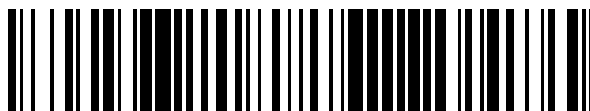


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 077**

51 Int. Cl.:

D06P 5/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2014 PCT/US2014/068911**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15088920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2014 E 14869878 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3080352**

54 Título: **Tratamientos con plasma para coloración de textiles**

30 Prioridad:

13.12.2013 US 201361915942 P

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

25.02.2021

73 Titular/es:

**THE NORTH FACE APPAREL CORPORATION
(100.0%)**

**3411 Silverside Road
Wilmington, DC 19810, US**

72 Inventor/es:

**GLADISH, JUSTIN LEE;
SMITH, MARY-ELLEN y
PAGE, GRAHAM C.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 808 077 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

Tratamientos con plasma para coloración de textiles

Solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio y la prioridad de la Solicitud Provisional de EE.UU. Nº de Serie 61/915.942 presentada el 13 de diciembre de 2013.

Antecedentes

La materia objeto inventiva se relaciona con colorantes para fibras, textiles y otros sustratos. Particularmente, se relaciona con la aplicación de colorantes naturales o sintéticos a superficies textiles. La materia objeto inventiva puede usar plasmas generados en sistemas a presión atmosférica para facilitar coloración de sustratos.

10 El material textil puede estar de una de varias formas tales como fibra, hilo, tela, prendas, etc. Los colorantes textiles se suministran tanto en formas sólidas como líquidas, por ejemplo, como polvos, gránulos, soluciones o dispersiones. En ciertos casos, se aplican precursores a materiales textiles para generar el colorante en el sitio dentro del textil.

15 Los colorantes textiles imparten color a un material textil, normalmente con un alto grado de permanencia, como resultado de su enlace químico o atrapamiento físico dentro o alrededor del material textil. Tanto los tintes como los pigmentos se usan en la coloración de textiles. Las primeras sustancias están presentes en solución en algún punto durante su aplicación, mientras que los pigmentos permanecen insolubles dentro de cualquier vehículo en el que se aplican así como dentro del material textil en sí mismo. Un tinte tiene una afinidad por un material textil y es soluble en un solvente adecuado para su aplicación a un sustrato dado. Los tintes pueden penetrar la fibra para tinto donde los pigmentos se fijan a la superficie. Los tintes se ven atraídos por las fibras debido a las interacciones químicas entre las fibras y el tinte. Grupos de reactivos unidos a un cromóforo (molécula de color) proporcionan la capacidad del tinte para reaccionar con la fibra sin afectar al color. Los enlaces se pueden realizar mediante enlaces de hidrógeno, enlaces iónicos o enlaces covalentes. Las interacciones complejas y las variables en el tinto se han documentado bien. Las áreas de variabilidad incluyen sustrato, productos químicos, preparación de sustrato y variaciones de procedimiento.

Los pigmentos imparten color; no obstante, los pigmentos no tienen una afinidad inherente por el material textil. Donde los tintes pueden difundirse en el material de fibra, los pigmentos se enlazan a la superficie de fibra. En algunos casos, el nombre puede diferir en si el colorante se suspende o disuelve en la solución.

30 Las técnicas de tinte actuales para textiles usan grandes cantidades de agua para aplicar el tinte. La tela primero se debe mojar para ayudar al tinte a penetrar en la tela. Estos procesos húmedos también usan una gran cantidad de calor y energía para curar y establecer el tinte. Después de que la tela se retira del tinte, la tela luego se calienta para quitar la humedad y fijar el tinte permanentemente a las fibras en la tela. Es sabido que antes de la aplicación de cualquier tinte, las telas se pueden tratar previamente a través de plasma atmosférico para condicionar o activar la superficie de la tela para recogida mejorada de tinte durante el procesamiento húmedo típico. La solidez del color, la reducción de la temperatura de curado y la humectabilidad/hidrofilia se pueden mejorar cada una siguiendo un tratamiento previo con plasma atmosférico apropiado. No obstante, tales tratamientos previos aún usan y están sometidos a todas las desventajas del procedimiento convencional de baño de tinte, intensivo en agua. Contribuyendo a las desventajas del planteamiento de portador de agua, se deben añadir otros productos químicos para controlar el pH, la alcalinidad y otros parámetros del baño.

40 Tradicionalmente, se ha usado agua como el medio de tinto entre las interacciones de la fibra y el tinte. Las fibras hidrófilas absorben agua (ésta rompe los enlaces de hidrógeno de la fibra interna y hace que la fibra se hinche con el agua. Esto permite que los tintes migren a la fibra y se enlace con la fibra. Cuando se aumenta la temperatura del agua, aumenta la hinchazón de la fibra y resulta un mejor tinto con el aumento de temperatura. Las fibras hidrófobas, poliésteres y poliamidas, no se hinchan en agua. Por lo tanto, el agua sirve como medio para transferir partículas de tinte pequeñas a ser depositadas en la superficie de la fibra. En este caso el agua puede servir como medio de transferencia de calor.

50 Aplicar un acabado textil implica comúnmente pasar una tela (tejida, de punto o no tejida) a través de un baño químico, seguido por un proceso de curado térmico. En el baño químico, la tela recoge o absorbe, algunos de los productos químicos en el baño. Estos productos químicos se llaman comúnmente "acabados" que incluyen repelentes de agua, antimicrobianos, protección UV y colorantes. Para ayudar con la solubilidad de los acabados químicos en el baño de productos químicos, a menudo se añaden tensioactivos y emulsionantes para crear suspensiones uniformes en el baño.

55 Actualmente, los procesos húmedos usados con textiles tienen varias desventajas. El secado y el curado de la tela tratada requieren que la tela sea expuesta varios minutos a temperaturas altas. Se pueden requerir grandes hornos y bastidores para evitar que la tela se contraiga, al tiempo que las temperaturas altas pueden alterar la caída y rigidez de la tela, o crear una sensación a la mano seca y rugosa. Los aditivos requeridos para solubilizar el acabado

5 en el baño pueden penetrar en la tela, dejar productos de descomposición, crear una película delgada o permanecer como impurezas. Algunas impurezas pueden no quitarse y dar como resultado la eliminación del acabado durante ciertas prácticas de limpieza del hogar. Debido a que la composición del baño químico y el cambio de pH con el tiempo a medida que el acabado se absorbe sobre la tela, el baño se debe sustituir periódicamente. Esto tiene un
 10 coste de los productos químicos usados en el proceso, así como para el medio ambiente, si no se filtran correctamente. Además, la química del baño de tinte se debe monitorizar y ajustar constantemente. Se usan grandes cantidades de agua durante estos procesos de acabado, así como energía para curar la tela a temperaturas relativamente altas. Además, en cada paso en el proceso hay equipos y pasos especializados – baño, hornos, limpieza y reciclado de baños y agua. Los equipos requeridos para todos los pasos ocupan una huella considerable en el suelo de la fábrica, añadiéndose a la complejidad y gastos de operaciones.

Otras áreas que tienen una necesidad de construcción eficiente y simplificada de productos finales con múltiples propiedades incluyen ropa de cama, mantelerías, tapicería, cortinas, carpas, toldos, etc.

15 Por consiguiente, hay una necesidad sustancial de aplicaciones de colorantes textiles y construcciones y métodos de fabricación mejorados que aborden las necesidades mencionadas anteriormente. Estas y otras diversas necesidades se abordan por la materia objeto inventiva descrita en la presente memoria.

El documento JP 2010 100953 A describe el tratamiento de un sustrato con especies reactivas en plasma a presión atmosférica. Las especies reactivas no incluyen un cambio de color del sustrato. Los documentos JP H02 259160 A, JP H02 47378 A y SU 1 489 229 A1 describen la coloración de sustratos textiles con plasma a baja presión.

20 El documento WO2005/038125 A1 describe una impregnación de tinte en un textil y difundirlos a través de plasma, seguido por un paso de fijación térmica.

Compendio

En general, la materia objeto inventiva se relaciona con métodos de tratamiento de un sustrato según la reivindicación 1, tal como un textil para mejorar las propiedades del sustrato. En algunos aspectos, la materia objeto inventiva contempla proporcionar un sustrato que tiene una forma en general de lámina o plana.

25 En ciertas realizaciones, la materia objeto inventiva se dirige a un método de tratamiento de un sustrato, que comprende proporcionar un sustrato que tiene una forma en general de lámina o plana o una forma de fibra o hilo; proporcionar un colorante a ser establecido en la superficie del sustrato; y someter el sustrato y el colorante a especies reactivas de un plasma generado por el aparato de plasma atmosférico hasta que el colorante se establece en la superficie del sustrato.

30 En otras realizaciones, la materia objeto inventiva se dirige a un método de tratamiento de un textil, que comprende proporcionar un textil; proporcionar un colorante a ser establecido en la superficie del textil; someter el textil y/o el colorante a las condiciones de plasma suficientes para establecer el monómero colorante en la superficie; y continuar las condiciones hasta que se establezca el colorante.

35 Aún en otras realizaciones, la materia objeto inventiva se dirige a un método de establecimiento de un colorante en un sustrato, que comprende realizar una operación de grabado sobre un sustrato usando un plasma, particularmente un plasma generado a condiciones atmosféricas, para crear una textura de superficie deseada en la superficie del sustrato; y depositar un colorante en la superficie bajo condiciones de plasma atmosférico; y permitir que el colorante se establezca a la superficie del sustrato.

40 En otras realizaciones más, la materia objeto inventiva se dirige a una creación según la reivindicación 13 que comprende un material de sustrato y un colorante establecido en la superficie del sustrato y en donde el sustrato comprende un material textil que tiene una forma en general de lámina o plana y el textil incluye una capa de tratamiento de superficie atacada químicamente y un complejo de colorante y material de sustrato en la capa atacada químicamente.

45 Como se usa en la presente memoria, "textil" se usa en el sentido más amplio, esto es, una lámina delgada tejida, de punto, de fieltro u otra tejida o no tejida de material maleable útil como una tela o paño en artículos acabados tales como artículos de prendas de vestir, calzado y tapicería. Los textiles pueden consistir en fibras sintéticas, fibras naturales, mezclas, así como materiales de fibra de base biológica. Los textiles se pueden usar en cualquier número de aplicaciones, incluyendo prendas de vestir informales, de negocios o uniformes, muebles para el hogar, tapicería de muebles o transporte, artículos de hostelería, tales como mantelerías o servilletas, alfombras, fieltros, muebles de exterior, lonas o pantallas solares, y cualquier otro artículo fibroso. Las telas pueden ser sustratos no tejidos fibrosos y flexibles, tales como papel y vendas de papel, prendas de vestir desechables o toallitas.

50 La clase de operaciones de procesamiento con plasma conocida como procesamiento por "plasma atmosférico" es particularmente adecuada para aplicar colorantes a textiles, según la materia objeto inventiva. Las operaciones con plasma facilitan interacciones novedosas de tinte u otro colorante a la superficie de un sustrato al que se aplica el
 55 colorante para impartir de manera visible color.

5 Los métodos de la materia objeto inventiva eliminan o reducen sustancialmente la necesidad de agua en todo el proceso de tinte. Los métodos también reducen sustancialmente la energía requerida para calentar la tela a temperaturas de curado altas, como se requiere actualmente para fijar permanentemente los tintes a las telas. El tintado por plasma no requiere grandes hornos para eliminar el agua del sustrato tratado. Además, el depósito de solución para soluciones de tinte mantendrá una solución constante y nunca se diluye – es más fácil añadir más solución en masa que ajustar constantemente la química de baño de tinte como lo es en los procesos convencionales actuales.

Eliminar las entradas del proceso de los baños de tinte también libera grandes cantidades de espacio de procesamiento en el suelo de la fábrica.

10 En otras realizaciones, la segunda técnica de aplicación de la materia objeto inventiva se dirige a aplicación de un tinte u otro colorante directamente a una tela u otro sustrato a través de un proceso de almohadilla. La tela tratada entonces se somete a un proceso con plasma para curar el tinte y atacar permanentemente el tinte para la superficie de la tela. Este método también reducirá de manera sustancialmente ventajosa el agua y la energía consumidas en relación con los procesos convencionales basados en agua.

15 Colectivamente, usar plasma atmosférico para aplicar tinte a telas o para curar el tinte en la tela reducirá los tiempos de procesamiento, reducirá el coste, y proporcionará menos presión en el medio ambiente. El proceso inventivo incluye la aplicación de todos los colorantes y tipos de tintes incluyendo tintes sintéticos y orgánicos y mezclas de los dos sobre la superficie de todos los sustratos. Los sustratos incluyen textiles de telas tejidas, no tejidas y de punto compuestos de fibras sintéticas, naturales, y de base biológica y cualquier combinación de cada una. Los procesos inventivos se extienden a aplicaciones de colorantes para pieles, pieles sintéticas y termoplásticos de la misma composición de química de superficie.

20 En ciertas realizaciones, la materia objeto inventiva se dirige a un método de tratamiento de textiles, que comprende: aplicar un colorante al sustrato mediante impresión por chorro de tinta, tintado de CO₂ supercrítico, o tintado de solución; y someter el textil a unas especies reactivas desde un plasma generado por un aparato de plasma atmosférico hasta que el colorante se establece en la superficie del sustrato.

Éstas y otras realizaciones se describen en las siguientes descripciones detalladas y las figuras.

La anterior no se pretende que sea una lista exhaustiva de las realizaciones y características de la materia objeto inventiva. Los expertos en la técnica son capaces de apreciar otras realizaciones y características a partir de la siguiente descripción detallada en conjunto con los dibujos.

30 La siguiente es una descripción de diversas líneas inventivas bajo la materia objeto inventiva.

Breve descripción de los dibujos

Las siguientes figuras muestran realizaciones según la materia objeto inventiva, a menos que se señale como se muestra en la técnica anterior.

35 La FIG. 1 es una representación esquemática de un aparato de la técnica anterior que se puede adaptar para su uso en un método según la materia objeto inventiva de tratamiento de sustratos con un colorante bajo una operación con plasma.

La FIG. 2 es una vista en perspectiva de otra realización posible de un aparato de la técnica anterior que se puede adaptar para su uso en un método según la materia objeto inventiva de tratamiento de sustrato con un colorante bajo una operación con plasma.

40 La FIG. 3 es una representación de una vista lateral del aparato de procesamiento con plasma mostrado en la FIG. 2.

Descripción detallada

Visión de conjunto

45 Los expertos en la técnica reconocerán que son posibles muchas modificaciones y variaciones en los detalles, materiales y disposiciones de las partes y acciones que se han descrito e ilustrado con el fin de explicar la naturaleza de la materia objeto inventiva, y que tales modificaciones y variaciones no se apartan del alcance de las reivindicaciones contenidas en el mismo.

