

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: MARÍA ALMENDRA ORDAZ QUINTERO FIRMA _____

TITULO: Estudio del Efecto del Tratamiento de la Superficie de Telas no-Tejidas a Base de Poliolefinas para Modificar sus Características Superficiales.

ASESORES: Dr. Mario Gutiérrez Villarreal

FIRMA



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

FIRMA



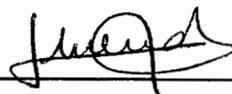
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

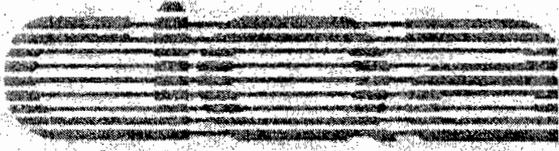
Saltillo, Coahuila, a 24 de Agosto de 2009



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA
APLICADA**

TESIS

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE TELAS
NO-TEJIDAS A BASE DE POLIOLEFINAS PARA MODIFICAR SUS
CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES.”**

Presentada por

Ing. MARÍA ALMENDRA ORDAZ QUINTERO

Para la obtención del grado de

MAESTRO EN TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

Saltillo, Coahuila

Agosto 2009

Dedicatoria

A mis padres

Blanca Alicia Quintero Contreras y Margarito Ordaz Lozano

A mi hermano Paulo Abraham Ordaz Quintero

por su guía, apoyo y cariño; por estar conmigo.

A mis maestros y amigos.



CENTRO DE INFORMACIÓN

13 ABR 2010

RECIBIDO

AGRADECIMIENTOS.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A los asesores de tesis: Dr. Mario H. Gutiérrez Villarreal, Dr. Luis Francisco Ramos de Valle por el tiempo dedicado.

A los sinodales de tesis: Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández, M.C. Isaura Gpe. Yañez Flores y M.C. Pablo Acuña Vazquez por el tiempo dedicado a la revisión del trabajo.

A los técnicos de CIQA que contribuyeron a la realización de este trabajo:

Lic. María Guadalupe Mendez Padilla, QFB Myriam Lozano Estrada, Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales, M.C. Blanca Margarita Huerta Martínez, Lic. Josefina Zamora Rodríguez, Lic. Julieta Sánchez Salazar, M.C. Silvia Torres Rincón, Tec. Juan Francisco Zendejo Rodríguez, Tec. Ma. Concepción González Cantú, Ing. Rodrigo Cedillo García, Lic. Maricela García Zamora, Ing. Victor Eduardo Comparan Padilla, Ing. Adán Herrera Guerrero, Tec. Juan Francisco Zendejo Rodríguez, Lic. María de Lourdes Guillén Cisneros, M.C. Maria Teresa Rodríguez Hernández, M.C. Maria Brunilda Segui Knocker, Lic. Patricia del Carmen Siller Flores, Tec. Daniel Alvarado Medrano, Ing. Gilberto Hurtado López, Dra. Raquel Ledezma.

Declaro que la información contenida en la parte experimental así como en el apartado de resultados y discusiones de este documento es propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).

Saltillo, Coahuila. Agosto 2009.

María Almendra Ordaz Quintero.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
1. ANTECEDENTES.....	2
1.1. PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.	2
1.1.1. CLASIFICACIÓN DE PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.	3
1.1.2. FIBRAS.....	3
1.1.3. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.....	5
1.1.4. FORMACIÓN DE RED VÍA SECA.....	7
1.1.4.1. VÍA AIRE (AIR LAID).....	7
1.1.4.2. VÍA SECA CON OPERACIONES DE CARDADO.....	8
1.1.4.3. GIRADO (SPUNBONDED).....	8
1.1.4.4. SOPLO EN FUNDIDO (MELTBLOWN).....	9
1.1.4.5. ELECTROGIRADO (ELECTROSPINNING).....	9
1.1.5. FORMACIÓN DE RED VÍA HÚMEDA.....	10
1.1.6. PROCESOS DE CONSOLIDACIÓN DE PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.....	11
1.1.6.1. CONSOLIDACIÓN DE FIBRAS EN SECO.....	11
1.1.6.2. CONSOLIDACIÓN QUÍMICA.....	12
1.1.6.3. CONSOLIDACIÓN DE FIBRAS EN HÚMEDO.....	12
1.1.6.4. USO DE ADITIVOS (BEATER ADDITION).....	12
1.2. IMPRESIÓN.....	12
1.2.1. MÉTODOS DE IMPRESIÓN TRADICIONALES.	12
1.2.2. IMPRESIÓN POR INYECCIÓN DE TINTAS.....	13
1.2.3. TINTAS PARA IMPRESIÓN.....	13
1.2.3.1. FORMULACIÓN DE TINTAS DE IMPRESIÓN.	15
1.2.3.2. TINTAS PARA IMPRESIÓN POR INYECCIÓN.	18
1.3. SUSTRATO DE IMPRESIÓN.	19
1.3.1. TENSIÓN SUPERFICIAL.....	20
1.3.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.....	21
1.4. TRATAMIENTO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL.....	24
1.4.1. TRATAMIENTO FLAMA.....	25
1.4.2. TRATAMIENTO ULTRAVIOLETA.....	25
1.4.3. TRATAMIENTO POR DESCARGA CORONA.....	27
1.4.4. TRATAMIENTO QUÍMICO.....	30

