inerte de modo que se mantenga el vapor de monómero lejos de la región de plasma. El proceso de dos módulos tiene beneficios para proporcionar durabilidad de la película de polipéptido en el textil, y para evitar depósito de película indeseado en los electrodos del sistema de plasma. Puesto que los depósitos de película no se forman en los electrodos, el sistema de tratamiento del textil se puede operar continuamente y con menos mantenimiento que donde la especie de depósito de la fase gas se forma en el plasma.

Los ejemplos de materiales textiles incluyen, pero no están limitados a, textiles hechos de fibras de origen animal o vegetal, tal como lana, seda, colágeno, algodón y otras fibras celulósicas, sintéticas tal como fibras de poliolefina, poliésteres, poliamidas (es decir, nylon), fibras de polímeros cristalinos líquidos (por ejemplo, aramidas), polioximetileno, poliacrílicos (es decir, poliacrilonitrilo), poli(sulfuro de fenileno), poli(alcohol vinílico), poli(éter éter cetona) (es decir, PEEK), poli[2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibenzimidazol] (es decir, PBI), poli(ácido blicólico), poli(ácido glicólico-co-L-ácido láctico), y poli(L-lactida), polihidrazinas aromáticas, poliazometinas aromáticas, poliimididas aromáticas, poli(buteno-1), policarbonato, poliestireno, y politetrafluoroetileno, así como combinaciones de los anteriores. Tales combinaciones pueden permitir el aumento de ciertas propiedades de fibras deseadas. Típicamente, los materiales textiles se proporcionarían y procesarían como láminas u otras formas planas de material. Sin embargo, los expertos en la materia apreciarán que otros textiles pueden incluir hilos, hebras, fibras y otros tales materiales filamentosos; membranas y películas, por ejemplo, los usados como capas barrera completas, parciales o selectivas que controlan las condiciones medioambientales, por ejemplo, impermeabilidad, resistencia al agua, transpirabilidad, y/o resistencia al viento. Un ejemplo de un material de membrana impermeable, transpirable es PTFE expandido, que se puede vender bajo el nombre comercial GoreTex.

Además de sustratos que tienen forma plana o de lámina, o una forma filamentosa, el textil podría tener una forma 3D volumétrica. Por ejemplo, la forma podría ser material en una horma de zapato que representa parte o todo el volumen de la horma de zapato. El textil podría ser una mochila u otro artículo para contener productos. El textil en forma plana, filamentosa o 3D podría ser un objeto de espuma usado en la construcción de calzado, confección, mochilas y otros portadores, muebles o tapicería, etc. Los materiales con espuma incluyen EVA y PU. El sustrato podría asimismo ser cualquier goma natural o sintética.

El compuesto de materiales recubiertos y textiles contemplado en el presente documento se puede denominar en el presente documento "construcciones". Los recubrimientos se pueden fijar al textil subyacente en una construcción por cualquier enlace químico conocido o fuerza de unión, incluyendo, enlace covalente, enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, y enlace iónico. Los recubrimientos se pueden aplicar en un espesor uniforme o espesor variable. En el caso de los recubrimientos poliméricos, las unidades monoméricas forman una estructura monolítica sobre la parte subyacente del textil. En otros casos, los polipéptidos monoméricos no se unen necesariamente monómero a monómero, sino que se unen monómero a sitio reactivo textil para formar un recubrimiento permanente sobre la parte subyacente del textil. (En otras palabras, los monómeros no son formalmente monómeros, sino reactivos que se combinan con el textil). En el caso de recubrimiento de espesor variable, el espesor del recubrimiento se puede considerar el espesor medio en la superficie. Para muchas aplicaciones, el recubrimiento tiene un espesor de entre 1 nm y 1 mm o 10 nm y 100 μm, o entre 40 nm y 50 μm, o entre 0,5 μm y 10 μm, o entre 1,0 μm y 5 μm. Estos intervalos son representativos, y el objeto inventivo abarca un amplio intervalo de espesores, no se pretende que estén limitados a los ejemplos específicamente dados.

Los recubrimientos son típicamente coextensivos con un área de superficie deseada. En otras palabras, en general se corresponden con el área de superficie entera seleccionada. Sin embargo, esto no es decir que el área entera está cubierta con un recubrimiento sólido. El recubrimiento puede estar en la naturaleza de, por ejemplo, una telaraña, membrana porosa, red de perforaciones regularmente separadas, u otros patrones no sólidos que en general son coextensivos con el área de superficie definida. El recubrimiento puede tener topología variable, siendo algunas áreas más espesas que otras. El recubrimiento también puede incluir características bidimensionales o tridimensionales. Por ejemplo, dispositivos microelectrónicos, sensores, circuitos o señales pueden estar integrados en un recubrimiento para proporcionar características funcionales.

Para aplicaciones de confección, el área de superficie recubierta en general sería al menos 6 pulgadas cuadradas. Para rollos procesados por lotes de materiales para aplicaciones de confección, el área de superficie recubierta del material enrollado típicamente sería al menos entre aproximadamente 50-72 pulgadas de anchura y entre

aproximadamente 1-100 metros de longitud. La longitud de rollo depende del material y construcción de la tela. Por ejemplo, el vellón sería voluminoso y se transportaría en rollos de longitudes cortas, mientras que una tela resistente a plumón de 10-20 Dernier se podría transportar en rollos de longitud mayor. Para aplicaciones de confección, tales materiales se podrían usar para, en todo o en parte, una capa externa, intermedia y/o interna de un producto de confección.

Pasando ahora a la figura 1, se muestra una representación esquemática de una vista en perspectiva de una forma de realización de aparato 10 para el tratamiento de polimerización de plasma atmosférico de gas inerte. El recipiente 12, que puede estar calentado o sin calentar, contiene una materia prima 13, por ejemplo, una mezcla monomérica de sustancias químicas de polipéptido de seda más cualquier aditivo deseado. La mezcla monomérica se saca del recipiente 12 a través un tubo calentado o sin calentar 16, en el que una válvula 18 se inserta en la dirección mostrada por la flecha 20 en una bomba de medida calentada o sin calentar 22. Las temperaturas de los varios componentes se mantienen respecto a los reactivos en un estado líquido. Un flujo regulado y constante de monómeros y otras sustancias químicas sale de la bomba de medida 22 a través de una línea calentada o sin calentar 24, y se dirige a una unidad de vaporización 26, que convierte la materia prima en un vapor, es decir, una corriente gaseosa, aerosol o atomizada de una materia prima líquida o sólida. (La unidad de vaporización y etapas relacionadas no son necesarias si la materia prima 13 contenida en el recipiente 12 ya está en forma de gas u otro vapor). La corriente de gas inerte 28 se puede introducir en el vaporizador 26 desde la fuente de gas 30, para dirigir el flujo de vapor fuera del vaporizador 26 y en el aplicador 32, que incluye una hendidura enfrente de la tela 34, de modo que la corriente de gas 36, que contiene los monómeros y aditivos volatilizados se dirige sobre la tela, 34. La tela o textil no tejido 34 se mueve en la dirección de la flecha 38, de modo que la tela no se calienta por la corriente de gas caliente 36, y las sustancias químicas volátiles se condensan continuamente sobre una sección nueva de la tela. Las sustancias químicas monoméricas se pueden aplicar a la tela 34 dentro de la cámara 40, que ayuda a mantener el vapor lejos de la región de plasma 42, con el fin de evitar la generación de radicales químicos no deseados y depósitos de película no deseados en los electrodos 44 y 46. Después de la condensación de los materiales monoméricos en la superficie de la tela 34 enfrente del aplicador 32, la tela pasa al segundo recinto a presión atmosférica 48. Los recintos o cámaras 40 y 48 incluyen tubos de escape 50 y 52, respectivamente. Los términos "recinto y cámara" se usan de forma intercambiable. No significan necesariamente un espacio completamente cerrado delimitado, como en una cámara hermética. Un recinto o cámara puede tener lados abiertos o aberturas en las paredes.