50 En algunas de sus realizaciones posibles, la materia objeto inventiva se dirige en general a la aplicación de colorantes a las superficies de materiales de sustrato para impartir los colores y combinaciones de colores deseados (es decir, combinaciones de dos o más colores diferentes) a los sustratos. Por “aplicación a la superficie”, se quiere decir de manera general que el colorante se aplica como material depositado que en última instancia enlaza, o de otro modo se fija a, o atrapa en, el material de superficie del sustrato suficientemente para fomentar la apariencia de un color deseado en la superficie del sustrato que es atribuible al menos en parte al colorante. La fijación del

5 colorante de una manera permanente o semipermanente (es decir, capaz de permanecer sustancialmente fija a través de instancias repetidas de uso normal y lavado del artículo coloreado) se puede conocer en la presente memoria como el “establecimiento” del colorante. El establecimiento de un colorante en la superficie de un sustrato significa en la superficie y/o en un nivel más profundo por debajo de la superficie pero con una visibilidad de superficie suficiente para impartir las características de color deseadas.

Aunque mucho de la siguiente descripción puede aplicarse a todos los tipos de colorantes, los tintes se usarán como ejemplo primario de un colorante para ilustrar la materia objeto inventiva y los principios de operación.

10 Los sustratos contemplados específicamente bajo la materia objeto inventiva incluyen textiles. Los textiles no están limitados a ningún tipo particular. Como se usa en la presente memoria, “textil” se usa en el sentido más amplio, esto es, una lámina delgada tejida, de punto, de fieltro u otra tejida o no tejida de material flexible útil como una tela o paño en artículos acabados tales como artículos de prendas de vestir, calzado y tapicería. Los textiles pueden consistir en fibras sintéticas (normalmente a base de petróleo), fibras naturales, mezclas, así como materiales de fibras de base biológica.

15 En algunas de sus realizaciones posibles, la materia objeto inventiva se relaciona con coloración de textiles tejidos o no tejidos como sustratos (que también se pueden conocer en la presente memoria como “sustratos”) en una operación de procesamiento con plasma. La clase de operaciones de procesamiento con plasma conocida como procesamiento por “plasma atmosférico” es particularmente adecuada para crear tales modificaciones. Modificaciones de textiles en la naturaleza de aplicación de colorantes a superficies textiles se contemplan particularmente por la materia objeto inventiva.

20 Los procesos húmedos de textil actuales son intensivos en energía y recursos. Los procesos textiles tales como tintado, que aplican repulsión de agua o de manchas, y otros tratamientos de superficie requieren grandes cantidades de agua y grandes cantidades de energía para secado, y mantener las temperaturas de curado. Los equipos de tintado húmedo también tienen una huella grande en el suelo de la fábrica. Por consiguiente, hay una necesidad de procesos textiles mejorados que usen poca o nada de agua. También hay una necesidad de que tales procesos requieran menos energía y espacio, y menos productos químicos y productos biológicos. Seleccionando las condiciones de plasma que modifican la superficie de un sustrato con respecto a variar la hidrofobia/hidrofilia, se puede usar el procesamiento con plasma para impartir características tales como capacidad de tintado y/o la repulsión de agua o de manchas. Por ejemplo, los tintes que son predominantemente hidrófobos enlazarían mejor con una superficie de sustrato que se ha modificado para ser más hidrófoba.

30 La tecnología de plasma ha estado desde alrededor de al menos los años 1960. El plasma se considera de manera general una fase gaseosa de la materia caracterizada por especies excitadas tales como iones, electrones libres y una cantidad de energía radiante visible, UV y de 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 se clasifica de manera general como térmico o no térmico. En plasma térmico, se alcanza una temperatura de varios miles de grados, que es destructiva de textiles y otros materiales comunes. Los plasmas no térmicos se pueden conocer como plasmas “fríos” debido a que se pueden mantener a bajas temperaturas tales como un intervalo entre 0-100 grados Celsius. Hay dos tipos de plasma frío que se puede usar en aplicaciones textiles: baja presión, es decir, presión subatmosférica (aproximadamente 1-100 pa), y atmosférica (ambiente).

40 El plasma atmosférico está disponible en una serie de formas diferentes: tratamiento de corona, descarga de barrera dieléctrica, combinaciones híbridas y descarga incandescente atmosférica. Una desventaja de tratamientos con plasma de baja presión es que se realizan en un recipiente contenido, bajo vacío. Por lo tanto, se limitan a procesamiento por lotes de procesamiento de textiles no continuo. Para la velocidad de procesamiento de textiles en un proceso de rollo a rollo para grandes volúmenes, el procesamiento por lotes no es eficiente. Por otra parte, con los avances recientes en los tratamientos con plasma atmosférico, ahora existe la posibilidad de procesamiento continuo de textiles. Debido a que el plasma atmosférico puede ser un proceso de rollo a rollo y puede imitar reacciones a alta temperatura a temperatura ambiente, promete ser un proceso ideal para usar la modificación de textiles.

50 Los textiles tienen limitaciones a temperaturas de curado y proceso altas. Aunque muchos parámetros influyen en el tratamiento con 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 energéticamente y respetuoso con el medio ambiente. La reducción de tamaño de los procesos con plasma a alta temperatura convencionales es que la modificación de superficie y la modificación molecular están limitadas por la naturaleza agresiva del plasma. El plasma destruye las cadenas moleculares de la molécula inyectada en el plasma y los fragmentos del 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 a la permeabilidad del 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 efectos despreciables sobre la capacidad de transpiración de la tela.

Las especies ionizadas en el plasma pueden ocurrir cuando se pone un voltaje a través del gas. Los radicales presentes en el plasma reaccionan con la superficie de un sustrato y/o con otras especies en el plasma. Las reacciones en el plasma pueden transformar superficies de sustrato de diversas formas. Las especies y la energía en el plasma se pueden usar para atacar químicamente o limpiar una superficie del sustrato. El plasma puede permitir puede causar diversas formas de activación de superficie de sustrato. Por ejemplo, las condiciones de plasma pueden causar la rotura de los 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/fregado), y deposición de recubrimientos conformales. En estos procesos, se da a una región específica de superficie altamente específica de un material textil (por ejemplo, <1000 Å) nuevas propiedades deseables sin afectar negativamente a las propiedades en masa de las fibras constituyentes u otro material constituyente. Para ilustrar unas pocas aplicaciones textiles, las superficies pueden ser ásperas o alisadas. Se pueden hacer más hidrófobas o hidrófilas. La modificación química de la superficie puede ocurrir mediante la fijación de grupos funcionales a la superficie del sustrato. La polimerización de plasma de películas delgadas también es una opción. Durante el proceso con plasma, se pueden enlazar entre sí monómeros o polímeros o polimerizar en la superficie del sustrato y proporcionar películas delgadas de diversas superficies y alteraciones de rendimiento técnico. El tratamiento previo y la modificación de superficie se pueden lograr usando solamente la interacción de gas de plasma/sustrato. Para aplicar películas delgadas y grupos funcionales, por ejemplo, se inyectan cantidades pequeñas de productos químicos a través de una jeringa, o neblina, en la nube de plasma, o como una neblina en la superficie del sustrato donde el sustrato luego pasa inmediatamente bajo la nube de plasma. Ciertos plasmas de gas se usan para ciertos efectos: Argón - modificaciones de la aspereza de la superficie, Oxígeno - modificaciones de la superficie y de la energía de la superficie; amoniaco y dióxido de carbono – modificaciones de la reactividad química de la 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 una polimerización sin alterar químicamente el recubrimiento de polímero creado. Adiciones de los gases reactivos mencionados anteriormente (H_2 , N_2 , NH_3) pueden alterar el rendimiento y la composición del polímero resultante. Estas mezclas pueden inducir reacciones de condensación o enlace cruzado de cadenas de polímeros. Por ejemplo, la adición de H_2 podría dar como resultado la condensación de un monómero a través de la pérdida de un grupo OH por medio de una reacción de condensación. Además, para aumentar la durabilidad de los monómeros, las adiciones de N_2 y NH_3 pueden inducir a reticulación de cadenas de polímeros. Los caminos propuestos de reacciones de polimerización inducidas por plasma entre la polimerización de monómero a tela o de monómero a monómero se han documentado en la bibliografía. El tratamiento con plasma se ha estudiado por otros para la aplicación de repelente de agua y un acabado secundario. Un repelente de agua se ha combinado con un retardante de llama. Los monómeros retardantes de llama y repelentes de agua se mezclaron en un baño y se aplicaron al sustrato. El acabado entonces se curó simultáneamente usando plasma de descarga incandescente atmosférica. Esta investigación muestra una aplicación que promete incluir acabados secundarios de repelentes de agua, antimicrobianos, retardantes de llama, química de tintes, etc., en la alimentación con monómeros de proteínas. Por lo tanto, la adición de uno o más acabados funcionales secundarios se puede incluir en el tinte u otra materia prima de colorante o en una materia prima aplicada por separado. Por ejemplo, los acabados secundarios en una materia prima diferente se pueden añadir a través de pasos adicionales a través del plasma atmosférico.

La siguiente es una realización posible para la aplicación de colorantes a sustratos textiles, y acabados secundarios opcionales posteriormente. En un primer paso, el paso de aplicación previa, un sustrato, por ejemplo, una tela se somete a tratamiento previo con plasma que activa la superficie de tela. En un segundo paso, un colorante, tal como un tinte o pigmento se aplica a la superficie activada de la tela en forma de vapor (o a través de adición de relleno). En un tercer paso, la superficie de tela con el colorante aplicado se somete a una segunda exposición al plasma. Este proceso de múltiples pasos se puede usar para optimizar la composición del colorante, por ejemplo, una composición de solución de materia prima de tinte, y parámetros de plasma, tales como tasa de flujo, etc., al proceso de un solo paso de paso de la tela a través de la mezcla de plasma y tinte y que permite la deposición, enlazando el tinte sobre la tela en un paso de tratamiento con plasma de un solo paso. Además, se pueden añadir opcionalmente acabados secundarios a la tela y la solución de materia prima bajo estos procesos.

Las condiciones de plasma están a alrededor de la temperatura ambiente y a alrededor de la presión atmosférica. Los tintes contemplados a continuación se pueden inyectar en una cámara de plasma como una pulverización de líquido o vapor o partículas atomizadas y se espera que cumplan con las condiciones del proceso por plasma. Cuando se crea el plasma, a través de una adición de voltaje, se crean especies activas, que colisionan con la superficie textil. Para el textil, el plasma normalmente reacciona con el carbono o los heteroátomos del sustrato y puede formar grupos funcionales de radicales libres activos. Cuando un colorante tal como moléculas de tinte se inyecta en el plasma, se debería enlazar y curar sobre los grupos de superficie activos del sustrato a través de enlace químico.

Para tela y sustratos parecidos, debido a que el plasma atmosférico está a alrededor de las condiciones ambiente, no es necesario acondicionar previamente la tela a la humedad del aire. En algunas posibles realizaciones, el proceso general implica mover la tela a la cámara de plasma y someter la tela a tintes a presión atmosférica, seguido de establecimiento rápido del tinte sobre la superficie de tela por el plasma para lograr un recubrimiento uniforme que no afecta a la caída o la capacidad de transpiración de la tela. La cantidad de tinte depositado (y/o establecido) puede depender de la tasa de flujo del tinte y la velocidad escenificada o el tiempo de residencia en la

cámara bajo las condiciones de plasma. Los cambios en el tiempo pasado en la cámara bajo las condiciones de plasma pueden aumentar la saturación del colorante en la superficie del sustrato. Además, el proceso se puede repetir numerosas veces para aumentar la concentración de colorante para impartir las propiedades de color deseadas sin afectar a la caída o la rigidez de la tela.

- 5 Generalmente, el plasma puede crear especies activadas de corta duración en la superficie del sustrato. Debido a que las operaciones con plasma atmosférico usan química de radicales libres a temperatura ambiente, los tintes se espera que permanezcan estables en operaciones con plasma. No obstante, es posible que los colorantes en sí mismos se puedan llegar a activar en el plasma. Por ejemplo, si tanto un tinte como un sustrato de tela se activan por plasma, los radicales libres de cada material pueden enlazarse unos con otros. Si la activación de los tintes llega a ser problemática o destruye el material del tinte, sería posible alterar el gas alimentado para especificar la formación de radicales. Otra posibilidad es depositar los tintes y usar las especies activas del plasma como agentes que enlazan las moléculas de tinte y el sustrato entre sí.

- 10 En resumen, 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 el tinte dispersado en el plasma o en el sustrato en comunicación con el plasma o especies activas del plasma. El plasma se puede usar para crear especies activas, tales como hidroxilos, aminas, peróxidos, en las moléculas de tinte y/o en las superficies de los sustratos.

- 15 Aunque los plasmas a presión atmosférica típicamente usan helio (por ejemplo, para deposición de polímero) como el gas portador, se pueden usar otros gases o mezclas. No obstante, el helio es un átomo pequeño que puede carecer de niveles de energía de vibración, electrónica y rotacional suficientes para causar una ionización alta. Se pueden usar otros gases como gas portador en la creación de plasmas 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 sustratos textiles, así que los gases y las condiciones de proceso se seleccionarán en consecuencia.

- 20 Clases, mecanismos y aplicaciones de tintes

En algunas realizaciones, la materia objeto inventiva se dirige a métodos de aplicación de colorantes, tales como tintes sobre y dentro de la superficie de un material textil u otro sustrato de modo que la visibilidad del colorante imparta color a la superficie.

- 25 Se espera que la mayoría de las clases de tintes se mantengan en condiciones de plasma y se conviertan en especies reactivas de plasma. Bajo el plasma, la mayoría de clases de tintes se espera que sean lo suficientemente energéticos para ser convertidos en especies activas sin degradación. Alternativamente o además, la superficie del sustrato se someterá al plasma y llegará a ser activada por el plasma, y el tinte, en forma activada y no activada por el plasma, se curará en el sustrato en el plasma.

- 30 La química de tintes se puede clasificar por la composición química y la aplicación del tinte a fibras específicas. Por ejemplo, diversas químicas se clasifican bajo tintes ácidos, tintes básicos, tintes dispersos, directo o sustantivo, mordiente y cromo, pigmento, orgánico, solvente, azoico, azufre, tintes de acetato de rayón, tintes de nailon, tintes de acetato de celulosa y tintes de tina. Para fibras de celulosa estos métodos de aplicación incluyen: tintes directos, tintes de azufre, tintes azoicos, tintes de reactivos y tintes de tina. Las proteínas y las fibras sintéticas usan métodos de aplicación de tintes ácidos, tintes básicos y tintes dispersos. Los tintes usados para cada aplicación se clasifican además en 13 grupos según su estructura química: tintes azoicos, tintes de antraquinona, tintes de benzodifuranona, tintes carbonílicos aromáticos policíclicos, tintes índigoides, tintes de polimetina y afines, tintes de estirilo, tintes de di-arilo y tri-arilo carbonio, tintes de ftalocianina, tintes de quinoftalona, tintes de azufre, tintes nitro y nitroso, y tintes diversos.