1.4.5. TRATAMIENTO PLASMA.....	30
1.4.6. TRATAMIENTO MEDIANTE EL USO DE RECUBRIMIENTOS.....	32
1.4.7. TRATAMIENTO MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE INJERTOS DE ÁCIDO ACRÍLICO.....	36
1.5. CALIDAD DE IMPRESIÓN.....	38
1.5.1. CALIDAD DE PUNTO.....	39
1.5.2. GANANCIA DE PUNTO (DOT GAIN).....	41
1.5.2.1. CIRCULARIDAD.....	42
1.5.2.2. CALIDAD DE LÍNEA.....	43
1.5.2.3. CALIDAD DE TEXTO.....	43
1.5.2.4. COLOR.....	43
2. JUSTIFICACIÓN.....	45
3. HIPÓTESIS.....	45
4. OBJETIVOS.....	46
4.1. OBJETIVO GENERAL.....	46
4.2. OBJETIVOS PARTICULARES.....	46
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	47
5.1. METODOLOGÍA.....	47
5.2. MATERIALES.....	48
5.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	49
5.3.1. IDENTIFICACIÓN DE PROPIEDADES DE LE PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA.....	49
5.3.1.1. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO.....	49
5.3.1.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.....	49
5.3.1.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE FIBRA.....	50
5.3.1.4. RESISTENCIA A LA RUPTURA.....	50
5.3.1.5. RESISTENCIA AL RASGADO TRAPEZOIDAL.....	50
5.3.2. IDENTIFICACIÓN DE PROPIEDADES DE CALIDAD DE IMPRESIÓN.....	51
5.3.2.1. ÁREA DE PUNTO Y CIRCULARIDAD.....	51
5.3.2.2. ÁREA DE CARACTER Y DEFINICIÓN DE LÍNEA.....	51
5.3.2.3. COLOR.....	51
5.4. IDENTIFICACIÓN DE TÉCNICAS PARA PROMOVER LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA.....	52
5.4.1. TRATAMIENTO CON LUZ ULTRAVIOLETA.....	52
5.4.2. TRATAMIENTO CORONA.....	53

5.4.3. TRATAMIENTO PLASMA.....	53
5.4.4. TRATAMIENTO POR INJERTOS.	53
5.4.5. TRATAMIENTO POR RECUBRIMIENTOS.....	54
6. DISCUSIONES Y RESULTADOS.....	57
6.1. IDENTIFICACIÓN DE PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.....	57
6.1.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.....	57
6.1.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.....	57
6.1.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE FIBRA.....	58
6.1.4. RESISTENCIA A LA RUPTURA.....	59
6.1.5. RESISTENCIA AL RASGADO TRAPEZOIDAL.....	59
6.1.6. EVALUACIÓN DE VARIABLES DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA SIN TRATAMIENTO SUPERFICIAL.....	60
6.1.6.1. GANANCIA DE PUNTO (DOT GAIN) Y CIRCULARIDAD.....	60
6.1.6.2. CALIDAD DE LÍNEA Y CALIDAD DE TEXTO.....	63
6.1.6.3. COLOR.....	65
RESUMEN DE VARIABLES DE CALIDAD DE IMPRESIÓN DE LA PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA Y DETERMINACIÓN DE OBJETIVOS.....	67
6.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.....	68
6.2.1. TRATAMIENTO CON LUZ ULTRAVIOLETA.....	68
6.2.1.1. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO.....	68
6.2.1.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.....	69
6.2.1.3. CALIDAD DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA CON LUZ ULTRAVIOLETA.....	70
6.2.1.3.1. GANANCIA DE PUNTO (DOT GAIN) Y CIRCULARIDAD.....	70
6.2.1.3.2. CALIDAD DE LÍNEA Y CALIDAD DE TEXTO.....	72
6.2.1.3.3. COLOR.....	73
6.2.2. TRATAMIENTO CORONA.....	74
6.2.2.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.....	74
6.2.2.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.....	76
6.2.2.3. MICROSCOPIA.....	77
6.2.2.4. CALIDAD DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA POR TRATAMIENTO CORONA.	79

6.2.2.4.1. GANANCIA DE PUNTO Y CIRCULARIDAD.....	79
6.2.2.4.2. CALIDAD DE LÍNEA Y DE TEXTO.....	81
6.2.2.4.3. COLOR.....	83
6.2.3. TRATAMIENTO PLASMA.....	84
6.2.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	84
6.2.3.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.....	86
6.2.3.3. MICROSCOPIA.....	88
6.2.3.4. CALIDAD DE IMPRESIÓN DE PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA POR TRATAMIENTO PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO Y AIRE.....	90
6.2.4. TRATAMIENTO POR INCORPORACION DE INJERTOS.....	92
6.2.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	92
6.2.4.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.....	94
6.2.4.3. MICROSCOPIA.....	95
6.2.4.4. CALIDAD DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA POR INJERTOS DE ÁCIDO ACRÍLICO.....	96
6.2.5. TRATAMIENTO POR APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	98
6.2.5.1. ENERGÍA SUPERFICIAL.....	99
6.2.5.2. MICROSCOPIA.....	100
6.2.5.3. CALIDAD DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA POR RECUBRIMIENTOS.....	101
7. CONCLUSIONES.....	104
ANEXO 1.....	105
LISTA DE FIGURAS.....	121
LISTA DE TABLAS.....	123
REFERENCIAS.....	126

RESUMEN

La tela no tejida fabricada a partir de fibras delgadas de polietileno de alta densidad mediante el proceso de “spunbonded” (consolidado por giro), unidas por calor y alta presión está diseñada para aplicaciones gráficas y puede ser impresa por diversos procesos tradicionales como grabado y litografía. Estas técnicas tienen ciertas desventajas, requieren equipo de alto costo, ocupan gran volumen y están diseñadas para producir un alto número de repeticiones o copias impresas. La necesidad planteada por una empresa en el ramo de impresión, localizada en la ciudad de Monterrey, es el de generar un número reducido de copias con impresión personalizada de películas de tela no tejida de polietileno de alta densidad utilizando una técnica sencilla y económica, como la técnica de impresión digital de inyección de tintas. La calidad de impresión obtenida mediante esta técnica es muy pobre, no alcanza las características de color y definición de imagen comparada con las técnicas de impresión tradicionales, por esta razón, el propósito del presente trabajo se centra en analizar diferentes tratamientos y modificaciones superficiales de la película de tela no tejida con la finalidad de mejorar la afinidad de ésta con las tintas de inyección base agua utilizadas en la técnica de impresión por inyección. En el presente trabajo se describirán diferentes técnicas de modificación superficial, las cuales se pueden resumir como: tratamiento con luz ultravioleta, tratamiento con descarga corona, modificación por injertos utilizando dos métodos diferentes, tratamiento plasma de aire a dos diferentes potencias (20W y 96 W), tratamiento plasma de ácido acrílico a dos diferentes potencias (20W y 40W) y el uso de recubrimientos empleando diferentes resinas hidrófilas como el poli (vinil alcohol) (PVA), poli (vinil pirrolidona) (PVP) y poliuretanos (PU) modificados con partículas de sílice. De estos tratamientos, los que mostraron mayor efectividad fueron los recubrimientos tanto de ácido acrílico como las formulaciones de PVA, PVP y PU. Los primeros muestran una baja gama de colores, pero alta definición, mientras que los segundos reúnen tanto las propiedades de definición de imagen como de color aceptable. Por otro lado, el uso de los tratamientos con luz ultravioleta, descarga corona y plasma de aire provocan la mayor humectación de la tela no tejida, pero no proporcionan el incremento de la capacidad de absorción de líquidos que sí presentan los recubrimientos, lo cual es fundamental para agilizar la absorción de tintas y la retención de pigmentos en la superficie de la tela no tejida.