En el recinto 48, la tela 34 pasa entre los electrodos 44 y 46, que son parte de la fuente de plasma de presión atmosférica, donde el plasma de gas inerte 42 se genera. Este plasma, que se puede mantener continuamente, se opera a niveles de energía entre 0,25 y 4 W/cm². Para muchas aplicaciones se emplean niveles de energía entre 1 y 2 W/cm². La corriente de gas inerte 54 de la fuente 30, que también puede suministrar gas inerte al vaporizador 26 es el gas de plasma. Esta condensación o depósito de especies monoméricas seguida por polimerización inducida por plasma se puede repetir un número de veces elegido para generar múltiples recubrimientos de polímero, cada uno formado sobre el recubrimiento previo, para mayor durabilidad. Como se ha indicado anteriormente, una o más de las descargas de plasma 42 también puede emplear una mezcla de gas inerte que incluye adiciones menores de moléculas reactivas, tal como H₂, N₂, CF₄, o NH₃, como ejemplos, para fomentar el entrecruzamiento u otras formas de reacciones de polimerización.

La región 56 indica la sección en la que no está presente monómero (puede estar presente polímero cuando se emplean múltiples aplicadores y plasmas, en cuyo caso la región 56 tendría polímero de un proceso de tratamiento anterior); la región 58 identifica la sección en la que las sustancias químicas monoméricas se aplican; la región 60 indica la región de polimerización de plasma que cura o polimeriza o entrecruza las sustancias químicas aplicadas por el vaporizador/aplicador; y la región 62 identifica la región en la que la tela se ha tratado al menos una vez. En la figura 1 no se muestran: (1) la fuente de alimentación de plasma de radiofrecuencia y red correspondiente conectada a los electrodos 44 y 46, y usada para alimentar y ajustar el plasma; (2) refrigeración de agua usada para enfriar los electrodos 44 y 46 de modo que la temperatura de gas del plasma se pueda mantener a o por debajo de 70°C; (3) los reguladores de gas comprimido para la fuente 30; (4) el motor y los cilindros usados para mover la tela 34 a través de la región del aplicador, en la región del plasma, y fuera de la región del plasma; y (5) las bombas en los tubos de escape 50 y 52 para recoger y reciclar el gas inerte, todos los cuales los conocen bien los expertos en la materia. La tela 34 se puede sujetar contra un electrodo 46 para restringir el proceso de tratamiento a un lado de la misma. Se puede usar cualquier electrodo para este fin.

Aunque la cámara o recinto del aplicador 40 y la cámara o recinto del plasma 48 se muestran como cámaras o recintos separados, las características y función de cada una se pueden proporcionar bajo un recinto común. Por ejemplo, el aplicador 32 y una fuente de plasma, es decir, los electrodos 44, 46 para generar la región de plasma 42, podrían estar en un único recinto. (Véase, por ejemplo, las figuras 2-3, discutidas posteriormente). El aplicador se podría operar simultáneamente con la operación de los electrodos generadores de plasma o el aplicador y los electrodos se podrían operar secuencialmente. El aplicador podría ser un aparato separado en el sistema que opera independientemente de la entrada de alimentación para el gas portador. O, podría estar integrado con la entrada de alimentación para el gas portador de modo que los polipéptidos y el gas portador están en una única corriente común que se introduce en el recinto común y se somete al campo eléctrico para generar plasma.

Además del conjunto individual de aplicadores y fuentes de plasma, se podrían usar una serie de aplicadores/fuentes de plasma para proporcionar múltiples capas de recubrimiento en un único textil. De forma similar, en un conjunto individual de un aplicador/fuente de plasma, múltiples capas de recubrimiento o textil se podrían aplicar revirtiendo el movimiento de un textil recubierto después de una primera operación del aplicador y fuente de plasma de vuelta al aplicador y luego a la fuente de plasma para una segunda operación del aplicador y fuente de plasma.

Las dimensiones típicas para los electrodos para un aparato de plasma de laboratorio ejemplar son entre 1 cm y 13 cm de ancho, por 30 cm de largo, con un hueco de entre 1 y 2,5 mm. Los voltajes típicos pueden ser entre 120 y 450 V (pico a pico) a frecuencias que incluyen 13,56 MHz, 27,1 MHz y 40,68 MHz.

En resumen, el objeto inventivo incluye la polimerización basada en plasma de recubrimientos, tal como proteínas de seda, que son más finos o más gruesos de 50 nm en una superficie de un textil. El objeto inventivo es adecuado para una operación continua en la que la mezcla monomérica se aplica primero al textil, y después el textil que está recubierto con monómeros condensados (puros o aplicados con otras sustancias químicas) se mueve en un plasma de presión atmosférica, mediante lo cual se usa un plasma de gas inerte para polimerizar y entrecruzar la película, sin destruir el monómero. Al operar el plasma a energía suficientemente alta ($> 0,25 \text{ W/cm}^2$, típicamente entre 1 y 2 W/cm^2), es posible polimerizar la película monomérica a una velocidad de red de, por ejemplo, 10-100 m/min y usar una dimensión de electrodo (en la dirección del desplazamiento de la red) de, por ejemplo, 10-200 cm. La operación a presión atmosférica significa que no es necesario el preacondicionamiento de la tela a un nivel de humedad preajustado. Tampoco es necesario pulsar el plasma, lo que permite de esta manera mayor rendimiento del aparato, porque el ciclo de tareas del proceso de tratamiento es del 100%.

Otro ejemplo de un aparato de plasma, que se puede usar en los métodos según el objeto inventivo, se muestra en las figuras 2-3. En principio, el aparato permite que un flujo rápido de especies químicas o físicas activas generadas en la región del plasma entre los electrodos salga de la región del plasma e impacte una pieza trabajo (textil) antes de que las especies activas se desactiven por colisiones o pérdida de energía, generando de esta manera cambios químicos y/o físicos en la pieza de trabajo sin exposición de la pieza de trabajo al campo eléctrico o componentes cargados que están presentes dentro del plasma. Este efecto se logra al crear una "protrusión de plasma" desde el efecto de cátodo hueco formado entre aberturas paralelas en el electrodo RF o de tierra y usando estas protrusiones para ayudar en llevar las especies activas más hacia adelante de su punto de generación. En la presente situación, el efecto de cátodo hueco se produce entre los electrodos de tierra, enfriados por líquido tubulares u ovals que enfrían de forma eficaz el electrodo y mediante el cual las especies activas fluyen después de la generación dentro del plasma. Una ventaja de usar tubos circulares u ovals para formar el electrodo de tierra, en oposición a usar una pluralidad de electrodos rectangulares o cuadrados enfriados con agua que tiene relaciones de aspecto similares, es que la configuración de electrodo oval o redondo evita bordes agudos que perturbarían y aumentarían indeseablemente la descarga en la vecindad del borde, debido a el campo eléctrico localmente aumentado que se produciría de la relación, $E = V/r$, donde r es el radio de curvatura del borde, V es el voltaje aplicado, instantáneo en el electrodo, y E es el campo eléctrico. Un campo eléctrico aumentado es probable que induzca la formación de arcos. Como se ha indicado anteriormente, este enfoque de procesamiento posterior también inhibe la exposición de la pieza de trabajo a especies cargadas formadas dentro del plasma debido a la rápida recombinación de tales especies una vez que dejan el plasma.