- 35 Los tintes ácidos contienen grupos reactivos ácidos: $-\text{SO}_3\text{H}$, y son aplicables a fibras que contienen grupos básicos tales como grupos amino libres: $-\text{NH}_2$. La lana consiste en queratina, una proteína. La fibra incluye el aminoácido prolina y 18 alfa-aminoácidos. Algunos de los aminoácidos contienen grupos ácidos y básicos. El sitio de absorción del tinte principal es los grupos de aminoácidos. Debido a que la lana es anfótera puede absorber tintes ácidos o básicos. El nailon también tiene grupos amino; no obstante, el número de estos grupos finales depende de cómo se fabricó la fibra y del peso molecular. El nailon es un polímero termoplástico y la tasa de tinteado se ve afectada por la temperatura y el pH del baño de tinte. Los tintes básicos (catiónicos) son aplicables sobre fibras que contienen grupos ácidos. Estas fibras contienen grupos de carboxilo, $-\text{COOH}$, o ácido sulfónico, grupos $-\text{SO}_3\text{H}$.

- 40 Los tintes dispersos son casi insolubles en agua. Éstos se pueden aplicar a nailon, acetato de celulosa y otras fibras. No obstante, los tintes dispersos se aplican típicamente a fibras hidrófobas tales como poliésteres. Los agentes de dispersión se usan en el baño de tinte para ayudar a dispersar el tinte insoluble y aumentar la tasa de absorción de tinte. Los portadores también pueden ayudar a aumentar la afinidad para el poliéster, así como alterar el tamaño de la molécula de tinte para aumentar la difusión. Estos cambios también pueden alterar la solidez del tinte en la fibra. Por ejemplo, los baños de tinte de temperatura de agua alta (por ejemplo, alrededor de 140°C) pueden ayudar a que

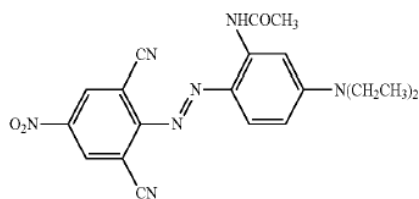
las moléculas de tinte más grandes se difundan en la fibra. Este método térmico ayuda a proporcionar una mejor solidez del color.

Debido a la energía de superficie baja, el polipropileno es hidrófobo. El polipropileno tiene hidrofilia débil y no reacciona a tintes catiónicos. Tratar previamente el polipropileno con plasma de oxígeno puede incorporar oxígeno en forma de sitios C-O y O-H en la superficie del material. Estos sitios aumentan el consumo de tinte de polipropileno de tintes catiónicos (básicos). De manera similar, tratar previamente la tela usando un gas nitrógeno puede crear grupos N-H en la superficie del material, aumentando el agotamiento del tinte de directo (tintes aniónicos). El tratamiento previo de una mezcla de lana/poliéster en un plasma de nitrógeno y un plasma de aire puede inducir grupos NH₂, dando como resultado un aumento de consumo de tintes aniónicos (tintes ácidos). Usando un tratamiento previo de plasma de gas de oxígeno/nitrógeno/y aire, las mezclas de lana/poliéster pueden mostrar un aumento de consumo de tinte básico por la formación de grupos COO- y OH- reactivos.

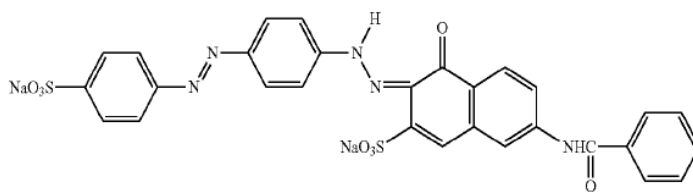
La aplicación con éxito de colorantes a las fibras es dependiente de la afinidad de un colorante dado con un sustrato dado. Debido a esto, los colorantes se modifican para enlazar específicamente con la carga de la fibra con una mayor afinidad a la fibra que a la solución portadora dentro de la que está suspendido o disuelto el colorante. Cada colorante tiene un diseño molecular complementario para enlazar con una fibra dada. La selección o diseño de la molécula de colorante tiene en cuenta muchos factores, incluyendo la afinidad al sustrato, la durabilidad al lavado, la resistencia a UV y otros parámetros requeridos para cada uso final del producto específico. Si bien lo siguiente es un resumen básico, es sabido que muchos mecanismos de tinte se pueden modificar para enlazar con fibras no enumeradas a continuación. Se pueden añadir productos químicos adicionales a las soluciones de tinte para alterar las reacciones permitiendo, por ejemplo, tintes ácidos para tinter lo que son normalmente fibras tintadas básicas, y tintes básicos para tinter lo que son normalmente fibras tintadas ácidas, etc. A continuación está un esquema básico de los mecanismos de tinte y cómo puede tener lugar un proceso con plasma de los procesos de tinte actuales usando agua como portador.

Poliéster

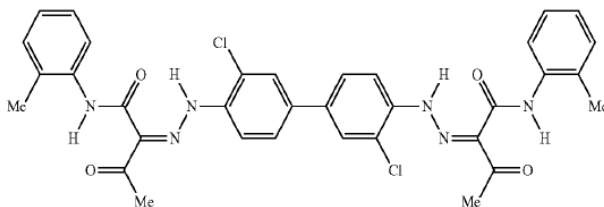
Los tintes dispersos se pueden usar para tinter de poliéster. Los tintes dispersos están diseñados para ser hidrófobos en su naturaleza. De esta forma, los tintes se absorben fácilmente sobre superficies hidrófobas de poliéster (es decir, iguales disuelven iguales). Estos tintes no funcionarán normalmente para polímeros hidrófilos tales como Celulosa (algodón). A continuación está una estructura de tres tintes dispersos básicos. Estos tintes son típicamente compuestos azoicos con grupos R-N=N-R' o compuestos de antraquinona con una fórmula general C₁₄H₈O₂.



Disperso Azul 165



Directo Rojo 81



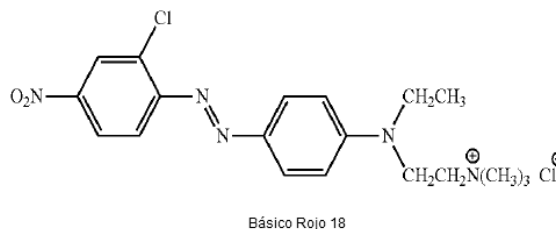
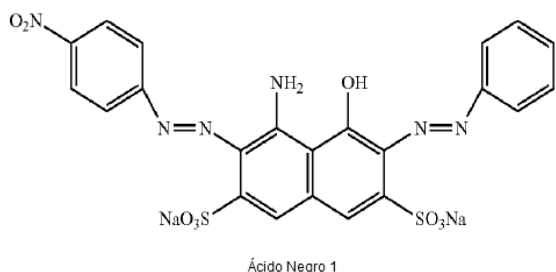
Pigmento Amarillo 14

Nailon y proteínas

Los tintes usados para fibras de nailon y proteínas normalmente forman enlaces iónicos dentro de los polímeros de la fibra. Los enlaces iónicos son enlaces entre dos iones con cargas opuestas. El nailon, la lana y otras fibras de polímero basadas en proteínas transportan una carga positiva (conocida como que es catiónica). Por lo tanto, los tintes deben transportar una carga negativa para ser atraídos a y enlazados con la carga positiva de las moléculas en la fibra y viceversa. Los tintes para estas fibras son conocidos como tintes ácidos. Los tintes ácidos no pueden enlazarse normalmente con los sustratos de celulosa debido a que los tintes no pueden formar enlaces iónicos fuertes con ellos. Este proceso de enlace dependiente de la carga se muestra en el diagrama a continuación. Este enlace es similar al enlace en la sal de mesa. A continuación está un mecanismo de tinte esquemático para el proceso de enlace dependiente de la carga de tinte en nailon.



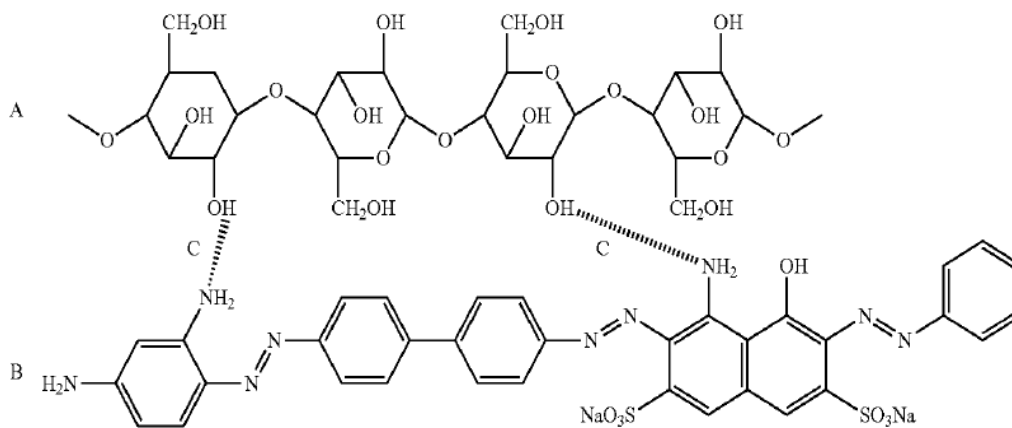
A continuación están las fórmulas químicas básicas para un tinte ácido negro, y un tinte básico rojo.



5 Los tintes básicos se unen a las cadenas principales de polímeros que tiene una carga negativa. El poliéster no formará enlaces iónicos con un tinte básico cargado positivamente debido a la repulsión de las cargas. No obstante, la lana y la seda tienen cada una grupos carboxilatos (-CO₂). Este grupo de carboxilos tiene una carga negativa que formará un enlace iónico con una molécula de tinte cargada positivamente.

Fibras de celulosa

10 Las fibras de celulosa tales como: algodón, rayón y lino son hidrófilas. Al contrario que las fibras de poliéster, que son hidrófobas, los tintes de celulosa se requiere normalmente que sean hidrófilos (iguales atraen iguales). Ni las fibras de celulosa ni de poliéster tienen moléculas fuertemente cargadas que puedan formar enlaces iónicos con las moléculas de tinte. En su lugar, la afinidad del tinte con la fibra se determina por fuerzas electrostáticas conocidas como enlace de hidrógeno. Esta es una fuerza fuerte donde las moléculas poseen cargas parciales (momentos de dipolo) creadas por los átomos contenidos dentro de ellas. Estas cargas interactúan con el dipolo de carga opuestamente de moléculas adyacentes. Este enlace es una fuerza de atracción solamente y las moléculas no comparten electrones. A continuación está un ejemplo de enlace de hidrógeno de fibra de celulosa (A) con un tinte directo (B).

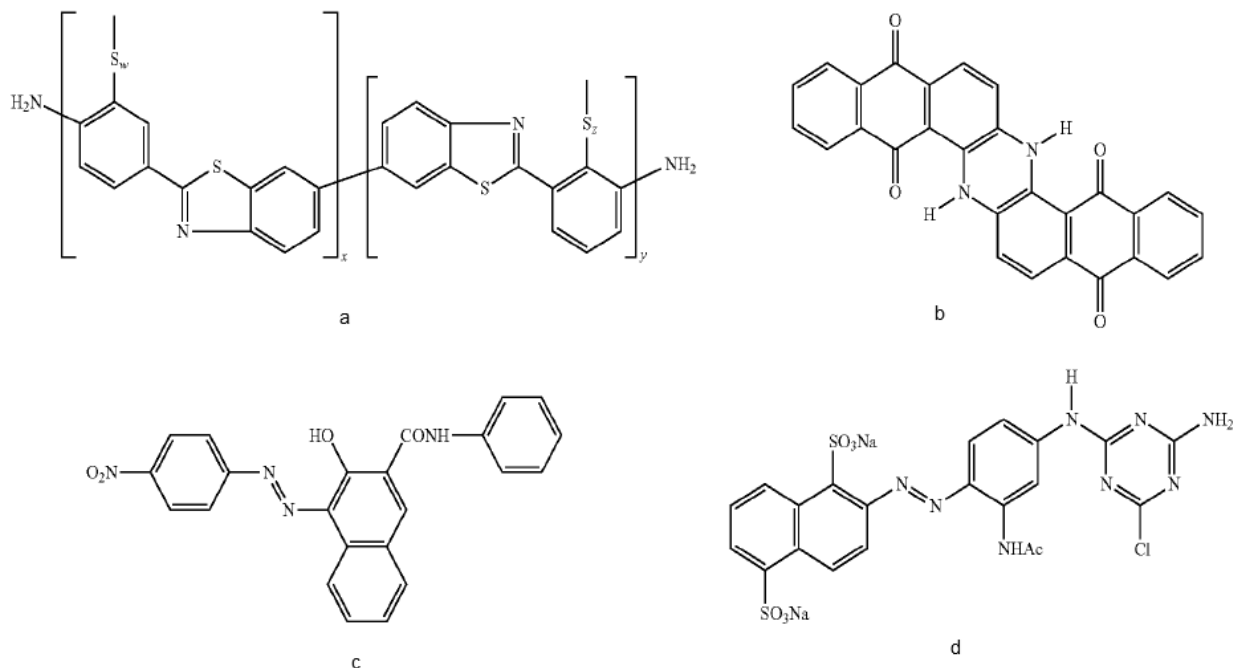


20 Las clases de tinte para fibras de celulosa incluyen tintes azoicos, de tina, de azufre, directos y reactivos. Cada uno de estos tintes debe ser normalmente soluble en agua. Debido a que las moléculas de tinte pueden formar enlaces de hidrógeno, se solubilizan en agua. El agua tiene momentos de dipolo y está parcialmente cargada. Debido a esto, el agua puede formar y romper enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, el agua es un buen solvente para muchos productos químicos y puede rodear las moléculas de tinte, suspendiendo de este modo las moléculas de tinte en la solución. Los enlaces de hidrógeno en las moléculas de tinte se dirigen entonces a la fibra a medida que se evapora el agua.

25 La investigación actual ha demostrado que la aplicación de reactivos catiónicos al algodón puede cambiar la carga en el algodón de negativa a positiva. Esto aumenta la afinidad de tintes aniónicos. Actualmente, los reactivos catiónicos se aplican a algodón desmontado en forma de bala y luego se mezcla con algodón no tratado en el molino de hilo para crear un hilo donde el algodón tratado se puede tinter sin el uso de electrolito (sal) o base (carbonato sódico) y a temperaturas frías a calientes. El proceso por lotes actual es caro y solamente se usa en hilos novedosos (por ejemplo, brezos sobre tintados, etc.). Comercializando este proceso que usa plasma atmosférico, existe el potencial de tener un impacto muy grande en aspectos tanto de coste como medioambientales de tintado de

algodón. (Referencia: Cotton Incorporated Technical Bulletin: "Dyeing Cationic Pretreated Cotton TRI 3016). Según la materia objeto inventiva, la pulverización de tinte sobre sustratos de algodón catiónico que usan hilos de algodón tratados catiónicos, e hilos a diferentes niveles de tratamiento catiónico, y el curado en plasma puede ayudar a reducir el agua y calor requeridos. Otra ventaja es que el proceso novedoso también debería proporcionar mejor distribución de tono y profundidades de tintado.

Para aumentar la solidez del color (impedir que los tintes se laven) se crearon tintes de tina, tintes de azufre y tintes reactivos. Cada uno tiene un proceso único perfilado en otra parte. Los tintes reactivos se han modificado para formar enlaces covalentes con las fibras. Los enlaces covalentes son un enlace equilibrado en el que se comparten pares de electrones. A continuación están estructuras genéricas para un tinte de azufre (a), tinte de tina (b), tinte azoico (c) y un tinte reactivo (d).