Se concluye que la humectación y la absorción del solvente de las tintas de impresión son las principales propiedades que debe tener la superficie de la tela no tejida para obtener impresiones de calidad, y que la mejor forma de obtener estas propiedades es mediante el uso de un recubrimiento hidrófilo.

1. ANTECEDENTES.

1.1. PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.

El tejido es una estructura producida por el entrelazamiento de un conjunto de hilos (urdimbre) con otro conjunto de hilos (trama) formando ángulos próximos a 90°.

Una película de tela no tejida (nonwoven) es una estructura textil plana, flexible y porosa producida por el enlazado o fijación de fibras, lograda por métodos mecánicos, químicos, térmicos, por medio de solventes o por la combinación de los anteriores. El término no incluye papel o telas que son tejidas y fue creado por primera vez en Estados Unidos en 1942.

La mayoría de los procesos de fabricación de películas de tela no tejida producen hojas con propiedades isotrópicas debido a la colocación aleatoria de las fibras. En la Figura 1 se muestra una comparación entre la orientación aleatoria de una película de tela no tejida y el entrelazamiento presente en una tela tejida. La combinación de espesores, fineza de las fibras y el número de fibras por unidad de área determina la base de peso de la tela la cual se encuentra entre 8 - 800 g/m².

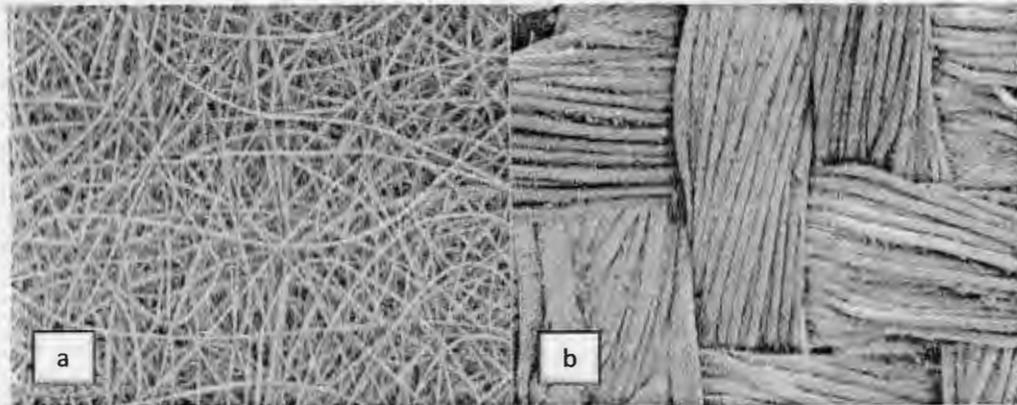


Figura 1. a) Colocación de fibras de una tela no tejida, b) Colocación de fibras en una tela tejida

Las películas de tela no tejidas pueden ser hechas absorbentes, respirables, resistentes a la flama, moldeables, suaves, estables, rígidas, resistentes al rasgado e incluso repelentes al agua; no todas las propiedades mencionadas pueden ser combinadas en una sola tela no tejida, pero esto implica que pueden tener un sin número de aplicaciones como:

- Cuidado personal e higiene: Pañales, toallas húmedas, etc.
- Cuidado de la salud: Batas de operación, máscaras faciales, vestimentas, etc.

- Ropa: De trabajo industrial, aislante, componentes de zapatos, etc.
- Hogar: Pañuelos, trapos, bolsas de té o café, envoltura de alimentos, etc.
- Automotriz: Filtros de aceite, escudos de calor, bolsas de aire, cintas, etc.
- Construcción: Estabilización, drenaje, control de sedimentación y erosión.
- Filtración: De líquidos o gases.

1.1.1. CLASIFICACIÓN DE PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.

Las películas de tela no tejida pueden ser clasificadas en diferentes grupos basándose en el tipo de fibra, método y tipo de refuerzo utilizado, la preparación de la red y el método de unión de las fibras. Algunas de estas clasificaciones se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificaciones de las películas de tela no tejida.

Clasificación.	Técnica
Por tipo de fibra	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo químico: Rayón, poliéster, etc. • Forma Física: Filamento, grapa, filo, espuma.
Por formación de red	<ul style="list-style-type: none"> • Mecánica. • Fluida: aire o agua. • Electrostática. • Extrusión de película.
Por tipo de enlazado de fibra	<ul style="list-style-type: none"> • Mecánico. • Químico.
Por tipo de refuerzo utilizado	<ul style="list-style-type: none"> • Ninguno. • Filamentos. • Tela. • Espuma.

Muchas de las propiedades de las películas de tela no tejida se derivan directamente de alguna propiedad intrínseca de la fibra; la traslación de propiedades de la fibra en las propiedades de la tela depende del arreglo de las fibras en la tela y de las propiedades de cualquier adhesivo u otro agente de unión presente (1).