La figura 2 es una representación esquemática de una vista en perspectiva de una forma de realización de un aparato procesador de plasma 110, se muestra, ilustrando el electrodo RF 112, que tiene conductos de enfriamiento líquidos 114a-114d, alimentados por una fuente de alimentación RF y red correspondiente RF 116, conectada al electrodo 112 usando una cinta de cobre u otro metal (no mostrado en la figura 2), y apoyado por miembros aislantes 118a-118c, que pueden estar fabricados de fibra de vidrio, G10/FR4 (McMaster-Carr), una resina fenólica PTFE, vidrio o cerámica, como ejemplos, mediante lo cual se mantiene un primer espacio elegido 120, entre el electrodo RF 112 y el electrodo de tierra plano 122, construido usando tubos circulares u ovals paralelos, de tierra huecos 124a-124d. La energía eléctrica se suministra en un intervalo de frecuencia entre aproximadamente 1 MHz y aproximadamente 100 MHz, la red RF correspondiente se usa para ajustar una desviación de carga de 50 ohmios en el aparato. El enfriador 126 suministra refrigerante líquido a conductos de refrigeración 114a-114d y a tubos huecos 124a-124d adaptados para enfriamiento líquido. Se puede usar tubería rectangular o circular en lugar de conductos de refrigeración 114a-114d. El material que se va a procesar 128 se dispone fuera del plasma en proximidad al electrodo de tierra 122 y se mantiene separado del mismo en un segundo espacio elegido 130. El material 128 se puede mover durante el procesamiento usando un aparato para mover apropiado 132. Los tubos de entrada de gas 134a-134c, suministrados por una fuente y distribuidor de gas 136, proporcionan la mezcla de gas apropiada a los tubos de distribución de gas 138a-138c, nominalmente $\frac{3}{8}$ in. de O.D., habiendo allí al menos un tubo de entrada de gas 134a para cada tubo de distribución 138a, como un ejemplo, para mantener presión de gas aproximadamente constante a través de los tubos de distribución de gas 138a-138c. Los tubos de distribución de gas 138a-138c pueden estar hechos de plástico, Teflón o metal, como ejemplos. Claramente, se proporcionarían tubos de entrada adicionales 134 para acomodar electrodos RF más anchos 112. Los tubos de distribución de gas 138a-138c tienen agujeros (no mostrado en la figura 1) separados a lo largo de la longitud de los mismos y enfrentados al electrodo de tierra 122, de modo que el gas surge a través de canales cónicos 140a-140c, que se abren de la superficie inferior 141 del electrodo RF 112. Los canales cónicos 140a-140c mantienen los tubos de distribución de gas 138a-138c firmemente en su lugar, y retranqueados de la superficie 141. Se muestra que el electrodo de radiofrecuencia 112 está dividido en dos porciones opuestas 112a y 112b, de modo que los canales 114a-114d y 140a-140c se pueden trabajar a máquina fácilmente y los tubos de

distribución de gas 138a-138c se pueden instalar, y para limpieza y mantenimiento según sea necesario durante la operación del aparato de descarga 110. Los tres tubos de distribución de gas 138a-138c, mostrados en la figura 2, pueden estar separados a intervalos de 2,5 in, de centro a centro, y retranqueados de la superficie 141 en 0,125 in. En otra forma de realización del objeto inventivo, se pueden usar juntas tóricas para confinar el líquido de enfriamiento a los conductos de refrigeración 114a-114c en las porciones opuestas 112a y 112b si no se emplean tuberías. Para prevenir la pérdida del gas de proceso a través de los lados del aparato 110, el flujo de gas se bloquea sellando el espacio entre el primero y el último de los tubos de tierra 124a-124d y miembros aislantes 118b y 118c, de modo que la dirección del flujo de gas es siempre a través de la abertura entre los tubos de tierra 124a-124d (no mostrado en la figura 2).

La figura 3 es una representación esquemática de una vista lateral del aparato de procesamiento de plasma 100 de la misma, que ilustra el tubo de suministro de gas 134b, canales de refrigeración de agua 114b y 114c para el electrodo RF 112, tubo de distribución de gas retranqueado 138b, electrodo de tierra tubular 122, y material 128 dispuesto después del plasma que se forma en el primer espacio 120. También se muestran los agujeros radiales 142, que permiten que el gas fluya fuera del tubo de distribución de gas 138b, en el canal cónico 140b y fuera de la superficie 141 del electrodo RF 112b. Los agujeros 142 pueden tener 0,03 in de diámetro. El hueco entre los tubos del electrodo de tierra adyacentes 124a-124d puede ser entre 0,03 in y 0,12 in. Se cree que entre dos aparatos de descarga de plasma: uno que tiene un hueco de electrodo de aproximadamente 0,12 in y otro que tiene un hueco de electrodo de aproximadamente 0,093 in, el último aparato, que tiene más tubos de tierra para el mismo tamaño de electrodo 22, dará mejores resultados para las mismas condiciones de flujo. La diferencia puede ser el resultado de una mayor velocidad de flujo de gas "posterior" lograda con el hueco más pequeño, y mejor enfriamiento del gas debido al área aumentada de los tubos.

Como se ha indicado anteriormente, la refrigeración eficaz del electrodo RF se puede lograr al poner en sándwich tubos de cobre o aluminio cuadrados 114a-114d entre las secciones superior e inferior 112a y 112b del electrodo RF 112 que también se puede hacer de aluminio, y agua enfriada que fluye termostáticamente controlada del enfriador 126 que refrigera el electrodo RF 112 por conducción. Puesto que ni el electrodo RF 112 ni el electrodo de tierra 122 están cubiertos con un material dieléctrico, la conducción térmica entre los electrodos y el gas aumenta mucho, lo que permite refrigeración del gas eficaz y eficiente. El electrodo de tierra 122 incluye una serie de tubos separados igualmente paralelos 124a-124c a través de los cuales también fluye agua de refrigeración que utiliza el enfriador 126. Los conductos o tubos de refrigeración 114a-114d del electrodo RF 112 y los tubos 124a-124d podrían enfriarse bien por otros fluidos, tal como refrigerante de glicerol, o un gas frío, como ejemplos. Debido al gran área de superficie proporcionado por los tubos 124a-124d del electrodo de tierra 122, el enfriamiento del gas aumenta relativo a un electrodo planar enfriado con agua. Para tubos que tienen un diámetro externo (O.D.) de $\frac{1}{4}$ in, y un hueco de aproximadamente 0,09 in de área abierta entre los tubos, el aumento en el área de superficie sobre un electrodo planar es un factor de aproximadamente 2,2. Por tanto, el flujo de gas posterior sobre el sustrato o pieza de trabajo se puede enfriar de forma eficaz. Cuando se usan tubos de electrodo de tierra de forma oval 124a-124d, la dimensión corta del tubo es perpendicular al electrodo RF 112 y la dimensión larga de los mismos es paralela al electrodo RF 112.