Cada grupo de tintes tiene un sustituyente vital que permite que el tinte sea soluble en agua o enlace con una superficie hidrófoba/hidrófila.

El plasma puede ayudar con las interacciones de tinte a sustrato precedentes. Previamente, el agua fue el fluido portador para permitir que las moléculas de tinte se solubilizaran mediante enlace de hidrógeno o disperso para impedir la aglomeración de moléculas de tinte. En el caso de plasma, la interacción de la alimentación de plasma puede modificar que las superficies de la fibra sean más hidrófilas y hidrófobas. Cuando el plasma crea una carga de superficie en las fibras esto crea una afinidad para las moléculas de tinte para enlazar a través de enlace de hidrógeno, enlace iónico o enlace covalente. Cuando se inyecta tinte como una neblina fina en el sustrato, o en el plasma, las moléculas de tinte en la nube de plasma, o en la superficie del sustrato, tendrán una distribución uniforme. El proceso de tintado es una interacción de cada molécula de tinte y un sitio en una fibra. Por lo tanto, cada enlace se puede ver como un evento individual, similar a un baño de tinte y la cantidad de moléculas de tinte pulverizadas en el sustrato, o directamente en una nube de plasma será eficiente para el tintado del sustrato. Por lo tanto, si se usa un proceso de tintado de plasma, no se necesita agua para conducir la mayoría de las operaciones de tinte. Siguiendo a la adición de tinte a la tela, la tela requiere un curado térmico para quitar el agua en exceso de la fibra. Quitar el agua en exceso permite que las moléculas de tinte se adhieran solamente a las cadenas de polímeros. No obstante, un proceso de plasma no usa nada de agua. Por lo tanto, no se requiere el curado térmico. Además, las reacciones de plasma pueden imitar las reacciones de alta temperatura. Por lo tanto, si se requiere cualquier energía para superar las energías del enlace para establecer o fijar permanentemente el tinte en el sustrato, será suficiente la energía del plasma.

Además, la estructura química básica dentro de cada tipo de tinte es similar con respecto a la que tiene la misma estructura básica que enlazará con una fibra específica. Las similitudes entre las cargas de diferentes fibras se han perfilado en la presente memoria. Por lo tanto, dentro de la precisión, los resultados del enlace de tintes serán similares en cualquier medio, agua o plasma, debido a que las reacciones y enlaces son similares.

Por ejemplo, las dos tablas a continuación muestran estructuras de tinte disperso a base de Antraquinonas y Aminoazobenceno. Los sustituyentes R1-R7 controlan las características del producto de tinte disperso, color, solidez del color y propiedades de tintado. Muchos tintes que usan agua requieren un baño de tinte que equilibra

muchos parámetros; pH, alcalinidad y temperatura por nombrar unos pocos. Debido a que el plasma no usa agua, se cree que el plasma puede reducir la necesidad de muchos productos químicos y activar y atacar directamente los colorantes para las fibras.

Tabla 15.2 Estructuras de tinte disperso a base de Antraquinona

Tinte #	Nombre de Tinte Disperso C.I.	R ₁ ^a	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1	Naranja ^b	OH	H	H	OH	H	H
2	Rojo 15	NH ₂	H	H	OH	H	H
3	Rojo 9	NHCH ₃	H	H	H	H	H
4	Rojo 60	NH ₂	OAr	H	OH	H	H
5	Violeta 1	NH ₂	H	H	NH ₂	H	H
6	Azul 1	NH ₂	H	H	NH ₂	NH ₂	NH ₂
7	Azul 14	NHCH ₃	H	H	NHCH ₃	H	H
8	Azul 3	NHCH ₃	H	H	NHC ₂ H ₄ OH	H	H
9	Azul 24	NHCH ₃	H	H	NHAr	H	H
10	Azul 27	OH	H	H	NHArEtOH	NO ₂	OH
11	Azul 56	OH	Br _n ^c	H	NH ₂	OH	NH ₂
12	Azul 73	OH	ArOMe	H	NH ₂	OH	NH ₂
13	Azul 60	NH ₂	CO-N(R)-CO ^d		NH ₂	H	H

^aVéase la FIG. 15.2 para las posiciones de grupos R

^bEl naranja intermedio Quinizarina

^cBr_n. Las posiciones y el número de grupos de bromo son inciertos

^dEste grupo puentea las posiciones R₂-R₃ y R es C₃H₆OCH₃.

Tabla 15.1 Estructuras de tinte disperso a base de Aminoazobenceno

Tinte #	Nombre de Tinte Disperso C.I.	R ₁ ^a	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
1	Amarillo ^b	H	H	H	H	H	H	H
2	Naranja 3	NO ₂	H	H	H	H	H	H
3	Naranja 30	NO ₂	Cl	Cl	H	H	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ OAc ^c
4	Rojo 1	NO ₂	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH
5	Rojo 13	NO ₂	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH
6	Rojo 195	NO ₂	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₄ OAc	C ₂ H ₄ OAc
7	Violeta 12	O ₂	NO ₂	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OH
8	Violeta 33	NO ₂	OH	H	H	CH ₃	C ₂ H ₄ OAc	C ₂ H ₄ OAc
9	Azul 79	NO ₂	NO ₂	Br	OC ₂ H ₅	NHAc	C ₂ H ₄ OAc	C ₂ H ₄ OAc
10	Amarillo 3	AcNH	H	H	CH ₃	OH	---	---

^aVéase la FIG. 15.1 para las posiciones de grupos R

^bSolvente Amarillo 1 C.I.

^cAc = acetilo (-COCH₃).

^dSin grupo -N(R₆)R₇: solo H.

1. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol99/mono99-7.pdf>

2. J.R. Aspland, Textile Dyeing and Coloration, Asociación Americana de Químicos Textiles y Coloristas

5 En el contexto de la materia objeto inventiva, una reacción de coloración que usa tintes también permite la fijación de moléculas de acabado secundario a materiales naturales y sintéticos para producir materiales recubiertos personalizados para aplicaciones específicas, por ejemplo, ropas coloreadas y textiles para calzado que tienen superficies altamente activas que proporcionan propiedades de bloqueo UV, antimicrobianas y/o de limpieza automática. Los recubrimientos se pueden dopar para proporcionar conductividad eléctrica al recubrimiento o a partes seleccionadas del mismo. Un ejemplo de un agente dopante es yodo así como diversos metales conductores. 10 Mediante el dopaje seleccionado, se pueden formar trazas o circuitos conductores en el recubrimiento para uso en electrónica y en aplicaciones informáticas o inalámbricas, tales como están surgiendo en el área de "ropa inteligente".

Procesamiento con plasma

15 El plasma se considera de manera general una fase gaseosa de materia caracterizada por especies excitadas tales como iones, electrones libres y una cantidad de energía radiante visible, UV y de IR. El estado de plasma se puede generar mediante 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 se clasifica de manera general como térmico o no térmico. En el plasma térmico, se alcanza una temperatura de varios miles de grados, que es destructiva de textiles y otros 20 materiales comunes. Los plasmas no térmicos se pueden conocer como plasmas "fríos" debido a que se pueden mantener a bajas temperaturas tales como un intervalo entre 0-100 grados Celsius. Hay dos tipos de operaciones de plasma frío que se pueden usar en aplicaciones textiles: baja presión, es decir, presión subatmosférica (aproximadamente 1-100 pa), y atmosférica (ambiente).

25 El plasma atmosférico está disponible en una serie de formas diferentes: tratamientos de corona, descarga de barrera dieléctrica, combinaciones híbridas y descarga incandescente atmosférica. Una desventaja de los tratamientos de plasma a baja presión es que se realizan en un recipiente contenido, bajo vacío. Por lo tanto, se limitan a procesamiento por lotes de textiles, no procesamiento continuo. Para la velocidad de procesamiento de textiles en un proceso de rollo a rollo para grandes volúmenes, el procesamiento por lotes no es eficiente. Por otra parte, con los recientes avances en tratamiento con plasma atmosférico, existe ahora la posibilidad de 30 procesamiento continuo de textiles. Debido a que el plasma atmosférico puede ser un proceso de rollo a rollo, puede imitar reacciones de alta temperatura a temperatura ambiente, y requiere poca o nada de agua, es un proceso novedoso y ventajoso a usar para la modificación de textiles.

35 Las especies ionizadas en plasma se generan cuando un voltaje se sitúa a lo largo de un gas. Los radicales presentes en el plasma reaccionan con la superficie de un sustrato y/o con otras especies en el plasma. Las reacciones de plasma pueden transformar las superficies del sustrato de diversas formas. Las especies y la energía en el plasma se pueden usar para grabado o limpieza de una superficie del sustrato. El plasma puede permitir puede causar diversas formas de activación de superficie del sustrato. Por ejemplo, las condiciones de plasma pueden causar la rotura de enlaces químicos; el injerto de fracciones químicas y grupos funcionales, la volatilización de 40 materiales de superficie y eliminación (grabado), disociación de contaminantes/capas de superficie (limpieza/fregado) y deposición de recubrimientos conformales. En todos estos procesos una región de superficie altamente específica del material textil (por ejemplo, < 1000Å) se dan nuevas propiedades deseables sin afectar negativamente las propiedades en volumen de las fibras constituyentes u otro material constituyente. Para ilustrar unas pocas aplicaciones textiles, las superficies pueden ser ásperas o alisadas. Se pueden hacer más hidrófobas o más hidrófilas. La modificación química de la superficie puede ocurrir por la fijación de grupos funcionales a la 45 superficie del sustrato. La polimerización de plasma de películas delgadas también es una opción. Durante el proceso de plasma, se pueden enlazar entre sí monómeros o polímeros o polimerizar en la superficie del sustrato y proporcionar películas delgadas de diversa superficie y alteraciones de rendimiento técnico. El tratamiento previo y la modificación de la superficie se pueden lograr usando solamente la interacción de gas de plasma/sustrato. Para aplicar películas delgadas y grupos funcionales, por ejemplo, cantidades pequeñas de los productos químicos se inyectan a través de una jeringa o neblina, en la nube de plasma. Ciertos plasmas de gas se usan para ciertos 50 efectos: argón – modificaciones de la aspereza de la superficie; oxígeno – modificaciones de la superficie y de la energía de la superficie; amoníaco y dióxido de carbono – modificaciones de la reactividad química de la superficie.

Diferentes gases de alimentación pueden crear diferentes especies reactivas en la superficie del textil que reaccionarán o interactuarán con moléculas de colorante. Por ejemplo, la formación de ciertas especies reactivas

puede aumentar la humectabilidad y difusión de diferentes moléculas de agua y tinte dentro de una fibra y sobre la superficie de la fibra. Aunque el tratamiento previo de telas con plasma atmosférico se han usado para mejorar el proceso de tintado, La materia objeto inventiva en ciertas realizaciones se dirige a planteamientos novedosos de uso de (2) plasma atmosférico para aplicar directamente el tinte u otro colorante a la superficie de tela así como impartir moléculas de tinte de cierto peso molecular en la fibra y curar los colorantes. Esto crea un color permanente y duradero al lavado sobre y dentro de la fibra sin afectar la caída o el tacto suave de la superficie de tela.

Los tratamientos de plasma son procesos secos que no requieren ninguna cantidad significativa de agua (distinta de, por ejemplo, la materia prima de tinte en la que el tinte u otro colorante se solubiliza o dispersa). El plasma atmosférico usa poca energía y no requiere calor para curar. El plasma puede alterar las propiedades de la superficie de un textil y consecuentemente la capacidad de tintado. Esto cambia o crea, por ejemplo, sitios hidrófilos/hidrófobos en un textil. También puede crear radicales libres en la superficie de la fibra que puede reaccionar o interactuar con las moléculas de colorante. Si se usa un proceso de grabado con plasma, entonces puede abrir poros en las fibras para permitir que las moléculas de tinte penetren más profundo en el textil para una mejor solidez.

La Publicación de Patente de EE.UU. 20080107822 se dirige a tratamientos de materiales fibrosos usando polimerización con plasma a presión atmosférica.

Los sistemas y métodos descritos se pueden adaptar para su uso en aplicación de colorantes a textiles. Las FIGS. 2-3, coherentes con la publicación de patente '822 y como se trata más en detalle a continuación, muestran un ejemplo de un sistema adecuado.

La patente de EE.UU. 8.361.276 describe métodos y sistemas para plasma a presión atmosférica de área grande para procesamiento aguas abajo.

Los sistemas y métodos en la patente se pueden adaptar para su uso en aplicación de colorantes a textiles. Las FIGS. 2-3, coherentes con la patente y como se trata más en detalle a continuación, muestran un ejemplo de un sistema adecuado. Puede incluir un aparato de generación de plasma a presión atmosférica sin arco capaz de producir una descarga estable, de temperatura controlada, de área grande a densidades de potencia entre alrededor de $0,1 \text{ W/cm}^3$ y alrededor de 200 W/cm^3 , mientras que tiene una temperatura de gas de operación de menos de 50 grados Celsius. El aparato produce especies químicas activas (que también se pueden conocer como "especies reactivas"). Las especies reactivas pueden incluir radicales y metaestables gaseosos. Tales especies se pueden usar para polimerización (por ejemplo, inducida por radicales libres o a través de polimerización basada en deshidrogenación), limpieza y modificación de superficie, grabado, fomento de adhesión y esterilización, como ejemplos. El sistema puede incluir, por ejemplo, o bien un electrodo accionado por RF enfriado o un electrodo de tierra enfriado, o bien dos electrodos enfriados, en donde los componentes activos del plasma se pueden dirigir fuera del plasma y sobre un sustrato interno o externo con o sin exponer simultáneamente un material a la influencia eléctrica o componentes iónicos del plasma.

En algunas realizaciones, la materia objeto inventiva se relaciona con un aparato de generación de plasma a presión atmosférica para producir una descarga estable, no térmica, de área grande a densidades de potencia entre alrededor de $0,1 \text{ W/cm}^3$ y 200 W/cm^3 , pero también capaz de tener una temperatura de gas neutra de a lo sumo alrededor de 50°C . En lo que sigue, el término "presión atmosférica" significa presiones entre alrededor de 0,66 atmósferas (500 Torr) y alrededor de 1,32 atmósferas (1000 Torr). Las especies químicas activas o las especies físicas activas del plasma salen de la descarga de plasma antes de que incidan sobre un sustrato dispuesto fuera de la descarga, permitiendo por ello el procesamiento de la superficie del sustrato, sin la exposición simultánea del sustrato a los campos eléctricos o componentes iónicos del plasma. Como se ha expuesto, el plasma tiene una temperatura de gas neutra de menos de alrededor de 50°C , incluso durante una operación prolongada y continua, y se pueden generar, como ejemplos, especies que incluyen radicales y metaestables de gas. Las densidades de potencia altas, las temperaturas del plasma de operación más bajas y la colocación del material a ser procesado exterior al plasma, permiten tasas de procesamiento acelerado y el tratamiento de la mayoría de los sustratos. La fuente de plasma se puede usar para polimerización (por ejemplo, inducida por radicales libres o a través de polimerización basada en deshidrogenación), limpieza y modificación de superficie, grabado, fomento de la adhesión y esterilización, como ejemplos.