1.1.2. FIBRAS.

Las fibras se distinguen por sus propiedades físicas y por sus características geométricas; se identifican como una sustancia cuya longitud es mucho mayor respecto a su diámetro, son flexibles y tienen propiedades altamente anisotrópicas, además sus propiedades físicas y químicas son un reflejo de la estructura y organización intermolecular (2). Para que una fibra sea útil o calificable para ser usada en textiles debe poseer ciertas características que incluyen: razón longitud a

diámetro, tenacidad o fuerza adecuada, flexibilidad, capacidad de rotación, uniformidad y otras propiedades secundarias como gravedad específica, brillo, retención de humedad, recuperación elástica, elongación, comportamiento térmico y resistencia a organismos biológicos (3). En la Tabla 2 se presenta una clasificación de las fibras.

Virtualmente todos los tipos de fibras pueden ser utilizadas para producir películas de tela no tejida, la elección depende de las características requeridas de la tela. Las fibras más utilizadas son las fibras vegetales (como el algodón, yute, lino y cáñamo), y las fibras sintéticas como poliamidas (nylon), poliésteres, polioleofinas y poli (vinil alcohol) (4).

Tabla 2. Clasificación de fibras.

Clasificación.	Fibra.
Fibras Naturales	<ul style="list-style-type: none"> • Vegetales: Basadas en celulosa, algodón, yute. • Animales: Basadas en proteínas como la seda. • Minerales: Asbestos.
Fibras hechas por el hombre	<ul style="list-style-type: none"> • Basada en polímeros naturales modificados. • Basada en polímeros sintéticos. • Basada en sustancias inorgánicas.

Las fases llevadas a cabo en los procesos de fabricación de fibras, ya sean naturales o sintéticas, se mencionan a continuación, las diferencias entre el procesamiento de cada material es el tiempo y energía requeridos:

- Obtención del material: Formación de moléculas de cadena larga sin grupos laterales voluminosos, con un arreglo paralelo de las cadenas de polímero y atracción entre éstas.
- Conversión de este material a líquido.
- Solidificación en las dimensiones de la fibra.
- Tratamiento para la obtención de las propiedades deseadas: Apertura de fibra.

El método por el cual se forman las fibras se denomina girado (spinning) y existen tres métodos principales: en fundido, en seco y en húmedo. Después del giro, la fibra es calentada y estirada, esto se realiza para mejorar la resistencia de la fibra y su módulo, molecularmente se requiere alcanzar un máximo grado de cristalinidad, ya que teóricamente la resistencia de la fibra se incrementa al aumentar el alineamiento molecular (5).

En comparación con otras fibras, las fibras poliolefinicas no tienen sitios específicos de absorción de humedad, y esto influye en el bajo equilibrio de retención de humedad. Algunas características principales de fibras hechas con poliolefinas se muestran en la Tabla 3, su uso se debe a que son relativamente baratas en comparación con otras fibras sintéticas (6; 3).

Tabla 3. Propiedades características de las fibras de polioleofinas.

Propiedad	Unidades	Polietileno	Polipropileno
Máxima fuerza ténsil en seco.	cN/tex	50-72	40-49
Fuerza relativa en húmedo.	%	95-100	100
Elongación máxima.	%	20-35	15-22
Hinchamiento (95°C,H₂O)	%	5-10	0-5
Punto de Fusión	°C	100-120	164-170
Densidad	g/cm ³	0.92-0.96	0.90-0.91

CN/Tex= CentiNewton/Tex; Tex es la unidad de medida para la densidad de masa lineal de las fibras, y es definida como la masa en gramos por mil metros.

1.1.3. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.

Las características de una red de una tela no tejida pueden ser descritas por valores geométricos, físicos, tecnológicos y estadísticos, éstos dependen de las características del material fibroso usado y de su orientación, además del equipo usado y condiciones de operación. Los principales factores que afectan la calidad de la red y que dependen de las características de las fibras usadas son: características de las fibras (resistencia, forma, longitud, distribución de longitud de la fibra, superficie, etc.), condiciones de las fibras (grado de apertura, humedad, distribución en el espacio, conducción de carga electrostática, etc.), instalación (selección de equipo y su configuración) y condiciones de operación (velocidad de apertura, velocidad de pantalla, masa de la red, etc.).

Los procesos de fabricación de películas de tela no tejida determinan en gran medida las características finales del producto, por lo tanto, una forma de clasificarlas es por su proceso de fabricación, ya que cada proceso produce una clase única de películas de tela no tejida utilizando igual materia prima. Se pueden dividir estos procesos en tres grupos principales, como se muestra en la Figura 2:

1. Formado en seco (Dry laid).
2. Formado en húmedo (Wet laid).
3. Extrusión.

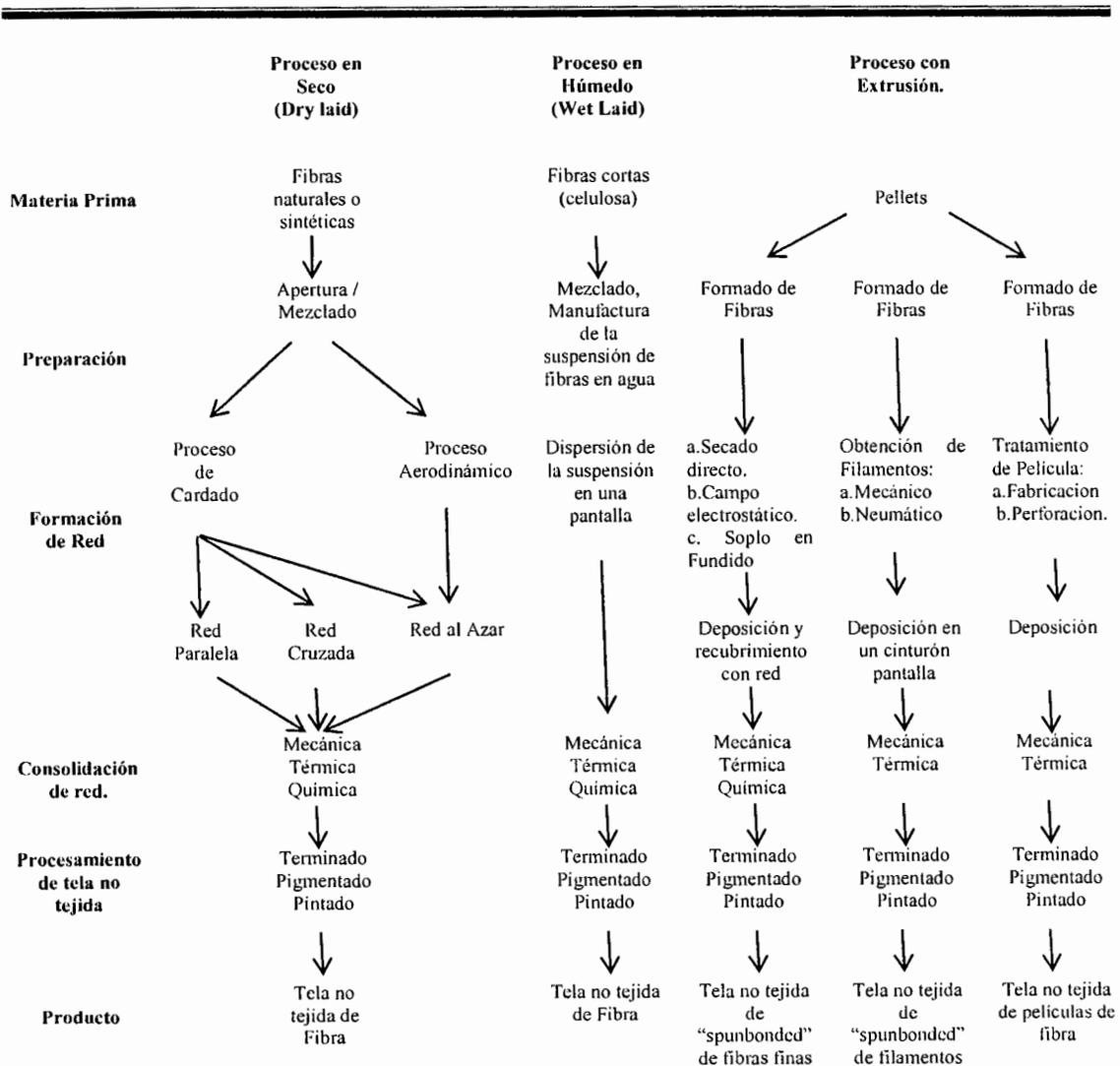


Figura 2. Métodos de manufactura de películas de tela no tejida.

Las principales etapas, de cualquiera de estos procesos, son:

1. Preparación de fibras.
2. Formación de red.
3. Vinculación/consolidación de la red.
4. Terminado de la película de tela no tejida.

De los procesos en seco hay cinco principales: 1) Deposición en aire (Air laid), 2) Deposición en seco con operaciones de cardado (Dry laid), 3) Enlace giro (Spunbonded), 4) Soplo en fundido (Melt Blown) y 5) Electrogirado (Electrospinning).

Los procesos húmedos son similares a los procesos de fabricación de papel y las máquinas para producir las redes de deposición en húmedo, particularmente el papel filtro son referidas como máquinas de papel (7).

1.1.4. FORMACIÓN DE RED VÍA SECA.

1.1.4.1. VÍA AIRE (AIR LAID).

Este tipo de proceso es usado para la fabricación de materiales absorbentes, y se usan como materia prima fibras cortas o de grapa como poliéster, polipropileno, nylon o rayón. La formación por aire permite obtener características de orientación de fibra, elasticidad y fuerza sin importar la dirección. Todos los procesos de aire presentan las siguientes etapas (Figura 3):

1. Apertura de Fibras.
2. El material es transferido a un flujo de aire por el último rodillo de apertura
3. La mezcla aire-fibra pasa a una pantalla móvil continua donde se depositan las fibras, el aire condensa la red formada.
4. La red condensada pasa a la etapa de consolidación.

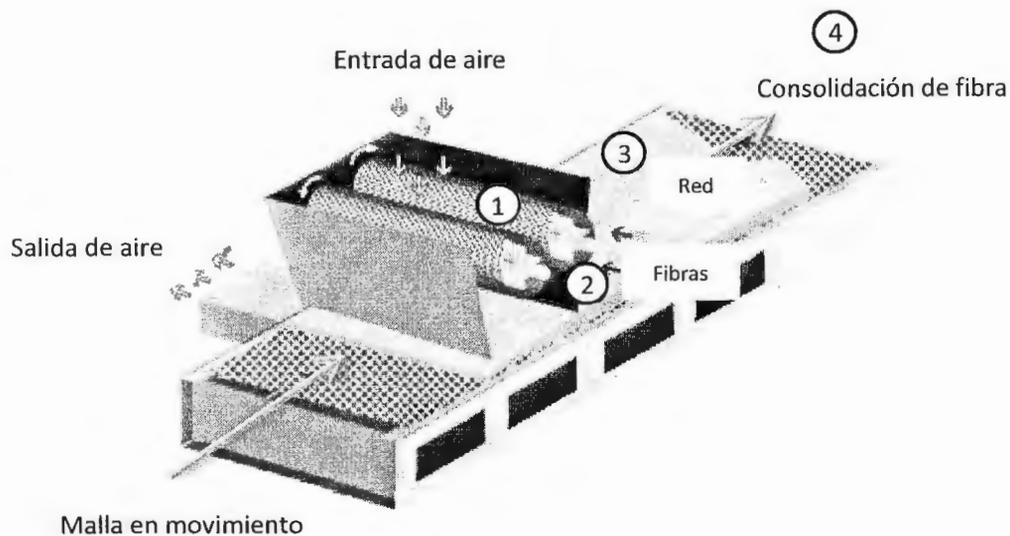


Figura 3. Proceso de fabricación de películas de tela no tejida por medio de "Air laid".

1.1.4.2. VÍA SECA CON OPERACIONES DE CARDADO.

En este proceso, las fibras se alinean en forma paralela por cilindros recubiertos de dientes peinadores que forman mantas anisotrópicas las cuales son capaces de ser cruzadas en capas. En la Figura 4 se muestra un esquema de este proceso.