Se emplea gas que fluye para generar el plasma y para transportar los componentes activos producidos en la descarga de plasma entre los electrodos RF y de tierra en el espacio 120, fuera del plasma a través de los espacios entre los tubos 144a-144d (figura 2), del electrodo de tierra 122, y sobre la pieza de trabajo (textil) 128. Una mezcla de gas eficaz para este fin incluye entre aproximadamente el 85% y aproximadamente el 100% de helio que fluye desde la fuente de gas 136 (Figuras 2 y 3) en los tubos de entrada de gas 134a-134c y en los tubos de distribución de gas 138a-138c, también mostrados en las figuras 2 y 3 de este documento. Se pueden añadir otros gases o sustancias vaporizadas al flujo de helio para aumentar la formación de especies activas dentro del volumen del plasma. Los tubos de distribución 138a-138c están equipados con pequeñas aberturas 142 que permiten que el gas salga de los tubos de distribución del lado del electrodo enfrentado al plasma. Al colocar estos tubos de distribución en un hueco o canal 140a-140c respectivamente, trabajados a máquina en el electrodo 112, los tubos de distribución se mantienen fuera de la región activa del plasma, como lo están las aberturas de salida de gas. Los canales no permiten la formación de plasma en la cercanía inmediata de los mismos, por el hueco entre los electrodos entre el electrodo RF y de tierra es demasiado grande para que se produzca una descarga. Los tubos de distribución de gas están dispuestos lejos de la descarga con el fin de prevenir sucesos de formación de arcos que se producen debido a un efecto cátodo hueco aumentado que se puede producir en las aberturas pequeñas, de una manera similar a esas en descargas de microagujeros. Se ha encontrado que tres filas de tubos de distribución de gas son suficientes para lograr procesamiento uniforme para un electrodo RF 112 que es 2 m \times 0,3 m, la dimensión más larga es paralela a los tubos de distribución 138a-138d, como se muestra en la figura 3, y el eje de los tubos de distribución de gas es perpendicular al movimiento del material 128.

Como se ha indicado anteriormente, se previene que el flujo de gas desde el plasma salga de la región de plasma excepto a través del espacio estrecho entre los tubos. Incluso aunque se deposita energía eléctrica significativa (entre aproximadamente 10 W/cm³ y ocasionalmente mayor de aproximadamente 100 W/cm³) en el plasma, lo que añade energía térmica al gas de proceso, la refrigeración de gas eficaz efectuada por el sistema de refrigeración de agua y la ausencia de aislantes térmicos (tal como cubiertas dieléctricas eléctricas) en los tubos y el electrodo RF mantiene la temperatura del gas baja. Esto puede ser significativo cuando el presente aparato de descarga de plasma se usa

para polimerización de superficie de monómeros de película fina ya que una breve exposición a un gas caliente producirá que los monómeros condensados en la pieza de trabajo se evaporen rápidamente y escapen del sistema.

5 El material 128 se puede mover perpendicular al alineamiento paralelo de los tubos del electrodo de tierra, que proporciona un tratamiento de superficie uniforme porque todas las áreas de la superficie están expuestas al flujo de gas. El hueco entre el material y la parte inferior de los tubos también se puede controlar y variar. Este hueco es típicamente entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 10 mm. Un hueco grande permite que el aparato polimerice monómeros aplicados a sustratos gruesos, tal como alfombra de pelo largo, pero también tiene la desventaja de que parte de las especies químicas activas que fluyen fuera del plasma se recombinarán, o desactivarán por otro medio dependiente del tiempo (tal como por radiación o colisiones), llevando a procesamiento más lento. Un hueco pequeño entre el material y los tubos tiene la ventaja de desactivación mínima de las especies activas, pero también es más propenso a contaminar el volumen del plasma entre los electrodos RF y de tierra al mezclar cualquier vapor volátil del material con los gases del proceso. La capacidad para tratar materiales que pueden emitir vapores de otras etapas de procesamiento es una ventaja significativa ya que el tratamiento de tales materiales usando cualquiera de los métodos de procesamiento in situ produciría contaminación del gas de proceso por el vapor volátil emitido, o requeriría tal flujo de gas alto para ser prohibitivo en coste. El espaciamiento cercano de los tubos también permite que el gas de plasma salga hacia el material a mayor velocidad, porque el flujo de gas se dirige a través de un espacio más pequeño, lo que aumenta la velocidad lineal del gas, pero sin un aumento concomitante en el consumo de gas, y por tanto el coste de operación.

20 Si la pieza de trabajo o material se tuvieran que mantener estáticos en el aparato, el resultado sería tiras de tratamiento, cada tira correspondiente a un hueco entre los tubos del electrodo de tierra 124a-124d. Al mover la pieza de trabajo a través del aparato de una manera uniforme y en una dirección normal respecto a los electrodos de tierra, se logra un procesamiento de superficie uniforme. Esto proporciona tratamiento continuo de un material, ya sea en un proceso en línea o un proceso por lotes independiente. La pieza de trabajo o material 128 puede incluir materiales flexibles tal como textiles o materiales compuestos, cartón, instrumentos quirúrgicos o piel, como ejemplos. La pieza de trabajo puede ser un material laminar.

30 El material se puede mover usando una cinta transportadora, plataforma móvil, o por otros medios de locomoción. Puesto que la pieza de trabajo está fuera del plasma y los campos eléctricos en el mismo, el movimiento de la misma no es complicado. La distancia entre la pieza de trabajo y la salida de las especies generadas por el plasma entre los tubos del electrodo de tierra 124a-124d se ajusta de modo que la desactivación o descomposición de las especies activas no ha destruido la reactividad química de la corriente de gas en la región posterior. La colocación y el movimiento de la pieza de trabajo entre aproximadamente 0 mm y aproximadamente 10 mm de la superficie de los tubos del electrodo de tierra 124a-124d, puede satisfacer esta condición, dependiendo de la química del proceso.

35 En resumen, en una posible forma de realización, la operación estable sin formar arcos del plasma requiere que se satisfagan tres condiciones: (a) un flujo de un gas de proceso que consiste en entre aproximadamente el 85% y aproximadamente el 100% de helio, por ejemplo; (b) excitación RF de un electrodo en el intervalo de frecuencia de entre aproximadamente 1 MHz y aproximadamente 100 MHz con electrodos de metal desnudo expuestos al plasma; y (c) un hueco entre el electrodo impulsado por RF y el electrodo de tierra que es entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 3 mm. Se cree que un espacio de aproximadamente 1,6 mm cuando una frecuencia RF de aproximadamente 13,56 MHz obtendrá resultados satisfactorios (y a distancias ligeramente menores para frecuencias mayores). Además, la operación a baja temperatura (es decir, entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 100°C, o entre 10°C-35°C) requiere refrigeración eficiente de ambos electrodos usando un fluido de temperatura controlada, tal como aire frío, etilenglicol o agua destilada, como ejemplos. El uso de fluidos conductores, tal como salmuera, es indeseable debido al efecto corrosivo de la salmuera, así como a la fuga eléctrica de energía de radiofrecuencia que puede resultar.

50 En algunas formas de realización, el recubrimiento de un espesor de un polipéptido de seda aplicado sobre un textil es entre 1 nm y 1mm, o 10 nm y 100 µm, o entre 40 nm y 50 µm, o entre 0,5 µm y 10 µm, o entre 1,0 µm y 5 µm. Estos intervalos son representativos y el objeto inventivo abarca una amplia gama de espesores y no se pretende que esté limitada a los ejemplos específicamente dados. 1 nm-20 nm debe ser suficiente para alteraciones de características de superficie. Sin embargo, espesores que superan 20 nm pueden ser necesarios para asegurar la capacidad de inducir un cambio táctil en la superficie de la tela.