En ciertas realizaciones, la materia objeto inventiva se dirige a los pasos de: recubrir la superficie del material textil de sustrato con al menos un polipéptido de seda que es un precursor monomérico de un polímero que tiene la característica elegida, y exponer el sustrato recubierto a las especies activas generadas en un plasma de gas inerte a presión atmosférica, por lo cual al menos un precursor monomérico se polimeriza, formado por ello el acabado que tiene la característica elegida. El monómero se puede pulverizar sobre el sustrato e introducir en la cámara de plasma para curar. O el monómero se puede aplicar mientras que el sustrato está en la cámara de plasma.

Los plasmas de alta potencia pulsados o no pulsados se pueden usar para producir recubrimientos duraderos que se pueden aplicar usando una exposición de plasma de un segundo o menos (en oposición a minutos), y que una densidad de potencia eficaz, aplicada continuamente para generar recubrimientos más gruesos y más duraderos que los descritos en la técnica anterior, pueden estar entre 1 y 5 W/cm^2 (Esto es entre 10^2 y 10^4 veces la densidad

de potencia notificada para plasmas de la técnica anterior). El intervalo de frecuencias de RF eficaces puede incluir cualquier frecuencia ac que genere una “funda” o espacio oscuro cerca de los electrodos cuando se acopla capacitivamente a los electrodos. Las frecuencias típicas pueden estar entre 40 kHz y 100 MHz.

5 Según la materia objeto inventiva, un tinte u otro material colorante se puede depositar sobre la tela fuera de la región de plasma, y la tela recubierta u otro sustrato mover posteriormente al plasma de gas inerte donde los productos, tales como especies iónicas y metaestables, generados en el plasma inducen enlaces químicos del tinte a la tela. El proceso de reacción puede tener un efecto penetrante atípico de la mayoría de procesos de plasma; es decir, la reacción comienza en la superficie del sustrato y se propaga hacia dentro de la superficie a donde se puede difundir el tinte.

10 Según la materia objeto inventiva, el uso de plasma de gas atmosférico, tal como plasma de helio, como ejemplo, evita el grabado o la degradación del colorante aplicado por fragmentación. Notablemente, la condición de la presión atmosférica termaliza los iones producidos en el plasma. Por lo tanto, las especies iónicas y metaestables producidas en el plasma son eficaces para inducir reacciones, al tiempo que permanecen de otro modo químicamente no reactivas. Otros posibles gases portadores inertes incluyen argón, kriptón, neón y xenón, también se pueden usar como gases de plasma inertes.

15 Es bien sabido que aumentar la potencia aplicada al plasma aumenta el espesor de la funda o del “espacio oscuro”, alrededor de un electrodo. En plasma acoplado capacitivamente, tal como el de la presente invención reivindicada, la funda tiene un campo eléctrico de tiempo medio que repele electrones. Por lo tanto, parece oscuro al ojo debido a que tiene una concentración de electrones sustancialmente reducida, que generan una emisión visible de especies de fase de gas mediante excitación a través de impacto de electrones. Este nivel reducido de densidad de electrones en la funda inhibe la disociación del monómero de fluorocarbono. Los metaestables neutrales que se forma en el plasma de gas inerte pueden atravesar fácilmente la caída de voltaje de la funda e inducir las especies reactivas y las reacciones.

20 Los electrones solamente pueden transitar la funda durante una parte corta del ciclo de RF y hecho así solamente en la medida de lo necesario mantener la eculización de carga. Los iones cargados positivamente transitan la funda y, en un plasma a base de vacío, impactarían el sustrato con energía suficiente (10-100 eV) para fragmentar moléculas, en lugar de simplemente crear nuevas especies reactivas. Por lo tanto, según la materia objeto inventiva, un textil se puede mantener dentro de la región de funda colocándolo o bien contra un electrodo o bien cerca del mismo, donde, la potencia alta aplicada al plasma genera números mayores de especies metaestables útiles para iniciar las especies reactivas fuera de los colorantes condensados en la tela, al tiempo que se evita la fragmentación de los colorantes por choque energético de electrones o iones. Además, los procesos de tratamiento de plasma para textiles tejidos y no tejidos se pueden confinar sustancialmente al lado del sustrato que se enfrenta al plasma, si el sustrato se mantiene firmemente contra el electrodo. De este modo, los tratamientos seleccionados se pueden aplicar a un lado o a ambos lados de una tela usando una materia prima deseada y un plasma de gas portador para inducir las reacciones.

25 Además, los plasmas atmosféricos, en oposición a los plasmas a base de vacío, donde una polarización de DC alta se genera en la región de funda, elimina eficazmente el bombardeo del monómero en el sustrato por iones energéticos que tendrían el mismo efecto destructivo que el choque de electrones. Es decir, en el plasma a presión atmosférica, los iones se someten a colisiones frecuentes con especies en fase de gas neutras y, de este modo, no adquieren las energías cinéticas que de otro modo desarrollarían en plasma operado bajo vacío. En plasmas a presión atmosférica, los iones se termalizan casi a temperatura ambiente (alrededor de 0,03 eV, en oposición a entre 10 y 100 eV para plasmas a base de 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 accionados por RF y de tierra paralelos son iguales, y no hay ninguna pared de cámara de puesta a tierra que contribuya al comportamiento eléctrico del plasma. De este modo, no hay ninguna polarización de DC, y la densidad de potencia puede ser $> 10^4$ veces más alta que la densidad de potencia sugerida en el plasma a base de vacío de la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2004/0152381. Como se usa en la presente memoria, los plasmas a “presión atmosférica” se definen como operación del plasma a una presión de gas total suficientemente alta para crear una funda de plasma en la que las colisiones son eficaces para termalizar los iones que atraviesan la funda. Típicamente, esto ocurre a presiones entre 0,39 atmósferas (300 Torr) y 3,95 atmósferas (3000 Torr). Se anticipa que se emplearán comúnmente presiones entre 0,79 atmósferas (600 Torr) y 1,05 atmósferas (800 Torr).

30 El uso de un plasma de gas portador inerte, tal como helio, es el más adecuado para colorantes que se transforman en especies con radicales libres. El plasma de gas inerte tiene la ventaja de ser capaz de desencadenar los procesos de reacción de radicales libres sin modificar químicamente el colorante. En algunas situaciones, no obstante, puede ser ventajoso añadir una cantidad menor de gases reactivos, tales como H₂, N₂, NH₃ o CF₄, como ejemplos, al gas inerte para alterar las propiedades, rendimiento o composición del sustrato, colorante y/o el complejo de sustrato y colorante. El uso de tales gases en cantidades típicamente menores que el 20% del flujo de gas total, puede ser útil para accionar otras formas de polimerización, tales como reacciones de condensación o reticulación entre cadenas de polímeros.

Algunos colorantes pueden ser en la naturaleza de monómeros que forman un recubrimiento polimerizado en la superficie del sustrato. Además de H₂ podría ser útil en fomentar la polimerización de tal monómero que requiere la pérdida de un grupo –OH a través de una reacción de condensación. De manera similar, el uso de N₂ o NH₃ podría fomentar la reticulación de una cadena de polímeros, conduciendo a una mayor durabilidad del polímero resultante.

5 Según ciertas realizaciones posibles de la materia objeto inventiva, los módulos de proceso separados que operan a presión atmosférica se pueden emplear para: (1) condensar un colorante en un sustrato; y (2) exponer el condensado a un plasma a presión atmosférica. Alternativamente, la condensación del colorante y el proceso de plasma se pueden consumir en el mismo módulo, no en módulos separados. Típicamente, esto significaría mantener un flujo hacia fuera constante de helio u otro gas portador inerte para mantener el vapor del colorante fuera de la región de plasma. El proceso de dos módulos tiene los beneficios de proporcionar solidez y durabilidad del colorante en el sustrato, y de evitar la deposición de vapor de colorante indeseada en los electrodos del sistema de plasma. En tales sistemas, dado que los depósitos no se forman en los electrodos, el sistema de tratamiento textil se puede operar continuamente y con menos mantenimiento que cuando se forman en el plasma especies de deposición en fase de gas.

15 Ejemplos de materiales textiles incluyen, pero no se limitan a, textiles hechos de fibras de origen animal o de plantas, tales como lana, seda, colágeno, algodón, y otras fibras celulósicas sintéticas tales como fibras de poliolefinas, poliésteres, poliamidas (es decir, nailon), fibras de polímeros cristalinos líquidos (por ejemplo, aramidas), polioximetileno, poliacrílicos (es decir, polioacrilonitrilo), poli(fenileno sulfuro), poli(vinilo alcohol) poli(éter cetona) (es decir, PEEK), poli[2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazo] (es decir, PBI), poli(blicólico ácido), poli(glicólico ácido-co-L-láctico ácido, y poli(L-lactida), polihidrazidas aromáticas, poliazometinas aromáticas, poliidmidas aromáticas, poli(buteno-1), policarbonato, poliestireno y politetrafluoretileno, así como combinaciones de los precedentes. Tales combinaciones pueden permitir la mejora de ciertas propiedades de fibra deseadas, así como ciertos resultados de coloración estéticos, curando el tinte en diferentes combinaciones de fibra en el sustrato. Típicamente, los materiales textiles u otros sustratos se proporcionarían y procesarían como láminas u otras formas planas de material. No obstante, los sustratos sometidos a coloración bajo tratamiento de plasma también pueden ser las fibras o los hilos usados en tejido o tricotado de un textil. No obstante, los expertos en la técnica apreciarán que otros sustratos pueden incluir hilos, hebras, fibras y otros materiales filamentosos tales; membranas o películas, por ejemplo, las usadas como capas de barrera completa, parcial o selectiva que controla las condiciones medioambientales, por ejemplo, impermeabilidad, resistencia al agua, capacidad de transpiración y/o capacidad a prueba de viento. Un ejemplo de un material de membrana impermeable, transpirable es PTFE expandido, que se puede vender bajo el nombre comercial GoreTex.

Además de los sustratos que tiene una forma plana o de lámina, o una forma filamentosos, el sustrato podría tener una forma volumétrica 3D. Por ejemplo, la forma podría ser material en una horma de zapato que representa algo o todo el volumen de la horma de zapato. El sustrato podría ser una mochila u otro artículo para contener artículos. El sustrato en forma plana, filamentosos o 3D podría ser un objeto de espuma usado en construcción de calzado, prendas de vestir, mochilas y otros portadores, muebles o tapicerías, etc. Materiales de espuma incluyen EVA y PU. El sustrato podría ser, del mismo modo, cualquier caucho o piel natural o sintética.

El compuesto de colorantes y sustratos contemplados en la presente memoria se pueden conocer en la presente memoria como “creaciones”. Los colorantes se pueden fijar al sustrato subyacente en una creación mediante cualquier enlace químico conocido o fuerza de enlace, incluyendo enlace covalente, enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, enlace iónico y atrapamiento físico. Los colorantes se pueden aplicar en espesor uniforme o espesor variable. En el caso de los recubrimientos poliméricos, las unidades monoméricas forman una estructura monolítica sobre la parte subyacente del sustrato. En otros casos, el monomérico no enlaza necesariamente monómero a monómero, sino que enlaza monómero a sitio reactivo de sustrato para formar un recubrimiento permanente en la parte subyacente del sustrato. (En otras palabras, los monómeros no son formalmente monómeros sino reactivos que se combinan con el sustrato). En el caso de recubrimiento de espesor variable, el espesor del recubrimiento se puede considerar el espesor promedio 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 la materia objeto inventiva abarca un intervalo amplio de espesores y no se pretende que esté limitada a los ejemplos dados específicamente.

Los colorantes aplicados se aplicarían típicamente de manera extensivamente compartida con un área de superficie deseada de un sustrato. En otras palabras, el área aplicada correspondería de manera general al área de superficie entera seleccionada. No obstante, esto no quiere decir que el área entera se cubra con un área de cobertura densa o continua. Por ejemplo, en el caso de recubrimientos, pueden ser en naturaleza de, por ejemplo, una banda, una membrana porosa, una red de perforaciones separadas de manera regular u otros patrones no densos que generalmente son extensivamente compartidos con el área de superficie definida. El recubrimiento puede tener una topología variable, con algunas áreas que son más gruesas que otras. El recubrimiento también puede incluir características bidimensionales y tridimensionales. Por ejemplo, se pueden integrar en un recubrimiento dispositivos microelectrónicos, sensores, circuitos o trazas para proporcionar características funcionales.

Los colorantes, o bien como moléculas integradas o dispersas en la superficie de un sustrato o bien como capas discretas, es decir, recubrimientos, se pueden aplicar en cualquier patrón o combinaciones de colores deseados. Por

ejemplo, se pueden aplicar pantallas sobre los sustratos para crear patrones deseados para aplicación de uno o más colorantes del mismo color o de diferentes colores. Para un efecto de color específico, por ejemplo, se puede colocar una pantalla enfrente del sistema de pulverización (entre el pulverizador y el sustrato), creando una pulverización estampada sobre el sustrato antes de curar. Para algunos diseños de ciertos patrones repetitivos, por ejemplo, se puede fijar un rodillo enfrente del pulverizador para cambiar el patrón coloreado donde la repetición es el tamaño del diámetro del rodillo. Siguiendo a esto, el sustrato se puede procesar de nuevo con una pantalla diferente y un colorante diferente para crear un patrón multicolor sobre el sustrato. Además, las boquillas del pulverizador se pueden disponer para tener cada una un colorante diferente. Los colorantes se pueden aplicar secuencialmente en una sola operación de plasma o en operaciones por lotes separadas.

Según la salida deseada de diseños multicolor, y patrones repetidos o no repetidos, está previsto que antes del curado del plasma, el sustrato se pueda colorear mediante un proceso de impresión, por ejemplo, un proceso de impresión de chorro de tinta. Después de salir de la impresora de chorro de tinta, típicamente en forma de rollo a rollo, la tela puede someterse a un ligero curado rápido de IR para impedir la extracción de los rodillos antes de un curado con plasma. Entonces el tinte u otro colorante se cura permanentemente en el plasma. En ciertos casos, para un proceso más rápido, el sustrato puede pasar a través de la impresora de chorro de tinta u otro aparato de impresión y discurrir directamente hacia el plasma para curado inmediato.

También está previsto que la solución que contiene el tinte pueda contener otros elementos dentro del tinte para alterar el rendimiento del sustrato. La técnica anterior ha demostrado la capacidad de curar, en plasma atmosférico, tanto acabados repelentes de agua como antimicrobianos. Como ejemplo de esto, la solución puede contener colorantes de tinte necesarios para tinter el sustrato, monómeros de proteínas y química repelente de agua pulverizada sobre la tela y luego curar en el plasma. Este proceso puede ser en un sistema de pulverización o seguir la aplicación de tintes de chorro de tinta sobre el sustrato en lo descrito en los párrafos mencionados anteriormente. La materia objeto inventiva contempla que cualquier combinación de acabados de rendimiento (repulsión de agua, retardantes de llama, antimicrobianos, agentes absorbentes, deposición de proteínas, etc.), tanto conocidos como aún por ser descubiertos, se pueden incluir con la solución de tinte y aplicar al mismo tiempo que el tinte o en serie con un proceso de tinte a ser curado en el plasma atmosférico con el tinte.