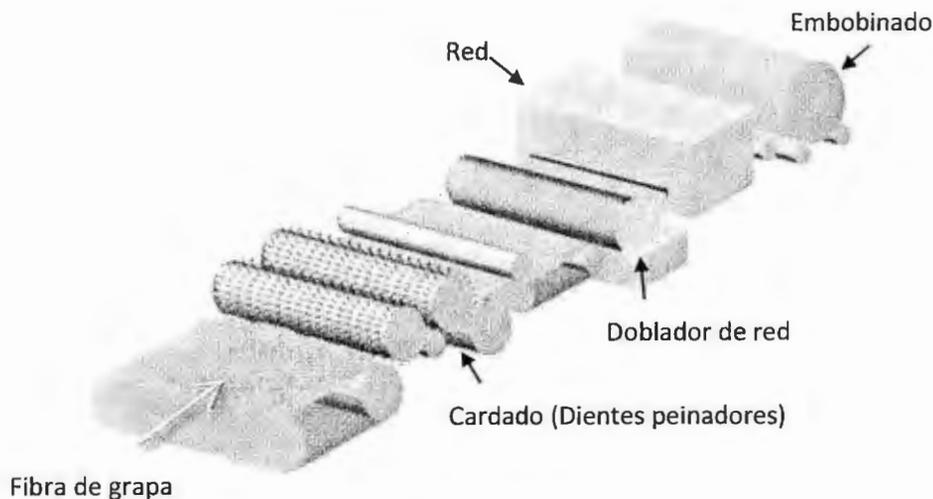


Figura 4. Proceso de fabricación de películas de tela no tejida por medio de "Dry laid".

1.1.4.3. GIRADO (SPUNBONDED).

Las telas de "spunbonded" son hojas de filamentos hechas por medio de un proceso integrado de giro, deposición, enlazado y embobinado en rodillos. Una combinación de espesor, fineza de la fibra (llamado denier) y número de fibras por unidad de área determina la base de peso de la tela, que se encuentra en el rango de 13-180 g/m². La mayoría de los procesos de "spunbonded" producen hojas con propiedades planares isotrópicas debido a la posición al azar de las fibras y generalmente son no direccionales. Es posible producir propiedades no isotrópicas controlando la orientación de las fibras en la red durante la deposición, a pesar de que no es aparente, las hojas tienen capas, cuyo espesor varía de 0.15 a 1.5 mm y es determinado en gran medida por el método de unión. Las películas de tela no tejida son producidas depositando filamentos extruidos en un cinturón colector en forma aleatoria uniforme (Las fibras son separadas durante el proceso de deposición de la red por aspersores de aire o por cargas electrostáticas). La superficie del colector está completamente perforada para prevenir que la corriente de aire arrastre las fibras

descontroladamente. El enlazado imparte fuerza e integridad a la red aplicando rodillos calientes al polímero parcialmente fundido uniéndolas. Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 5.

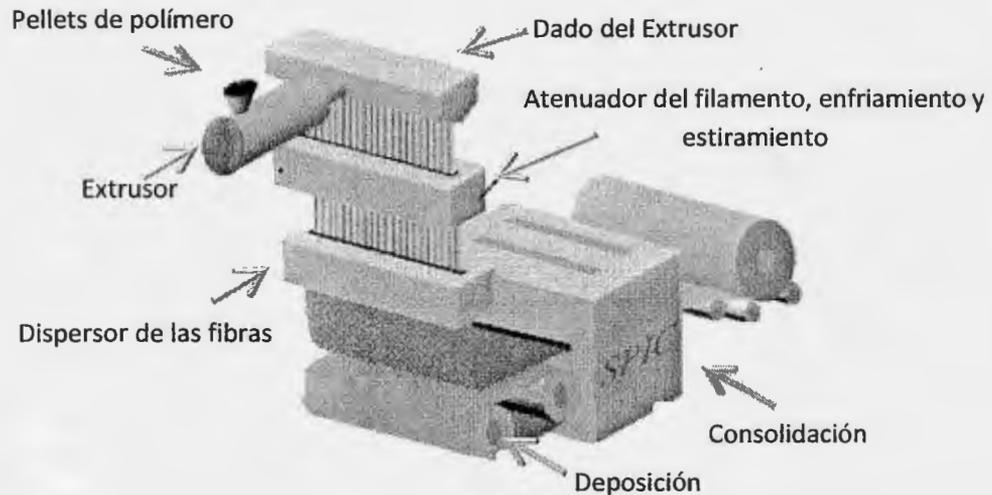


Figura 5. Proceso de fabricación de películas de tela no tejida por medio de "Spunbonded".

1.1.4.4. SOPLO EN FUNDIDO (MELTBLOWN).

Las redes son formadas directamente de la resina fundida y son similares a las redes de "spunbonded" en que los polímeros termoplásticos son extruidos a través de un dado giratorio para formar filamentos, a grandes velocidades se inyecta aire caliente cerca de los dados para que converja con los filamentos y atenuarlos en diámetros muy finos. Los filamentos atenuados son enfriados con aire y colectados en una pantalla móvil, tienen generalmente de 1 a 4 micrómetros de diámetro para formar una red muy uniforme. La principal diferencia entre "meltblown" y "spunbonded" es que el primero produce redes compuestas de filamentos más finos, son generalmente más suaves y débiles que las redes de "spunbonded" y además son usados en forma compuesta o laminada con una red soporte o un material para conferirle fuerza y estabilidad (8).

1.1.4.5. ELECTROGIRADO (ELECTROSPINNING).

Es un proceso patentado por Formhals (1934) en el que se utiliza una fuerza electrostática para la producción de filamentos poliméricos. Cuando las fibras son giradas o fabricadas por este medio, el proceso se denomina "electrospinning", un esquema de éste se muestra en la Figura 6. En su forma más sencilla, el proceso consiste de una pipeta que contiene la solución polimérica, dos electrodos y un administrador de corriente, la gota de polímero de la punta de la pipeta es convertida en fibra

debido al alto voltaje. Algunas características que deben considerarse en este proceso (9) son la elección del solvente adecuado para disolver el polímero, la viscosidad y tensión superficial del solvente utilizado y la fuente de energía, entre otros.