60 En algunas formas de realización, consistente con las enseñanzas en el documento US 8.016.894 para tratamiento de plasma específico de lado, un lado del textil recubierto se puede exponer al plasma, mientras que el otro lado del textil se mantiene en proximidad a una superficie impermeable a las especies del plasma. De esta manera, el plasma puede modificar selectivamente (por ejemplo, recubrir) un lado del textil. El lado de la tela que se enfrenta a la superficie impermeable está protegido de la modificación por las especies químicas generadas en el plasma. Se debe mencionar que, si la tela se presiona contra la superficie impermeable con alguna fuerza o simplemente adyacente a la superficie, o en la vecindad de la misma, dependerá en cuánto de la de la superficie protegida se puede eliminar o modificar sin hacer insignificante la diferencia en propiedades entre esa superficie y la superficie que deliberadamente se procesa o elimina. Para procesar grandes cantidades de tela, el textil se puede mover a través del plasma a velocidades elegidas de modo que el textil pasa una cantidad de tiempo eficaz en el plasma. En algunas situaciones el tratamiento

de plasma puede proporcionar ligandos funcionales que tienen propiedades deseables adicionales para la superficie de la tela en el lado frente al plasma; el recubrimiento en el lado protegido se retiene esencialmente como recubierto, y puede tener diferente funcionalidad que el lado procesado por plasma. El presente aparato y método, por tanto, se puede usar para lograr una tela de funcionalidad dual deseada.

5

Materias primas

La solución adyuvante o materia prima usada en los métodos según el objeto inventivo puede ser una solución que incluya cualquier proteína de seda contemplada en el presente documento. Como se usa en el presente documento, el término "solución" es un término amplio que incluye no solo soluciones apropiadas, sino también suspensiones y coloides. El solvente usado para la solución adyuvante puede ser cualquier solución acuosa en la que la proteína de seda sea soluble o dispersable. De aquí en adelante, un "solvente" es cualquier líquido que se puede usar para crear partículas disueltas o dispersadas. De forma similar, las referencias a "disolver" y términos similares, significa el acto de disolver o dispersar para fines de formar una solución apropiada, suspensión o colide.

15

El solvente puede ser una solución tampón acuosa con un pH desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 12. En algunos casos una solución tiene un pH de aproximadamente 11 (por ejemplo, pH 10,6-11,3). Ajustar el pH de la solución adyuvante a aproximadamente pH 11 puede reducir la formación de agregados y producir capas de recubrimiento de mayor calidad, que son más resistentes a la rotura. En una forma de realización, el pH del adyuvante se ajusta añadiendo glicina.

20

Dependiendo de la hidrofobicidad del polipéptido de seda, la solución adyuvante puede o no contener agentes solubilizantes tal como hexafluoroisopropanol y otros solventes orgánicos, o clorhidrato de guanidina, urea u otros desnaturizantes o agentes caotrópicos. Los tampones acuosos que fomentan una estructura cristalina líquida de la proteína de seda de araña pueden ser deseados en algunas aplicaciones. Las soluciones tampón adecuadas para uso en las soluciones de aditivos pueden incluir glicina 50 mM. Otros tampones adecuados incluyen, pero no están limitados a PBS (solución salina tamponada en fosfato), Tris (tris hidroximetilaminometano), pirrolidina, piperidina, dialquilaminas (por ejemplo, dietilamina), homocisteínas, cisteína, ácido 6-aminohexanoico, CABS (ácido N-ciclohexil-4-aminobutano-1-sulfónico), ácido 4-aminobutírico, prolina, treonina, CAPS (ácido N-ciclohexil-3-aminopropano-1-sulfónico), β -alanina (ácido 3-aminopropionico), lisina, ascorbato, trialquilaminas (por ejemplo, trietilamina), ácido cisteico, y carbonato.

25

30

En otras formas de realización, la solución adyuvante incluye polipéptido de seda disuelto en uno o más solventes no acuosos.

35

Normalmente, la solución adyuvante es aproximadamente el 2-60% o más (p/v) de proteína de seda. La solución adyuvante puede ser aproximadamente el 15-25% (p/v) de proteína de seda, o aproximadamente el 20% (p/v). La concentración de la solución adyuvante debe ser lo suficientemente alta para mantener la proteína de seda en una forma adecuada para el recubrimiento de textiles u otros sustratos de trabajo, pero suficientemente baja para evitar gelificación y precipitación de la proteína en la solución. Concentraciones en exceso del 15% (p/v) de proteína de seda pueden ser necesarias para lograr la forma adecuada para recubrimientos; sin embargo, a concentraciones por encima del 40%, se puede producir la formación de agregados insolubles y/o fibras de seda de araña desorientadas.

40

La solución adyuvante también puede contener varios aditivos para mejorar la estabilidad y propiedades físicas (por ejemplo, viscosidad) de la solución adyuvante. Estos aditivos se pueden usar para aumentar la estabilidad del adyuvante o aumentar la cristalinidad de la proteína de seda en solución. Tales aditivos pueden permitir el recubrimiento de textiles de soluciones adyuvantes que son tan altas como aproximadamente el 45%, 50%, 60% o más (p/v) de proteína de seda. Los aditivos de la solución adyuvante también se pueden incorporar en el recubrimiento de proteína de seda en el textil para añadir propiedades deseadas. Los aditivos típicos de este tipo pueden incluir, por ejemplo, plastificantes. Otro posible aditivo es óxido de polietileno, que tiene un peso molecular en el intervalo de 4.000.000-9.000.000 o mayor, que puede ejercer como un potenciador de viscosidad, fomentar estabilidad y procesabilidad de la solución adyuvante, y servir como un inhibidor de la gelificación del adyuvante. Como ejemplo de aplicación posiblemente adecuada, un óxido de polietileno, con un peso molecular de 4.000.000 a 6.000.000, se puede añadir a la solución adyuvante en concentraciones del 0,03 al 2%. En otro ejemplo, el óxido de polietileno que tiene un peso molecular que varía desde 4.000.000 a 9.000.000, o mayor de 10.000.000, si es soluble en la solución acuosa, se añade a concentraciones en donde el óxido de polietileno retiene la capacidad de disolverse en la solución adyuvante. Cuanto mayores sean los pesos moleculares del polímero, menor es la concentración que se puede usar. Típicamente, la proporción de proteína de seda respecto a polímero en la solución adyuvante no debe ser mayor de 100:1.

50

55

60

Los aditivos pueden incluir compuestos presentes en los adyuvantes acuosos que son secretados de forma natural por arañas tal como, por ejemplo, GABamida (γ -aminobutiramida), N-acetilaurina, colina, betaína, ácido isetiónico, ácido cisteico, lisina, serina, nitrato de potasio, dihidrogenofosfato de potasio, glicina, y ácido grasos muy saturados. Vollrath et al., Nature 345: 526-528, 1990; Vollrath, Reviews in Molecular Biotechnology, 74:67-83, 2000. Estos aditivos naturales ayudan a mantener el recubrimiento acuoso de la telaraña de captura y mantienen las proteínas de seda en conformaciones favorables. Por tanto, la telaraña se estabiliza en una variedad de condiciones

65

y se previene la deshidratación. Específicamente, la betaína y GABamida son osmoprotectores y osmolitos usados por una amplia gama de organismos. La taurina es un compuesto que estabiliza proteínas.

5 Otros aditivos que se pueden usar en la solución adyuvante incluyen, pero no están limitados a, succinamida, morfolina, CHES (ácido N-ciclohexilaminoetanosulfónico), ACES (ácido N-(2-acetamido)-2-aminoetanosulfónico), 2,2,2-trifluoroetanol, ácidos grasos saturados tal como ácido hexanoico y ácido esteárico, glicerol, etilenglicol, poli(etilenglicol), ácido láctico, ácido cítrico, y 2-mercaptoetilamina.