Para aplicaciones de prendas de vestir, el área de superficie tratada sería de manera general al menos de 0,0039 metros cuadrados (6 pulgadas cuadradas) pero podría ser sustancialmente menor dependiendo del resultado final deseado. Para rodillos de materiales procesados por lotes para aplicaciones de prendas de vestir, el área de superficie recubierta del material enrollado estaría típicamente al menos entre alrededor de 1,27 -1,83 metros (50-72 pulgadas) de ancho y entre alrededor de 1-100 metros de longitud. La longitud del rollo depende del material de tela y de la construcción. Por ejemplo, la lana estaría en masa y se enviaría en rollos de longitudes cortas, mientras que una tela a prueba de Denier 10-20 se podría enviar en rollos de longitud mayor. Para aplicaciones de prendas de vestir, tales materiales se podrían usar para, en toda o en parte, una capa exterior, intermedia y/o interior de un artículo de prenda de vestir.

Volviendo ahora a la FIG. 1, se muestra una representación esquemática de una vista en perspectiva de una realización del aparato 10 para tratamiento de polimerización con plasma atmosférico de gas inerte de sustratos. El recipiente 12, que se puede calentar o no calentar, contiene una materia prima 13, por ejemplo, una materia prima que incluye al menos un colorante más cualquier aditivo deseado. La materia prima se saca del recipiente 12 a través de un tubo caliente o no caliente 16, en el que se inserta una válvula 18 en la dirección mostrada por la flecha 20 hacia una bomba de dosificación 22. Las temperaturas de los diversos componentes se mantienen para los reactivos en un estado líquido. Un flujo regulado y constante de la materia prima sale de la bomba de dosificación 22 a través de la línea caliente o no caliente 24, y se dirige hacia una unidad de vaporizador 26, que convierte la materia prima en un vapor, esto es, una corriente gaseosa, de aerosol o atomizada de una materia prima líquida o sólida. (La unidad de vaporización y los pasos relacionados no son necesarios si la materia prima 13 mantenida en el recipiente 12 está ya en forma de gas u otra forma de 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 hacia el aplicador 32, que incluye una boquilla que se enfrenta a un sustrato, por ejemplo, una tela, 34, de manera que la corriente de gas 36, que contiene la materia prima volatilizada se dirige sobre la tela 34. La tela o sustrato no tejido 34 se mueve en la dirección de la flecha 38, de manera que la tela no se caliente por la corriente de gas caliente 36, y la materia prima volátil se condensa constantemente sobre la sección nueva de la tela. Se pueden aplicar productos químicos de materia prima a la tela 34 dentro de la cámara 40, lo 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 la materia prima en la superficie de la tela 34, la tela pasa al recinto 48 a presión atmosférica. Los recintos o cámaras 40 y 48 incluyen los escapes 50 y 52, respectivamente. Los términos "recinto y cámara" se usan indistintamente. Eso no significa necesariamente un espacio acotado completamente cerrado, 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 a presión atmosférica, donde se genera el plasma de gas inerte 42. Este plasma, que se puede mantener continuamente, se opera a niveles de potencia entre 0,25 y 4 W/cm². Para muchas aplicaciones, se emplean niveles de potencia 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 y deposición del colorante a partir de la materia prima, seguida por reacciones de establecimiento de color inducido por plasma, se puede repetir un número elegido de veces para generar múltiples depósitos y recubrimientos de colorantes, cada uno formado en la aplicación anterior, para mayor solidez y durabilidad. Como se ha expuesto anteriormente, una o más descargas de plasma 42 pueden emplear también una mezcla de gas inerte que incluye adiciones menores de moléculas reactivas, tales como H₂, N₂, CF₄ o NH₃, como ejemplos, para fomentar reacciones.

La región 56 denota la sección en la que no está presente ningún colorante (el colorante puede estar presente cuando se emplean múltiples aplicadores y plasmas, en cuyo caso la región 56 tendría colorante de un proceso de tratamiento anterior); la región 58 identifica la sección en la que se aplican productos químicos de materia prima de colorante; la región 60 denota la región de polimerización de plasma que establece, cura, polimeriza, reticula o enlaza de otro modo los productos químicos aplicados por el vaporizador/aplicador; y la región 62 identifica la región en la que la tela se ha tratado al menos una vez. No se muestran en la FIG. 1: (1) la fuente de alimentación de plasma de radiofrecuencia y la red de adaptación conectada a los electrodos 44 y 46, y usada para alimentar y sintonizar el plasma 42; (2) el enfriamiento por agua usado para enfriar los electrodos 44 y 46 de manera 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 impulsor y los rodillos usados para mover la tela 34 a través de la región del aplicador, hacia la región de plasma, y fuera de la región de plasma; y (5) las bombas en los escapes 50 y 52 para recoger y reciclar el gas inerte, todos los cuales son bien conocidos por las personas expertas en la técnica. La tela 34 se puede mantener contra un electrodo 46 para restringir el proceso de tratamiento a un lado de la misma. Se puede usar con este propósito cualquiera de los electrodos.

Aunque la cámara o recinto de aplicador 40 y la cámara o recinto de plasma 48 se muestran como cámaras o recintos separados, las características y la función de cada uno se pueden proporcionar en un recinto común. Por ejemplo, el aplicador 32 y la fuente de plasma, es decir, los electrodos 44, 46 para generar la región de plasma 42 podrían estar en un único recinto (véanse, por ejemplo, las FIGS. 2-3, tratadas a continuación). El aplicador se podría operar simultáneamente con la operación de los electrodos de generación de plasma o el aplicador y los electrodos se podrían operar secuencialmente. El aplicador podría ser un aparato separado en el sistema que opere independientemente de la entrada de alimentación para el gas portador o se podría integrar con la entrada de alimentación para el gas portador de manera que la materia prima de colorante y el gas portador estén en una única corriente común que se introduce dentro del recinto común y se somete al campo eléctrico para generar plasma.

Además del único conjunto de aplicadores y fuentes de plasma, se podría usar una serie de aplicadores/fuentes de plasma para proporcionar múltiples depósitos o capas de colorante en un único sustrato. De manera similar, en un único conjunto de un aplicador/fuente de plasma, se podrían aplicar múltiples capas de depósitos o recubrimientos invirtiendo el movimiento de un sustrato recubierto después de una primera operación del aplicador y la fuente de plasma de vuelta al aplicador y luego a la fuente de plasma para una segunda operación del aplicador y la fuente de plasma.

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

La materia objeto inventiva es adecuada para una operación continua en la que la mezcla de materia prima de colorante se aplica primero al sustrato, y luego el sustrato que se deposita con la materia prima de colorante condensada (pura o aplicada con otros productos químicos). El sustrato tratado luego se mueve a un plasma a presión atmosférica, por lo cual se usa un plasma de gas inerte para hacer el establecimiento del colorante al sustrato. Además, la materia objeto inventiva es adecuada para la adición directa de la materia prima de colorante a la nube de plasma a través de una neblina y se deposita inmediatamente y se cura sobre el sustrato. Operando el plasma a una potencia suficientemente alta (> 0,25 W/cm², típicamente entre 1 y 2 W/cm²), sería posible tratar los sustratos a una velocidad de la banda de al menos, por ejemplo, 10-100 m/min y usando una dimensión de electrodo (en la dirección del recorrido de la banda) de, por ejemplo, 10-200 cm. Operación a presión atmosférica significa que no es necesario un acondicionamiento previo de la tela a un nivel de humedad preestablecido. Tampoco es necesario pulsar el plasma, permitiendo por ello una mayor capacidad de procesamiento del aparato, debido a que el ciclo de trabajo del proceso de tratamiento es el 100%.

Otro ejemplo de aparato de plasma, que se puede usar en métodos según la materia objeto inventiva, se muestra en las FIGS. 2-3. En principio, el aparato permite un flujo rápido de especies químicas o físicas activas generadas en la región de plasma entre los electrodos para salir de la región de plasma e impactar el sustrato antes de que las especies activas se desactiven por colisiones o pérdida de energía, generando por ello cambios químicos y/o físicos al sustrato sin exposición del sustrato al campo eléctrico o componentes cargados que están presentes dentro del plasma. Este efecto se logra creando una "protrusión de plasma" a partir del efecto de cátodo hueco formado entre aberturas paralelas en el electrodo de tierra o de RF y usando estas protrusiones para ayudar a transportar especies activas más aguas abajo de su punto de generación. En la presente situación, el efecto de cátodo hueco se produce entre los electrodos tubulares u ovalados enfriados por líquido, de puesta a tierra que enfrían eficientemente el electrodo y a través del cual las especies activas fluyen siguiendo la generación dentro del plasma. Una ventaja de usar tubos circulares u ovalados para formar el electrodo de tierra, en oposición a usar una pluralidad de electrodos

rectangulares o cuadrados enfriados por agua que tienen relaciones de aspecto similares, es que la configuración de electrodo ovalado o redondo evita bordes afilados que perturbarían y mejorarían indeseablemente la descarga en las inmediaciones del borde, debido al campo eléctrico mejorado localmente que resultaría de la relación, $E=V/r$, donde r es el radio de curvatura del borde, V es el voltaje instantáneo aplicado en el electrodo y E es el campo eléctrico. Un campo eléctrico mejorado es probable que induzca a formación de arco. Como se ha expuesto anteriormente, el planteamiento de procesamiento aguas abajo también inhibe la exposición del sustrato a especies cargadas formadas dentro del plasma debido a la recombinación rápida de tales especies una vez que abandonan el plasma.

La FIG. 2 es una representación esquemática de una vista en perspectiva de una realización del aparato de procesamiento de plasma 110, que se muestra, ilustrando el electrodo de RF 112, que tiene conductos de enfriamiento de líquido 114a-114d, alimentado por una fuente de alimentación de RF y una red de adaptación de RF 116, conectada al electrodo 112 usando una cinta de cobre u otro metal (no mostrada en la FIG. 2), y soportada por miembros de aislamiento 118a-118c, que se pueden fabricar de fibra de vidrio, G10/FR4 (McMaster-Carr), una resina fenólica PTFE, vidrio o cerámica, como ejemplos, por lo que se mantiene la primera separación 120 elegida, entre el electrodo de RF 112 y un electrodo de tierra plano 122, construidos usando tubos circulares u ovalados huecos, de puesta a tierra 124a-124d, paralelos. Se suministra energía eléctrica en un intervalo de frecuencia de alrededor de 1 MHz y alrededor de 100 MHz, la red de adaptación de RF que se usa para ajustar una desviación de carga de 50 Ohmios en el aparato. El enfriador 126 suministra refrigerante líquido a los conductos de enfriamiento 114 a-114 d y a los tubos huecos 124a-124 d adaptados para enfriamiento por líquido. Se pueden usar tubos o bien rectangulares o bien circulares en lugar de los conductos de enfriamiento 114a-114d. El material a ser procesado 128 se dispone fuera del plasma en las inmediaciones del electrodo de tierra 122 y se mantiene separado del mismo a una segunda separación 130 elegida. El material 128 se puede mover durante el procesamiento usando un aparato de movimiento 132 apropiado. Los tubos de entrada de gas 134a-134c, suministrados por el suministro de gas y el colector 136, proporcionan la mezcla de gas apropiada a los tubos de distribución de gas 138a-138c, nominalmente de 9,52 mm (3/8 de pulgada) de diámetro exterior, habiendo al menos un tubo de entrada de gas 134a para cada tubo de distribución de gas 138a, como ejemplo, para mantener aproximadamente constante la presión de gas a lo largo de los tubos de distribución de gas 138a-138c. Los tubos de distribución de gas 138a-138c pueden estar hechos de plástico, Teflon o metal, como ejemplos. Claramente, se podrían proporcionar tubos de entrada 134 adicionales para acomodar electrodos de RF 112 más amplios. Los tubos de distribución de gas 138a-138 c tienen agujeros (no mostrados en la FIG. 1) separados a lo largo de la longitud de los mismos y enfrentándose al electrodo de puesta a tierra 122, de manera que el gas surja a través de los canales cónicos 140a-140 c, extendiéndose fuera de la superficie inferior 141 del electrodo 112. Los canales cónicos 140a-140c mantienen los tubos de distribución de gas 138a-138c firmemente en su lugar, y rebajados de la superficie 141. El electrodo de radiofrecuencia 112 se muestra que está dividido en dos partes opuestas 112a y 112b, de manera que los canales 114a-114d y 140a-140c se pueden mecanizar fácilmente y los tubos de distribución de gas 138a-138c se puedan instalar, y para limpieza y mantenimiento que se necesite durante la operación del aparato de descarga 110. Los tubos de distribución de gas 138a-138c, mostrados en la FIG. 2, pueden estar separados a intervalos de 6,35 cm (2,5 pulgadas) de centro a centro, y rebajados de la cara 141 en 3,175 mm (0,125 pulgadas). En otra realización de la materia objeto inventiva, se pueden usar juntas tóricas para confinar el líquido de enfriamiento en los conductos de enfriamiento 114a-114c en partes opuestas 112a y 112b si no se emplean tubos. Para impedir la pérdida de gas de proceso a través de los lados del aparato 110, el flujo de gas se bloquea sellando el espacio entre el primer y el último tubos de puesta a tierra 124a-124b y los miembros de aislamiento 118b y 118c, de manera que la dirección del flujo de gas sea siempre a través de la abertura entre los tubos de puesta a tierra 124a-124d (no mostrados en la FIG. 2).

La FIG. 3 es una representación esquemática de una vista lateral del aparato de procesamiento de plasma 110 de este documento, que ilustra el tubo de suministro de gas 134b, los canales de enfriamiento de agua 114b y 114c para el electrodo de RF 112, el tubo de distribución de gas 138b rebajado, el electrodo de tierra tubular 122, y el material 128 dispuesto aguas abajo del plasma que se forma en la primera separación 120. También se muestran agujeros radiales 142, que permiten que el gas fluya fuera del tubo de distribución de gas 138b, hacia el canal cónico 140b, y fuera de la superficie 141 del electrodo de RF 112b. Los agujeros 142 puede ser de 0,76 mm (0,03 pulgadas) de diámetro. El hueco entre los tubos de electrodos de puesta a tierra 124a-124d adyacentes puede ser de alrededor de 0,76 mm (0,03 pulgadas) y 3 mm (0,12 pulgadas).

Se cree que entre dos aparatos de descarga de plasma: uno que tiene un hueco de electrodo de alrededor de 3 mm (0,12 pulgadas) y otro que tiene un hueco de electrodo de alrededor de 2,36 mm (0,093 pulgadas), este último aparato, que tiene más tubos de puesta a 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 velocidad de flujo de gas "aguas abajo" más alta lograda con el hueco más pequeño, y un mejor enfriamiento de gas debido al aumento de área de los tubos.