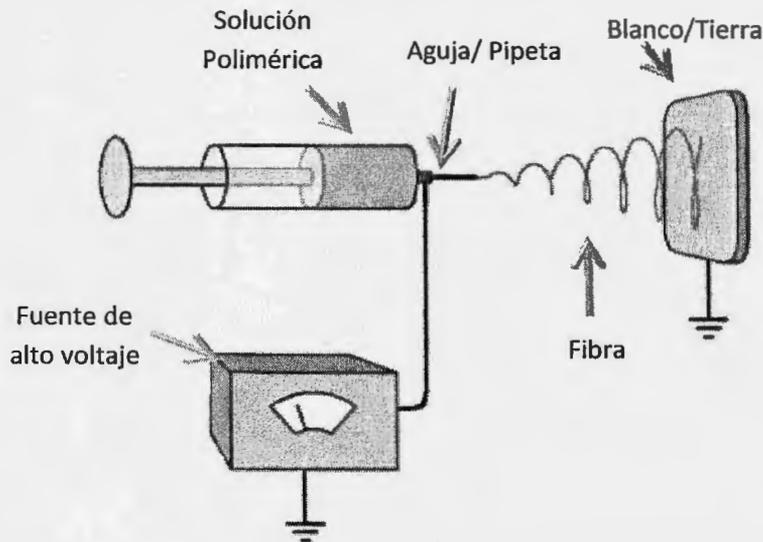


Figura 6. Proceso de fabricación de películas de tela no tejida por medio de "Electrospinning".

1.1.5. FORMACIÓN DE RED VÍA HÚMEDA.

El método húmedo puede ser usado para formar una red a partir de las fibras que han sido dispersadas en fluidos, este proceso se distingue del de fabricación de papel en que las fibras usadas son mas largas, provocando que los tejidos producidos tengan mayor resistencia que el papel. Buena homogeneidad del producto, versatilidad y alta producción son algunas de las ventajas de éste método. Los productos más importantes que se producen incluyen el papel sintético, filtros de aire, filtros de agua, papel para cigarro, etc. Las principales etapas en el proceso en húmedo son: dispersión de las fibras en agua, formación continua de la red en un cable a través de filtración, consolidación, secado y almacenamiento de la red. Cualquier tipo de fibra puede ser utilizada para el método húmedo aunque se prefieren las fibras largas. Las principales características a tomar en cuenta son la dispersión de las fibras y sus dimensiones, en general sólo fibras con menos de 30 mm de longitud pueden ser procesadas por este método, deben separarse en fibras sencillas para formar una suspensión y permanecer distribuidas uniformemente mientras son transportadas a la etapa de

formación de red, si esta separación no se da, el resultado obtenido es una red con aglomerados visibles en una hoja no uniforme.

1.1.6.PROCESOS DE CONSOLIDACIÓN DE PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.

La consolidación de la red después de su formación es la segunda etapa en el proceso de manufactura de una película de tela no tejida, ésta determina en gran medida las características de la tela, y si es posible, debe ser seleccionada teniendo en cuenta el uso final del producto. Puede llevarse a cabo mediante el uso de técnicas en seco, en húmedo, por medios químicos (unión química) los cuales pueden aplicarse uniformemente impregnando, recubriendo o espreando; por medios térmicos (enlace por cohesión) como la fusión parcial de las fibras que constituyen la red, tal fusión puede ser lograda por calandreo, a través de soplo de aire o por impacto ultrasónico; o mediante el uso de aditivos. Luego de la consolidación, otros métodos pueden ser usados para modificar las propiedades de la tela a través de un terminado, una variedad de sustancias químicas pueden ser empleadas antes o después de la consolidación así como varios procesos mecánicos pueden ser aplicados en la etapa final del proceso de manufactura de la película de tela no tejida.

1.1.6.1. CONSOLIDACIÓN DE FIBRAS EN SECO.

Los métodos de consolidación en seco para las películas de tela no tejida incluyen:

- Sacado de aguja (Needle punch): Las fibras son enredadas y unidas mecánicamente punteando con una serie de agujas. La densidad y fuerza de la red puede ser regulada por la velocidad de avance de la red y el grado de penetración de las agujas.
- Enlazado por puntada: Método mecánico donde se utilizan elementos de tejido con o sin enlazado de fibras.
- Hidroenredado: Es parecido al sacado de aguja, excepto que se hace con eyectores de agua de alta velocidad para enredar las fibras.
- Enlazado térmico: Usado para redes que contienen material termoplástico, aunque en algunas aplicaciones se usan polvos termoplásticos. Dentro de este tipo de enlazado están:
 - Calandreo: La red calentada es comprimida entre dos rodillos (con o sin patrones) que fuerza un contacto íntimo de las fibras fundidas con otras fibras de la red.
 - Por aire: La red es unida térmicamente por un secador de aire o calentador.
 - Enlazado ultrasónico: Utiliza energía ultrasónica para fundir y formar uniones de la fibra termoplástica.

1.1.6.2. CONSOLIDACIÓN QUÍMICA.

Involucra el uso de resinas para unir la red, las más comunes son látices basados en agua para redes de formación seca. La aplicación de éstos requiere un proceso de secado que siga la aplicación, también puede requerir calor para curar la resina. Algunas formas de aplicar el látex son por medio de saturación, por spray, puntos, etc.

1.1.6.3. CONSOLIDACIÓN DE FIBRAS EN HÚMEDO.

Las películas de tela no tejida elaborados a partir de métodos húmedos pueden ser unidas añadiendo un agente de unión a la mezcla de fibras antes de la formación y pasando la red a través de un aplicador de resina después de la formación. La unión también puede ser lograda incorporando fibras como uniones térmicas.

1.1.6.4. USO DE ADITIVOS (BEATER ADDITION).

“Beater” es el término en la fabricación de papel para la incorporación de aditivos y resinas en la mezcla o suspensión de fibras con el objetivo de mejorar la fuerza de la red después de que seca. Se utilizan agentes catiónicos que son atraídos a las fibras cargadas aniónicamente. La mayoría de las películas de tela no tejida que son usadas para aplicaciones de filtro son unidas por este tratamiento ya que tiene como objetivo que la red se convierta en el filtro deseado y tenga la integridad para mantenerse en el ambiente de filtración. La resina puede ser aplicada ya sea en la red en línea o en una operación separada.