10 Otros aditivos útiles se pueden incluir en el baño de coagulación. Los aditivos incluyendo ciertos tensioactivos, agentes osmoprotectores, agentes estabilizantes, inhibidores de UV y agentes antimicrobianos son eficaces cuando se añaden a la solución adyuvante, o al baño de coagulación, o ambos. Los estabilizantes que protegen contra radiación UV, formación de radicales, y biodegradación incluyen, por ejemplo, 2-hidroxibenzofenonas, 2-hidroxifenil-2-(2H)-benzotriazoles, cifmamatós, y mezclas de los mismos. Estas sustancias químicas son capaces de absorber y disipar energía UV, inhibiendo de esta manera la degradación por UV. Los radicales libres son neutralizados por estabilizantes de luz de amina con impedimento estérico (HALS), hidroxianisol butilado (BHA), e hidroxitolueno butilado (BHT). Los antimicrobianos que se pueden añadir al adyuvante de hilado incluyen nitrato de plata, radicales yodados (por ejemplo, Triosyn; Hydro Biotech), cloruro de benzalconio, bromuro de alquilpiridinio (cetrimida), y bromuro de alquiltrimetilamonio. Se pueden añadir potenciadores de viscosidad para mejorar las propiedades reológicas del adyuvante. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, poliacrilatos, alginato, celulósicos, goma guar, almidones y derivados de estos polímeros, incluyendo derivados hidrofóticamente modificados. En una forma de realización preferida, se añade óxido de polietileno. En una de tal forma de realización, se añade óxido de polietileno que preferiblemente tiene un peso molecular de 4.000.000 a 6.000.000 a la solución adyuvante en concentraciones del 0,03 al 2%. En otra de tal forma de realización, se añade óxido de polietileno que tiene un peso molecular que varía desde 6.000.000 a 9.000.000, o mayor de 10.000.000 a concentraciones en las que el óxido de polietileno retiene la capacidad de disolverse en la solución adyuvante. Preferiblemente, la proporción de proteína de seda respecto a polímero en la solución adyuvante no es mayor de 100:1.

25 El adyuvante normalmente se prepara a partir de un fluido biológico derivado de un organismo transgénico, tal como se divulga en la solicitud en EE UU con No. de serie 10/341.097, titulada Recuperación de Proteínas de Biofilamentos de fluidos biológicos, presentada el 13 de enero, 2003.

30 La proteína de seda de araña recombinante usada para la producción de adyuvante se puede recuperar, por ejemplo, de cultivos de células de mamíferos transgénicos, plantas o animales y el adyuvante preparar de medios de cultivo, extractos vegetales, o la sangre, orina, o leche de mamíferos transgénicos. Eliminar las biomoléculas contaminantes (por ejemplo, proteínas, lípidos, hidratos de carbono) del adyuvante, a través de tales métodos como filtración de flujo tangencial, centrifugación y filtración, y técnicas cromatográficas, en general mejora las propiedades de la fibra hilada.

35 Según los métodos de la invención, la solución adyuvante se puede producir y/o usar para recubrimiento a una temperatura en el intervalo de 0°C a 100°C para muchas aplicaciones. Sin embargo, la fusión de esquirlas de ciertos materiales en las soluciones adyuvantes requiere un intervalo de aproximadamente 2°-380°C. La temperatura de fusión de materiales polipeptídicos depende de las secuencias de aminoácidos. Sin embargo, para mantener temperaturas en el lado inferior del intervalo, se puede usar dispersión de monómeros en lugar de fusión de esquirlas.

40 Se pueden crear materias primas de polipéptido de lana, así como otras materias primas de polipéptidos según las mismas enseñanzas generales que las anteriores para polipéptidos de seda.

45 De las enseñanzas anteriores, el experto en la materia apreciará que se pueden impartir varias propiedades o características deseables a materiales textiles. Tales propiedades o características incluyen, como se usa en el presente documento, incluyen mejoradas: háptica o de mano (por ejemplo, suavizar la tela), resistencia, durabilidad, elasticidad, repelencia al agua y manchas de aceite, repelencia a insectos, propiedades antiestáticas, resistencia a destañido en luz solar y condiciones luminosas, y propiedades antimicrobianas para reducir el olor, infección, y formación de moho o mildiu.

50 Los principios descritos anteriormente en relación con cualquier ejemplo particular se pueden combinar con los principios descritos en relación con uno cualquiera o más de los otros ejemplos. Según esto, esta descripción detallada no se interpretará en un sentido limitante, y después de una revisión de esta divulgación, los expertos en la materia apreciarán la amplia variedad de sistemas de préstamo y otros sistemas que se pueden idear usando los varios conceptos descritos en el presente documento. Además, los expertos en la materia apreciarán que las formas de realización ejemplares divulgadas en el presente documento se pueden adaptar a varias configuraciones sin separarse de los principios divulgados. La descripción previa de las formas de realización divulgadas se proporciona para permitir a cualquier experto en la materia hacer o usar las innovaciones divulgadas. Varias modificaciones a esas formas de realización serán fácilmente aparentes para los expertos en la materia, y los principios genéricos definidos en el presente documento se pueden aplicar a otras formas de realización sin separarse del ámbito de la divulgación. Por tanto, no se pretende que las invenciones reivindicadas estén limitadas a las formas de realización mostradas en el presente documento, sino que se tienen que acordar al ámbito completo consistente con el lenguaje de las reivindicaciones, en donde la referencia a un elemento en el singular, tal como el uso del artículo "un" o "una" no se

pretende que signifique “uno/a y solo uno/a” a menos que específicamente se indique eso, sino más bien “uno/a o más”.

REIVINDICACIONES

1. Un método para impartir nuevas propiedades a un textil, que comprende:
 - 5 proporcionar un textil que tiene una primera propiedad de superficie; proporcionar polipéptidos de seda que se van a fijar a una superficie del textil, en donde los polipéptidos de seda comprenden sericina y fibroína, en donde los polipéptidos imparten una o más de las siguientes nuevas propiedades de superficie al textil: suavidad háptica, resistencia, elasticidad, retención térmica, repelencia al agua y teñibilidad, cada una de las nuevas propiedades de superficie es diferente de la primera propiedad de superficie; y
 - 10 someter el textil y polipéptidos a especies reactivas de un plasma generado por un aparato de plasma atmosférico hasta que los polipéptidos se fijen a la superficie del textil, en donde los polipéptidos se alimentan al campo eléctrico generador de plasma del aparato de plasma y los polipéptidos y/o sitios de superficie en el textil se transforman en especies reactivas de modo que los polipéptidos y el textil se unen, y los polipéptidos cubren suficientemente la superficie del textil para proporcionar una o más de las nuevas propiedades de superficie.
2. El método de la reivindicación 1 en donde los polipéptidos se aplican como recubrimiento en forma de película monomérica sobre la superficie del textil antes de que el textil se someta a las especies reactivas del plasma, y en donde una vez que el textil con la película monomérica de polipéptidos se somete a las especies reactivas, las especies reactivas facilitan la polimerización de la película como un recubrimiento en la parte subyacente del textil.
3. El método de la reivindicación 1 en donde los polipéptidos se aplican como recubrimiento en forma de película monomérica sobre la superficie del textil después de que el textil se coloque en una cámara del aparato de plasma.
4. El método de la reivindicación 1 en donde el aparato de plasma produce las siguientes dos o más de las siguientes condiciones durante la etapa de someter el textil y los polipéptidos a una especie reactiva: (1) una descarga estable a densidades de energía entre $0,1 \text{ W/cm}^3$ y 200 W/cm^3 ; (2) una temperatura de un gas neutro en el aparato que no supera 50 grados C; y (3) una presión en el aparato entre 667 hPa (500 Torr) y 1333 hPa (1000 Torr).
5. El método de la reivindicación 1 en donde el textil se coloca dentro del campo eléctrico generador de plasma del aparato de plasma.
6. El método de la reivindicación 1 en donde el textil se coloca fuera del campo eléctrico generador de plasma del aparato de plasma, pero en comunicación con las especies reactivas generadas en el plasma, las especies reactivas facilitan la unión del textil a los polipéptidos y/o de los polipéptidos a sí mismos de modo que se fijen los polipéptidos en un recubrimiento coextensivo en la superficie de la porción subyacente del textil.
7. El método de la reivindicación 1 en donde los polipéptidos comprenden una mezcla de polipéptidos característicos de diferentes tipos de proteínas.
8. El método de la reivindicación 1 en donde los polipéptidos comprenden un polipéptido de seda de araña.