Como se ha expuesto anteriormente, el enfriamiento eficaz del electrodo de RF se puede lograr emparedando tubos cuadrados de cobre o aluminio 114a-114d entre las secciones superior e inferior 112a y 112b del electrodo de RF 112 que también puede estar hecho de aluminio, y haciendo fluir agua enfriada, controlada termostáticamente desde el enfriador 126 que enfría el electrodo de RF 112 por conducción. Debido a que ni el electrodo de RF 112 ni el electrodo de puesta a tierra 122 están cubiertos con un material dieléctrico, la conducción térmica entre los electrodos y el gas se mejora enormemente, permitiendo un enfriamiento de gas eficaz y eficiente. El electrodo de

5 puesta a tierra 122 incluye una serie de tubos separados por igual, paralelos, 124a-124c a través de los cuales también se hace fluir el agua de enfriamiento utilizando un enfriador 126. Los conductos o tubos de enfriamiento 114a-114d del electrodo de RF 112 y los tubos 124a-124d se podrían enfriar bien mediante otros fluidos, tales como refrigerante a base de glicol, o un gas enfriado, como ejemplos. Debido a que el área de superficie alta proporcionada por los tubos 124a-124d del electrodo de puesta a tierra 122, el enfriamiento de gas se mejora con relación al electrodo plano enfriado por agua. Para tubos que tienen 3,17 mm (1/4 de pulgada) de diámetro exterior (O.D.), y un hueco de alrededor de 2,3 mm (0,09 pulgadas) el área abierta entre los tubos, el aumento del área de superficie sobre un electrodo plano es un factor de alrededor de 2,2. De este modo, se puede enfriar eficazmente el flujo de gas aguas abajo sobre el sustrato o el sustrato. Cuando se usan tubos de electrodos de tierra 124a-124d de forma ovalada, la dimensión corta del tubo es perpendicular al electrodo de RF 112 y la dimensión larga del mismo es paralela al electrodo de RF 112.

15 El gas que fluye se emplea para generar el plasma y transportar los componentes activos producidos en la descarga de plasma entre los electrodos de RF y de tierra en separación 120, fuera del plasma a través de los espacios entre los tubos 144a-144d (FIG. 2), del electrodo de puesta a tierra 122 y sobre el sustrato 128. Una mezcla de gas eficaz con este propósito incluye entre alrededor del 85% y alrededor del 100% de helio que fluye desde el suministro de gas 136 (FIGS. 2 y 3) hacia los tubos de entrada de gas 134a-134c y hacia los tubos de distribución de gas 138a-138c, también mostrados en las FIGS. 2 y 3 del mismo. Otros gases o sustancias vaporizadas se pueden añadir al flujo de helio para mejorar la formación de especies activas dentro del volumen de plasma. Los tubos de distribución 138a-138c se equipan con aberturas pequeñas 142 para permitir que el gas salga de los tubos de distribución desde el lado del electrodo que se enfrenta al plasma. Colocando estos tubos de distribución dentro del hueco o los canales 140a-140c, respectivamente, mecanizado en el electrodo 112, los tubos de distribución se mantienen fuera de la región activa del plasma, en la medida que son las aberturas de salida de gas. Los canales no permiten la formación del plasma en las inmediaciones inmediatas de los mismos, debido a que el hueco entre electrodos entre el electrodo de RF y de tierra es demasiado grande para que ocurra una descarga. Los tubos de distribución de gas se disponen lejos de la descarga con el fin de impedir eventos de arco que ocurren debido a un efecto de cátodo hueco mejorado que puede ocurrir en aberturas pequeñas, de una manera similar a los de descargas de microhuecos. Se ha encontrado que son suficientes tres filas de tubos de distribución de gas para lograr un procesamiento uniforme de un electrodo de RF 112 que es de 2 m x 0,3 m, la dimensión más larga que es paralela a los tubos de distribución 138a-138d, como se muestra en la FIG. 3, y con el eje de los tubos de distribución de gas que es perpendicular al movimiento del material 128.

35 Como se ha expuesto anteriormente, el flujo de gas desde el plasma se impide que salga de la región de plasma excepto a través del espacio estrecho entre los tubos. Incluso aunque se deposite en el plasma una potencia eléctrica significativa (entre alrededor de 10 W/cm³ y ocasionalmente mayor que alrededor de 100 W/cm³), lo cual añade energía térmica al proceso de gas, un enfriamiento de gas eficiente efectuado por el sistema de enfriamiento de agua y la ausencia de aislantes térmicos (tales como cubiertas de dieléctrico eléctricas) en los tubos y el electrodo de RF mantienen la temperatura del gas baja. Esto puede ser significativo, por ejemplo, cuando el presente aparato de descarga de plasma se usa para polimerización de superficie de monómeros de película delgada dado que una breve exposición a un gas caliente hará que el monómero condensado en el sustrato se vaporice rápidamente y se escape del sistema.

40 El material 128 se puede mover perpendicular al alineamiento paralelo de los tubos de electrodo de puesta a tierra, que proporciona un tratamiento de superficie uniforme debido a que todas las áreas de la superficie se exponen al flujo de gas. El hueco entre el material y la parte inferior de los tubos también se puede controlar y variar. Este hueco está típicamente entre alrededor de 0,5 mm y alrededor de 10 mm. Un hueco grande permite que el aparato polimerice un monómero aplicado a sustratos gruesos, tales como una alfombra de pelo largo, pero también tiene la desventaja de que algunas especies químicas activas que fluyen fuera del plasma se recombinen, o desactiven por otros medios dependientes del tiempo (tales como por radiación o colisiones), conduciendo a un procesamiento más lento. Un hueco pequeño entre el material y los tubos tiene la ventaja de una desactivación mínima de especies activas, pero también es más propenso a contaminar el volumen de plasma entre los electrodos de RF y de tierra mediante la mezcla de cualquier vapor volátil del material con los gases del proceso. La capacidad de tratar materiales que pueden emitir vapores de otros pasos de procesamiento es una ventaja significativa dado que el tratamiento de tales materiales usando cualquiera de los métodos de procesamiento in situ darían como resultado la contaminación del gas del proceso por el vapor volátil emitido, o requerirían tal flujo de gas alto en cuanto a ser de coste prohibitivo. El espacio cerrado de los tubos también permite que el gas de plasma salga hacia el material a una velocidad más alta, debido a que el flujo de gas se dirige a través de un espacio más pequeño, que aumenta la velocidad lineal del gas, pero sin un aumento concomitante de consumo de gas, y por ello el coste de operación.

60 Si el sustrato o material se fueran a mantener estáticos en el aparato, el resultado sería franjas de tratamiento, cada franja que corresponde a un hueco entre los tubos de electrodos de puesta a tierra 124a-124d. Moviendo el sustrato a través del aparato de una manera uniforme y en una dirección normal a los electrodos de tierra, se ha logrado un procesamiento de superficie uniforme. Esto proporciona un tratamiento continuo de un material, o bien en un proceso en línea o bien en un proceso por lotes autónomo. El sustrato o material 128 puede incluir materiales flexibles tales como textiles, alfombra, plásticos, papel, películas de metal y no tejidos, como ejemplos, o materiales rígidos, tales como vidrio, obleas de silicio, metal y láminas de metal, madera, materiales compuestos, cartón, instrumentos quirúrgicos o piel, como ejemplos. El sustrato puede ser un material laminado.

El material se puede mover usando una cinta transportadora, etapa de movimiento o a través de otros medios de locomoción. Debido a que el sustrato está fuera del plasma y los campos eléctricos dentro del mismo, el movimiento del mismo no es complicado. La distancia entre el sustrato y la salida de las especies generadas por plasma entre los tubos de electrodo de puesta a tierra 124a-124d se ajusta de manera que la desactivación o la decadencia de las especies activas no hayan destruido la reactividad química de la corriente de gas en la región aguas abajo. La colocación y el movimiento del sustrato entre 0 mm a alrededor de 10 mm de la superficie de los tubos de electrodo de puesta a tierra 124a-124d, pueden satisfacer esta condición, dependiendo de la química del proceso.

En resumen, en una realización posible, una operación estable sin arco del plasma requiere que se satisfagan tres condiciones: (a) un flujo de un gas de proceso que consiste en entre alrededor del 85% y alrededor del 100% de helio, por ejemplo; (b) una excitación de RF de un electrodo en el intervalo de frecuencia de entre alrededor de 1 MHz y alrededor de 100 MHz con electrodos de metal desnudo expuestos al plasma; y (c) un hueco entre los electrodos accionados por RF y el electrodo de tierra que está entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 3 mm. Se cree que una separación de alrededor de 1,6 mm cuando está una frecuencia de RF de alrededor de 13,56 MHz obtendrá resultados satisfactorios (y a distancias ligeramente más pequeñas para frecuencias más altas). Además, una operación de baja temperatura (es decir, entre alrededor de 0°C y alrededor de 100°C, o entre alrededor de 10°C-35°C) requiere un enfriamiento eficiente de ambos electrodos usando un fluido de temperatura controlada, tal como aire enfriado, etilenglicol o agua destilada, como ejemplos. El uso de fluidos conductores, tales como salmuera, no es deseable debido al efecto corrosivo de la salmuera así como la fuga eléctrica de potencia de radiofrecuencia que puede resultar.

En algunas realizaciones donde el colorante se puede aplicar como un recubrimiento discreto, estratificado, el recubrimiento en un sustrato textil está 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 la materia objeto inventiva abarca un amplio intervalo de espesores y no se pretende que esté limitada a los ejemplos dados específicamente. 1 nm – 20 nm debería ser suficiente para alteraciones de las características de superficie. No obstante, espesores que exceden 20 nm se pueden necesitar para asegurar la capacidad de inducir un cambio táctil en la superficie de la tela.

En algunas realizaciones, coherente 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 una estrecha proximidad a una superficie impermeable a las especies de 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 debería mencionar que si la tela se presiona contra la superficie impermeable con algo de fuerza o simplemente adyacente a la superficie, o en las inmediaciones de la misma, dependerá de cuánta de la superficie protegida se pueda quitar o modificar sin hacer insignificante la diferencia de propiedades entre la superficie y la superficie que se procesa o quita deliberadamente. Para procesar grandes cantidades de tela, el textil se puede mover a través del plasma a velocidades elegidas de manera que el textil pasa una cantidad eficaz de tiempo en el plasma. En algunas situaciones, el tratamiento de plasma puede proporcionar ligandos funcionales que tiene propiedades deseables adicionales a la superficie de la tela en el lado que se enfrenta al plasma; el recubrimiento en el lado protegido se retiene esencialmente como recubierto, y puede tener diferente funcionalidad que el lado procesado con plasma. El presente aparato y método se puede usar, por lo tanto, para lograr una tela de funcionalidad dual.

40 Materia prima

La solución de dopaje o materia prima usada en los métodos según la materia objeto inventiva puede ser una solución o dispersión u otra mezcla o composición que incluye o comprende cualquier colorante contemplado en la presente memoria. Típicamente, el tinte se puede proporcionar de una forma estable y utilizable apropiada en base a la química conocida del tinte y las soluciones conocidas convencionales para un tinte dado. A este respecto, típicamente, el fabricante de tinte será capaz de proporcionar el tinte en una solución apropiada o con especificaciones para su uso. Pero hablando en términos generales, para producir soluciones de tintes de origen, se diluye polvo de tinte con agua u otro solvente. Diversos aditivos conocidos necesarios para el proceso de tinte se pueden añadir a la solución. Los aditivos incluyen sales para impulsar el movimiento del tinte, agentes antiaglomerantes y antipolvo, etc. En aplicaciones a escala comercial, se envían entonces a la fábrica bidones de soluciones de tinte para un tono/aplicación específica. En la fábrica la solución se puede diluir múltiples veces antes de que el tinte alcance la tela. Esta dilución cambiará el tono de la tela en el grado deseado.

En el caso de tintes reactivos (por ejemplo, para aplicación a algodón o lana) una solución de origen típica es de alrededor del 8% de tinte, donde el 70% de éste pueden ser sales y el resto agua concentrada u otro solvente. Las sales ayudan a impulsar la reacción del tinte de la solución en la fibra. El tono del color se cambia por la cantidad de tinte añadido a una solución. Típicamente, el tinte reactivo se aplica usando un proceso por lotes de relleno en frío que no usa temperaturas altas. La tela se coloca entonces en una cámara de vapor para impulsar la reacción. Debido a que el plasma puede imitar reacciones de alta temperatura, el plasma puede sustituir el proceso de cámara de vapor. Además, debido a que el plasma puede activar las moléculas de tinte así como la superficie de la tela (impulsando la reacción), las sales en la solución de tinte no son necesarias para impulsar la reacción. Por lo tanto, la solución de origen de un tinte de plasma reactivo puede ser una mezcla altamente concentrada de tinte en un

solvente. Según los métodos de la invención, la solución de materia prima se puede producir y/o usar para procesamiento de plasma a una temperatura en el intervalo de 0°C a 100°C para muchas aplicaciones.

5 En el caso de tintes dispersos (poliéster) la solución de origen puede contener algunas sales y química antiaglomeración para mantener las moléculas de tinte suspendidas. Para el caso de tintes reactivos y tintes dispersos, las soluciones de origen serían concentraciones altas del tinte y requerirían pocos, en su caso, de otros aditivos en la solución de origen en comparación con los métodos de tinte tradicionales. El tinte entonces se atomiza como una neblina en el plasma.

10 Como se usa en la presente memoria, el término "solución" es un término amplio que incluye no solamente soluciones adecuadas sino también suspensiones y coloides. El solvente usado para la solución de dopaje puede ser cualquier solución acuosa en la que un colorante es soluble o se puede dispersar. En lo sucesivo, un "solvente" es cualquier líquido que se puede usar para crear partículas disueltas o dispersas. De manera similar, las referencias a "disolver" y términos similares, significan el acto de disolver o dispersar con propósitos de formación de una solución adecuada, suspensión o coloide.

15 A partir de las enseñanzas anteriores, los expertos en la técnica apreciarán que diversas propiedades o características deseables se pueden impartir a materiales textiles y a otros sustratos. Tales propiedades o características, como se usan en la presente memoria, incluyen, mejorado: háptica o tacto (por ejemplo, suavizado de tela), resistencia, durabilidad, elasticidad, retardo de llama, repulsión de agua y/o de manchas de aceite, capacidad de absorción, repulsión de insectos, propiedades antiestáticas, resistencia al desvanecimiento en condiciones de luz solar e iluminación y propiedades antimicrobianas para reducir olor, infección y formación de moho y mildiu. El tintado y/o tratamientos se pueden aplicar selectiva o preferencialmente a ambos lados de sustratos de tela o selectiva o preferencialmente a un lado o al otro. De manera similar, el tintado y los tratamientos se puede aplicar selectiva o preferencialmente a zonas deseadas en el sustrato. El tratamiento seleccionado o preferencial puede girar alrededor de químicas iguales o distintas. Por ejemplo, se pueden tratar diferentes zonas con la misma composición pero en diferentes cantidades para requisitos de rendimiento personalizados para cada zona.