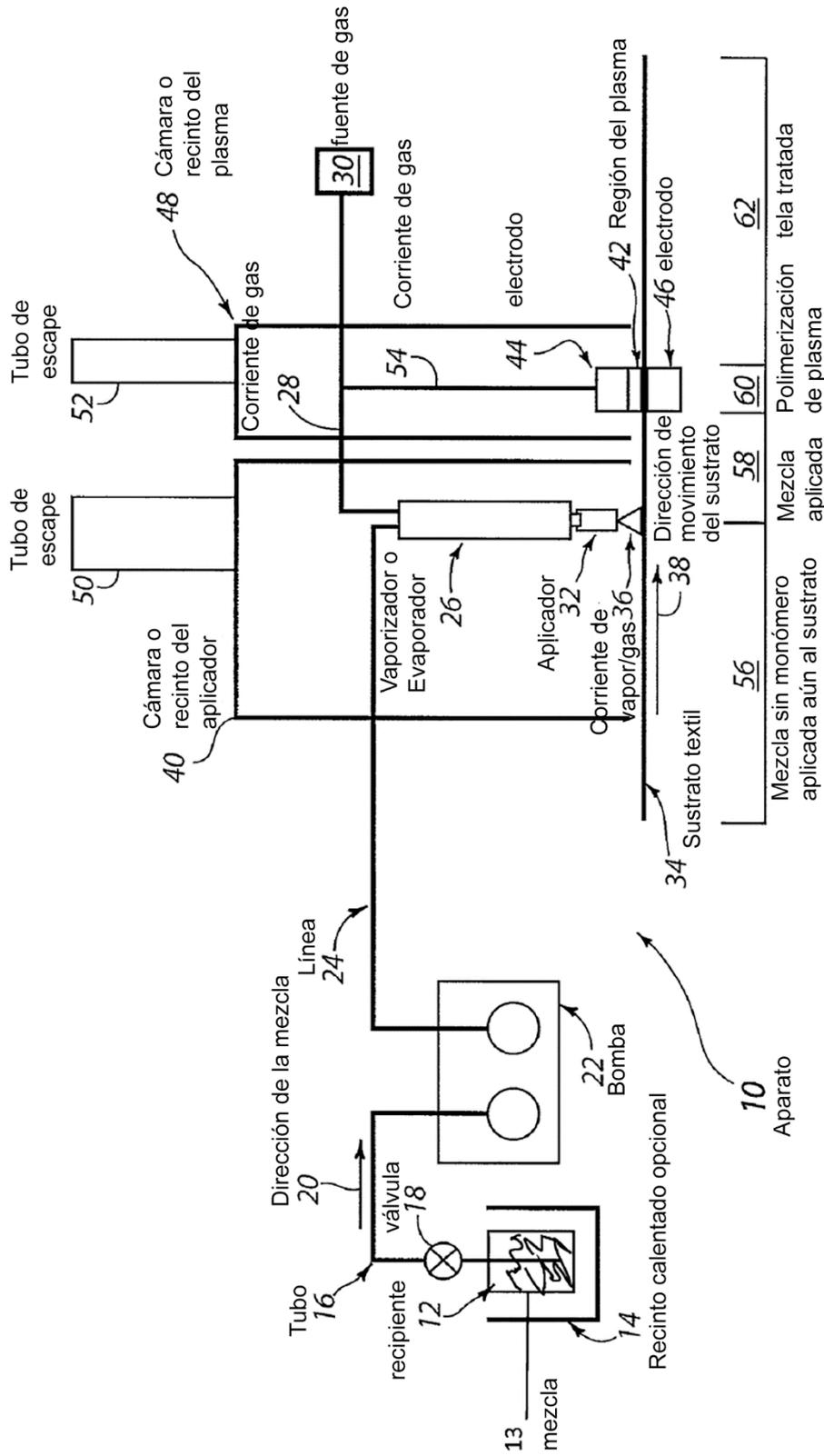


FIG. 1

1. Una serie de aplicadores/fuente de plasma se podrían usar o se podría revertir sustrato en un único montaje de aplicación/fuente de plasma.
2. El aplicador y la fuente de plasma podrían estar en la misma cámara o recinto. El aplicador y la fuente de plasma podrían estar en operación simultánea u operación secuencial.

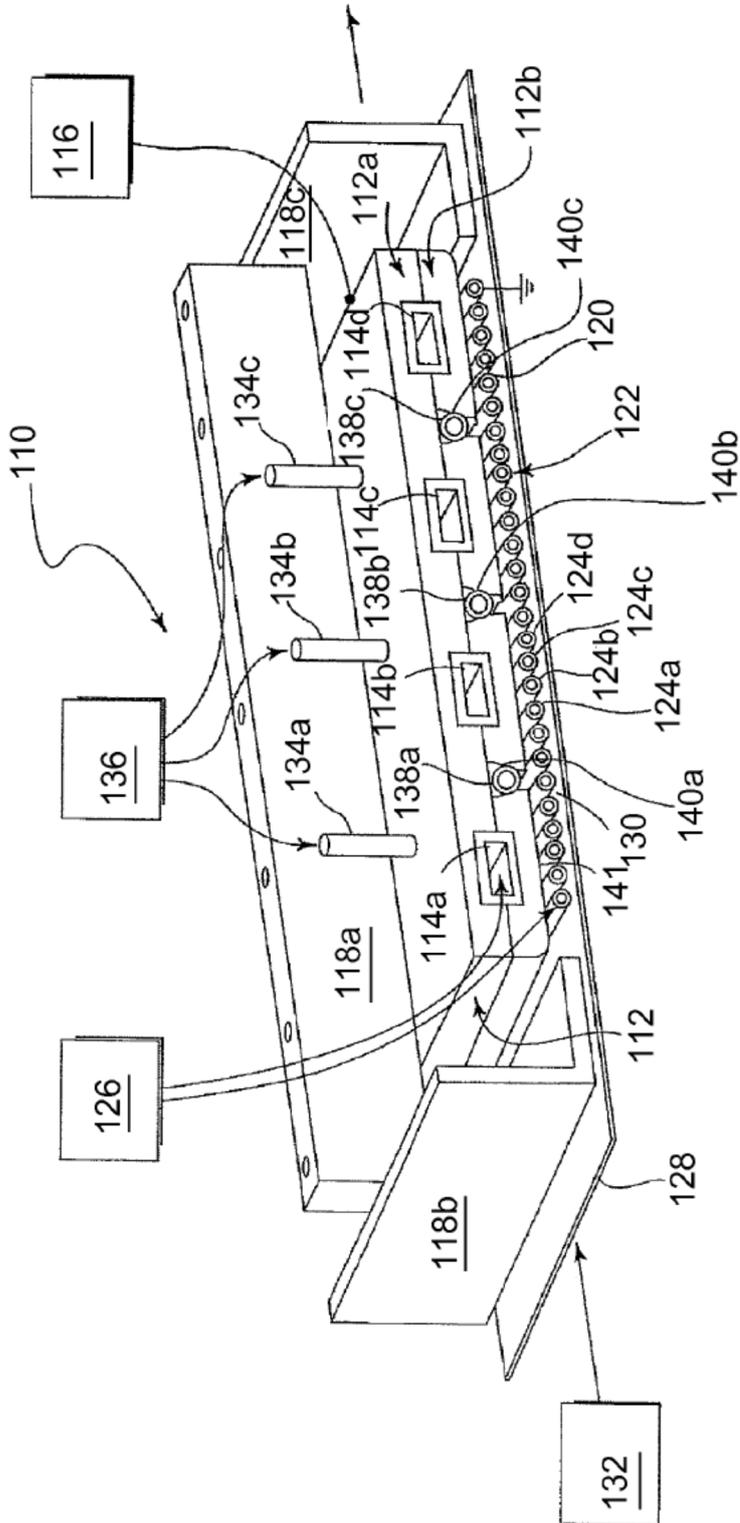


FIG. 2

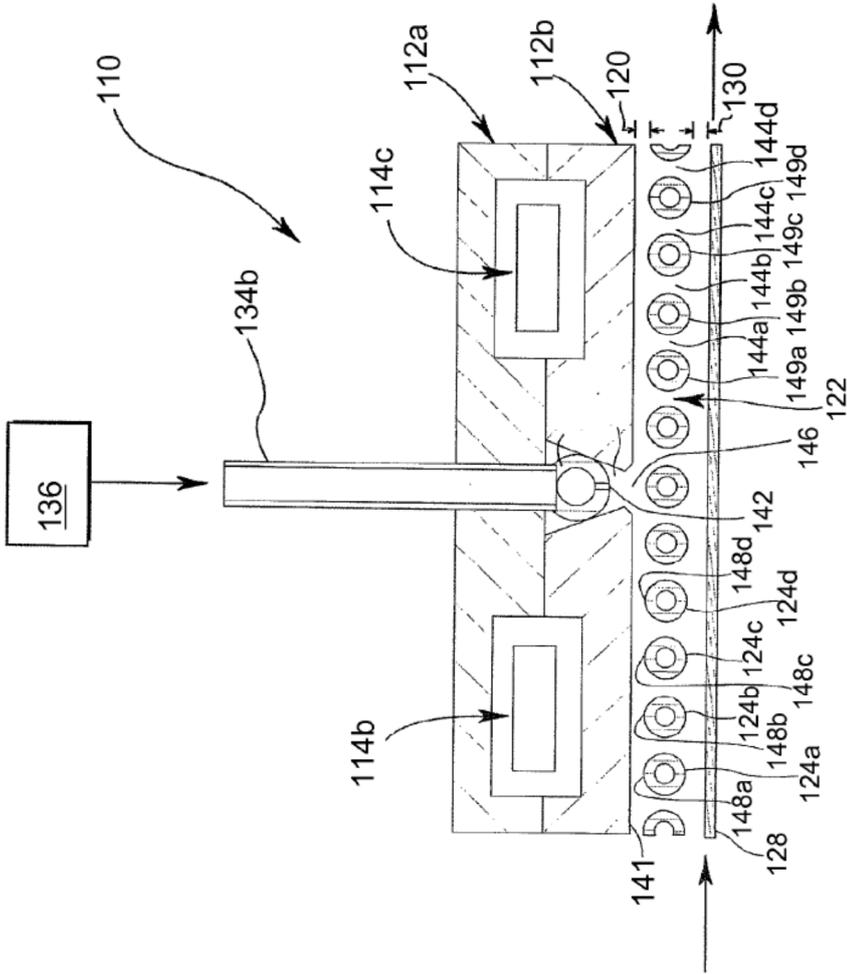


FIG. 3

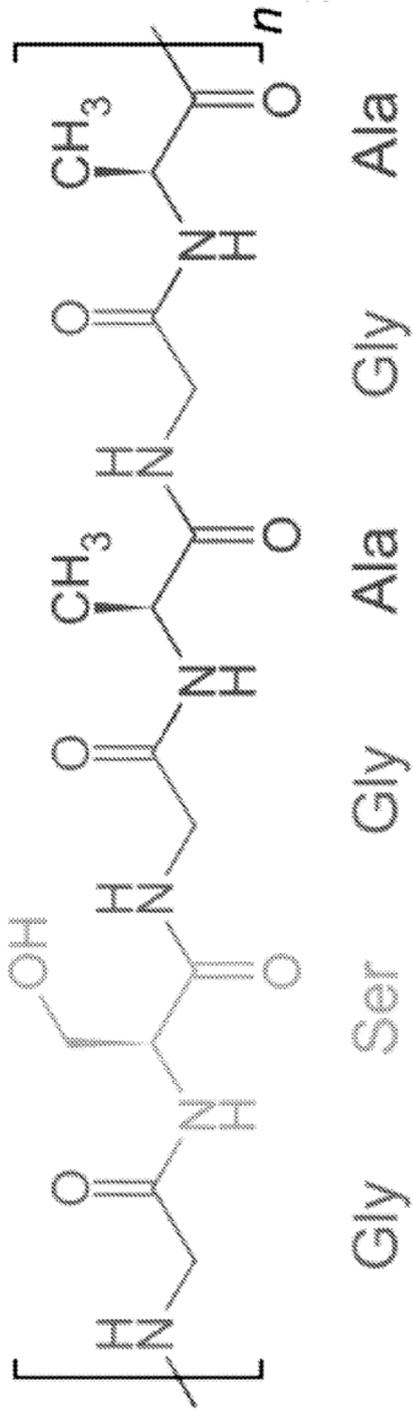


FIG. 4

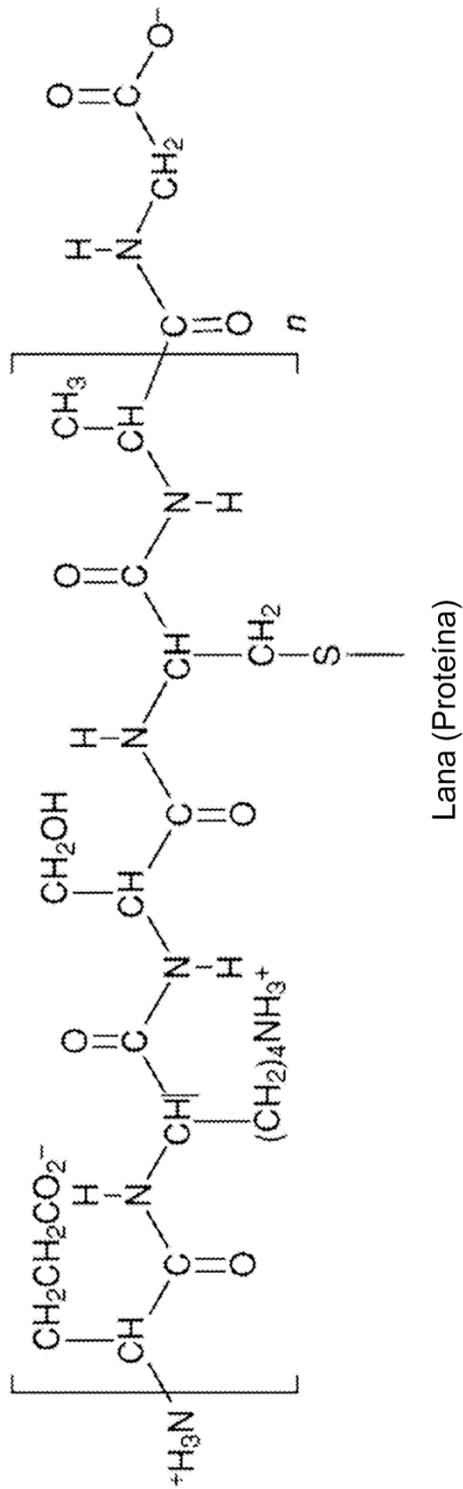


FIG. 5