25 Los principios descritos anteriormente en conexión con cualquier ejemplo particular se pueden combinar con los principios descritos en conexión con uno cualquiera o más de los otros ejemplos. Por consiguiente, esta descripción detallada no se interpretará en un sentido limitante, y siguiendo una revisión de esta descripción, los expertos en la técnica apreciarán que una amplia variedad de sistemas de prestación y otros sistemas que se pueden idear usando los diversos conceptos descritos en la presente memoria. Además, los expertos en la técnica apreciarán que las realizaciones ejemplares descritas en la presente memoria se pueden adaptar a diversas configuraciones sin apartarse de los principios descritos.

30 La descripción anterior de las realizaciones descritas se proporciona para permitir que cualquier experto en la técnica haga o use las innovaciones descritas. Diversas modificaciones a las realizaciones serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, y los principios genéricos definidos en la presente memoria se pueden aplicar a otras realizaciones sin apartarse del alcance de la invención que se describe en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de un sustrato, que comprende:
- proporcionar un sustrato que tiene una forma en general de lámina o plana o una forma de fibra o hilo;
- proporcionar un colorante a ser fijado a la superficie del sustrato; y
- 5 a alrededor de la presión atmosférica, someter el sustrato y el colorante a especies reactivas de un plasma generado por un aparato de plasma atmosférico hasta que el colorante se fije al sustrato a través de enlace químico a un grado deseado para fomentar la aparición de un color deseado en la superficie del sustrato que es atribuible al menos en parte del colorante, en donde la fijación del colorante ocurre como resultado del sometimiento del sustrato y del colorante a las especies reactivas sin que el sustrato se sumerja en un baño de
- 10 tinte y sin someter el sustrato y el colorante a un paso separado de fijación térmica, y en donde la fijación del colorante proporciona un recubrimiento duradero en el sustrato y el cambio de color sin afectar negativamente a las propiedades en masa del sustrato.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el sustrato incluye un colorante que se deposita en la superficie del sustrato antes de que el sustrato se someta a las especies reactivas del plasma, y en donde una vez que el sustrato con el colorante se somete a las especies reactivas, las especies reactivas facilitan el establecimiento del colorante en la superficie del sustrato.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en donde el colorante se deposita en el sustrato después de que el sustrato se coloque en una cámara del aparato de plasma.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el colorante comprende un tinte que se alimenta en el campo eléctrico de generación de plasma del aparato de plasma y el tinte y/o los sitios de superficie en el sustrato se transforman en especies reactivas de manera que el tinte y el sustrato se enlacen químicamente entre sí.
- 20 5. El método de la reivindicación 1, en donde el sustrato se coloca dentro del campo eléctrico de generación de plasma del aparato de plasma.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el sustrato se coloca fuera del campo eléctrico de generación de plasma del aparato de plasma, pero en comunicación con las especies reactivas generadas en el plasma, las especies reactivas que facilitan la fijación del sustrato al colorante y/o del colorante a sí mismo para fijar el colorante en un recubrimiento coextensivo en la superficie del sustrato.
- 25 7. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
- aplicar el colorante al sustrato mediante impresión de chorro de tinta, tintado de CO₂ supercrítico o aplicando el tinte en forma de una solución; y
- 30 luego someter el textil a las especies reactivas hasta que se completa la fijación del colorante en el sustrato en el grado deseado.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el colorante se selecciona del grupo de: tintes ácidos, tintes básicos, tintes dispersos, directo o sustantivo, mordiente y cromo, pigmento, orgánico, solvente, azoico, azufre, tintes de acetato de rayón, tintes de nailon, tintes de acetato de celulosa y tintes de tina.
- 35 9. El método de la reivindicación 1, en donde el colorante se selecciona del grupo de: tintes azoicos, tintes de antraquinona, tintes de benzodifuranona, tintes carbonílicos aromáticos policíclicos, tintes índigoides, tintes de polimetina y afines, tintes de estirilo, tintes de di-arilo y tri-arilo carbonio, tintes de ftalocianina, tintes de quinoftalona, tintes de azufre, tintes nitro y nitroso, y tintes diversos.
- 40 10. El método de la reivindicación 1, en donde el sustrato comprende un material textil.
11. El método de la reivindicación 1, en donde el sustrato comprende un textil; y el colorante comprende un monómero a ser establecido en superficie del textil; y en donde el sometimiento del textil y/o del colorante a las condiciones de plasma atmosférico es suficiente para establecer el monómero colorante en una superficie del sustrato; y continuar las condiciones hasta que el monómero polimeriza como una capa de polímero en la superficie del sustrato.
- 45 12. El método de la reivindicación 1, que comprende además realizar una operación de grabado en el sustrato usando un plasma, para crear una textura de superficie deseada en la superficie del sustrato; y entonces depositar el colorante en la superficie bajo el plasma atmosférico; y permitir que el colorante se fije al sustrato en el grado deseado.
- 50 13. Una creación, que comprende:

un textil que tiene una superficie de material textil transformado con plasma;

un colorante establecido en el material textil transformado con plasma; y

5 en donde el colorante y el material textil transformado con plasma están enlazados químicamente entre sí, y en donde los enlaces se caracterizan por enlaces que resultan de las especies reactivas de material textil y/o las especies reactivas del colorante que son características de una transformación con plasma cuando el material textil y el colorante están presentes juntos en un plasma generado por un aparato de plasma atmosférico que opera aproximadamente a presión atmosférica, en donde la transformación con plasma no incluye un paso separado de fijación térmica.

10 14. La creación de la reivindicación 16, en donde el material textil comprende un rollo de materiales textiles de al menos cualquier tamaño de rollo desde 25,40 centímetros (10 pulgadas) de ancho hasta 182,88 centímetros (72 pulgadas) y de aproximadamente 100 metros de longitud.

15. Un artículo de prenda de vestir o calzado, que comprende:

al menos una capa que comprende en todo o en parte una creación según la reivindicación 13 o 14.

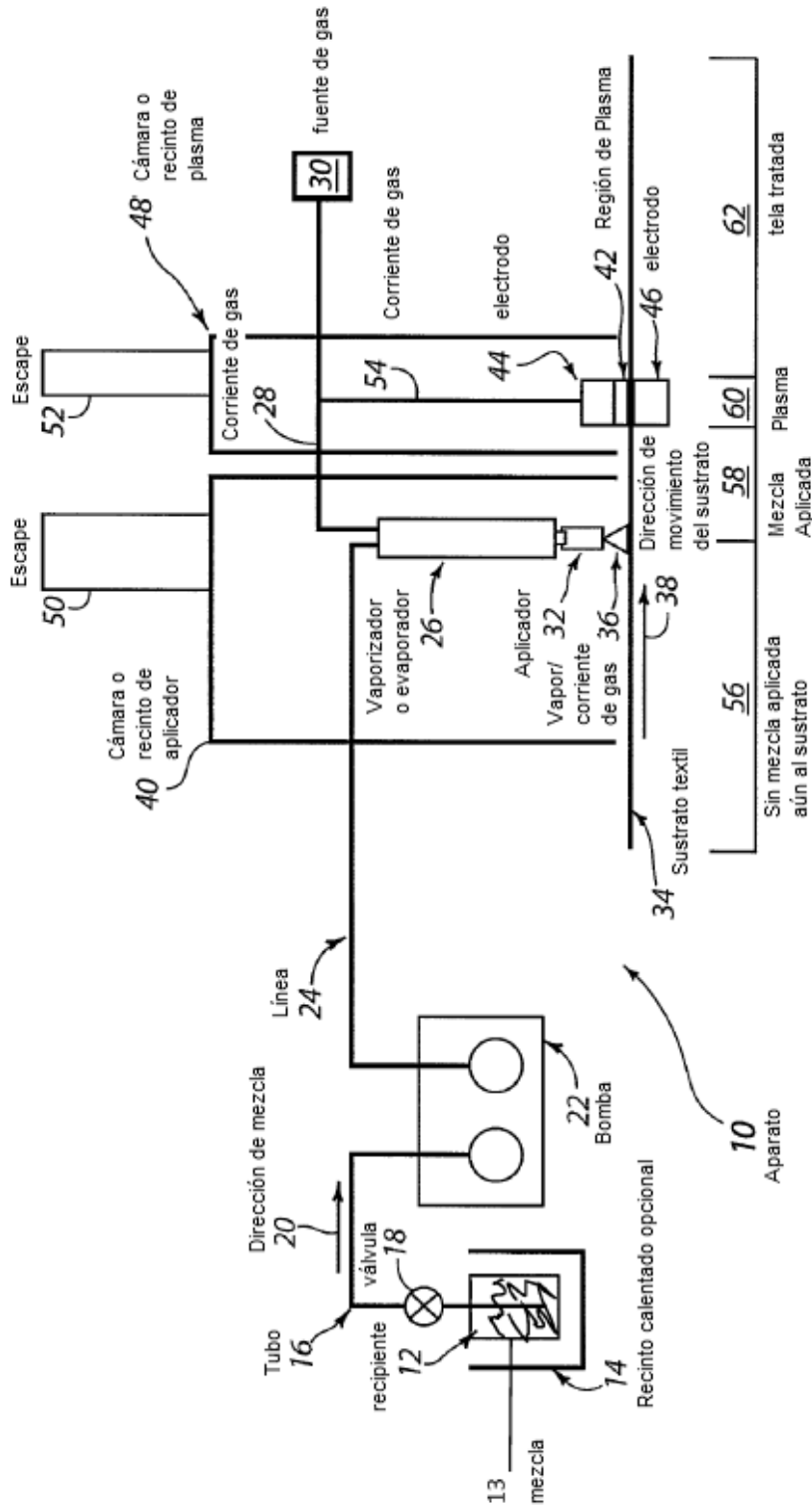


FIG. 1

1. Una serie de Aplicadores/fuentes de plasma se podrían usar o se podría invertir el sustrato en una única configuración 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

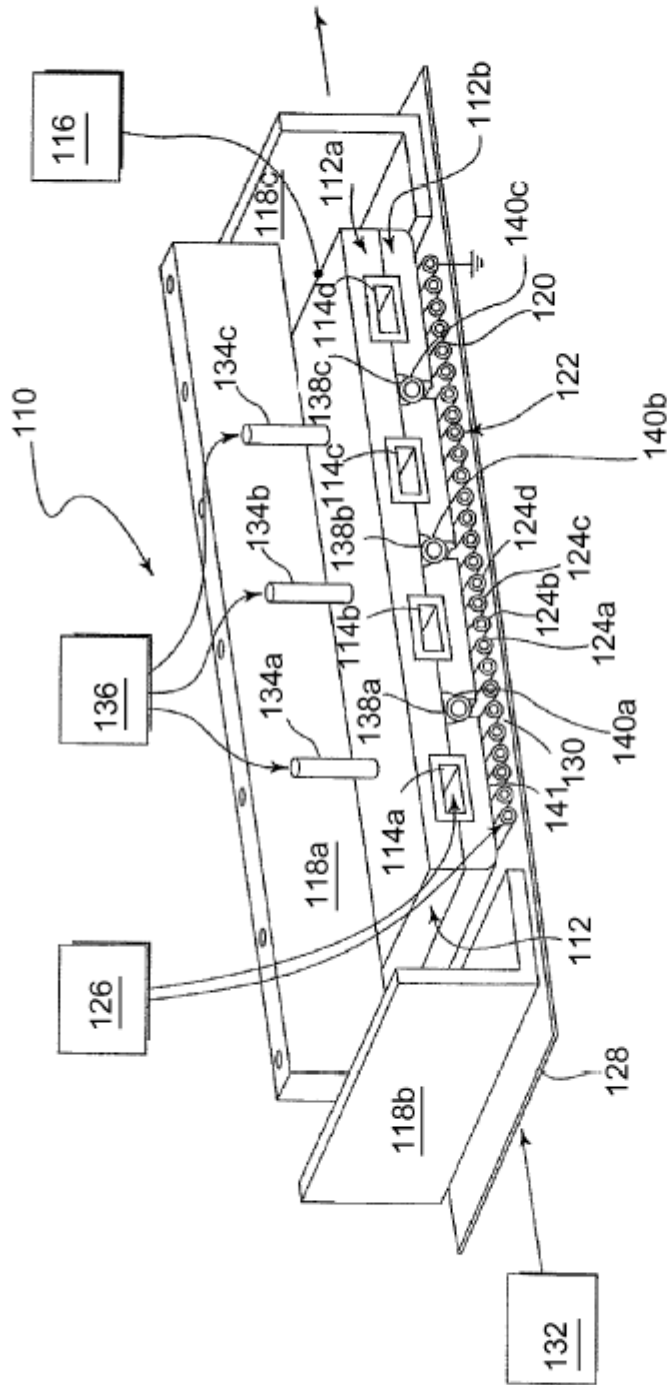


FIG. 2

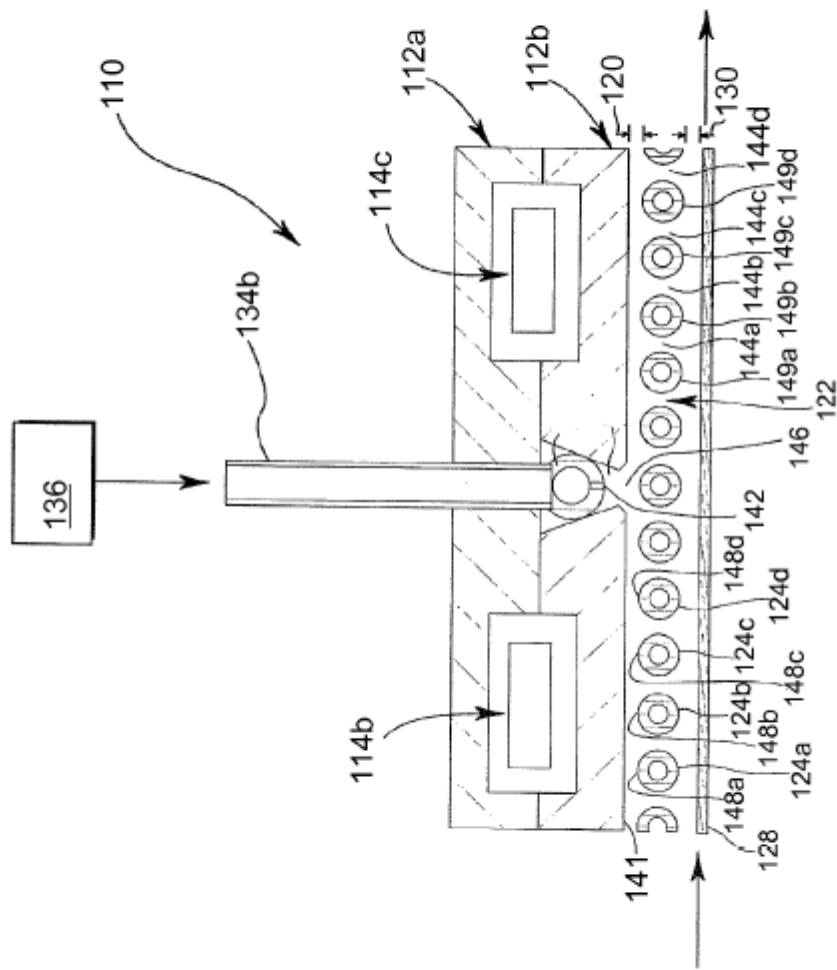


FIG. 3