1.2. IMPRESIÓN.

1.2.1. MÉTODOS DE IMPRESIÓN TRADICIONALES.

A continuación se presentan los sistemas tradicionales de impresión, y en la Tabla 4 se muestra una comparación entre ellos (10):

- Letra impresa (Letter press).
- Litografía (Offset).
- Huecograbado (Gravure).
- Flexografía.
- Serigrafía.

Tabla 4. Comparación de los procesos tradicionales de impresión.

	Letra Impresa	Litografía	Grabado	Flexografía	Scrigrafía
Aplicaciones	Periódicos, libro (textos), embalaje, recipientes.	Periódicos, revistas, libros (figuras), carteles, mapas, catálogos.	Revistas, catálogos, embalaje, decoración	Embalaje, bolsas y sobres, cartón, fundas, periódicos, decoración.	Acabados, carteles, tejidos, objetos frágiles, letreros, electrónica.
Ventajas	Legibilidad	Alta calidad, tramado fino, planchas baratas y variadas, preparación rápida, flexibilidad, impresión doble.	Ahorro de tinta, alto colorido, disponible para soportes no absorbentes, rápida ejecución.	Disponible para soportes no absorbentes, bajo costo, tintado sencillo, imagen continua, corte variable.	Bajo costo, alto colorido, tinta gruesa, flexibilidad
Limitaciones	Precisión variable, control difícil de la plancha..	Derroche de tinta, tintas oleaginosas, baja nitidez, bajo colorido, registro crítico.	Costo y manejo del cilindro, preparación lenta, papel suave, sólidos moteados.	Tramado grueso, resolución baja	Tramado grueso, ejecución lenta, resolución baja.

1.2.2. IMPRESIÓN POR INYECCIÓN DE TINTAS.

La inyección de tintas es una tecnología sin impacto que no requiere de un intermediario para la formación de la imagen (la imagen puede ser transferida directamente al papel), la tinta es eyectada a través de orificios muy pequeños para formar gotas que están dirigidas a un sustrato de impresión para crear la imagen sobre éste (11). El mecanismo por el cual una corriente de líquido se vuelve inestable y se rompe en gotas fue analizado por primera vez por Lord Raleigh en 1878, y el desafío para la inyección de tintas ha sido controlar este proceso para que sea posible la producción de gotas de tamaño uniforme.

Las tecnologías desarrolladas de impresión por inyección de tintas son: Sistema continuo y sistema de demanda de gota (Drop on demand), la mayor parte de las impresoras son del segundo tipo (11; 12), en donde la tinta usada es usualmente líquida, aunque una alternativa son las tintas de fundido caliente (hot melt) que son licuadas por calentamiento y luego son esparcidas en el sustrato donde se solidifican después del enfriamiento.

En la técnica de sistema continuo se genera una corriente constante de pequeñas gotas de tinta, la tinta es bombardeada a través del orificio de un plato para generar un arreglo de chorros. El plato

está sujeto a una cavidad en donde se almacena el flujo al que están unidos cristales piezoeléctricos; estos cristales son estimulados por medio de un voltaje sinusoidal para proveer la energía suficiente para romper los chorros en corrientes de gotas de tamaño uniforme e igualmente espaciadas (11). Las gotas son controladas electrónicamente y cargadas de acuerdo a la imagen que va a imprimirse; las gotas cargadas son deflectadas o desviadas por un campo eléctrico mientras que las no cargadas fluyen hacia el papel, esto significa que la señal de la imagen para cargar las gotas corresponde a una imagen de impresión negativa. Con el sistema de inyección de tintas continuo, sólo una pequeña parte del volumen de las gotas que son generadas, de acuerdo con la información suministrada, es aplicada al sustrato y una gran cantidad es alimentada de nuevo al sistema. En la Figura 7 se muestra un diagrama de sistema de inyección de tintas continuo, en donde la frecuencia de la gota es aproximadamente 1MHz, el diámetro de la gota es 20 micrómetros y la velocidad de la gota es de 40 m/s.

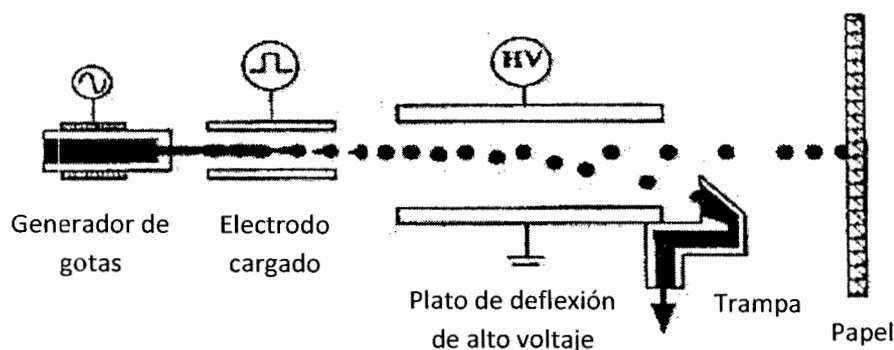


Figura 7. Diagrama de sistema continuo de inyección de tintas.

En la tecnología llamada “drop on demand” (Figura 8), la gota solo es producida si es requerida por la imagen; las tecnologías mas importantes de este tipo son la térmica y la piezoeléctrica. La impresión por inyección térmica, también conocida como impresión de burbuja, genera las gotas por calentamiento y vaporización localizada del líquido en la cámara de compresión. En impresión por inyección piezoeléctrica la gota de tinta es formada y catapultada fuera del aspersion mediante la deformación mecánica de la cámara de impresión, una acción resultante de una señal eléctrica y las propiedades piezoeléctricas de la pared de la cámara. Debido a las condiciones técnicas las posibles frecuencias de las gotas son menores con la tecnología térmica que con la piezoeléctrica. La impresión por inyección de tintas representa la tecnología mas compacta para la transferencia de información a papel normal en la forma de una imagen impresa, sólo es necesario generar una gota de tinta en base a la imagen dependiente de señales para esperar esta gota directamente en el sustrato sin necesidad de un intermediario.

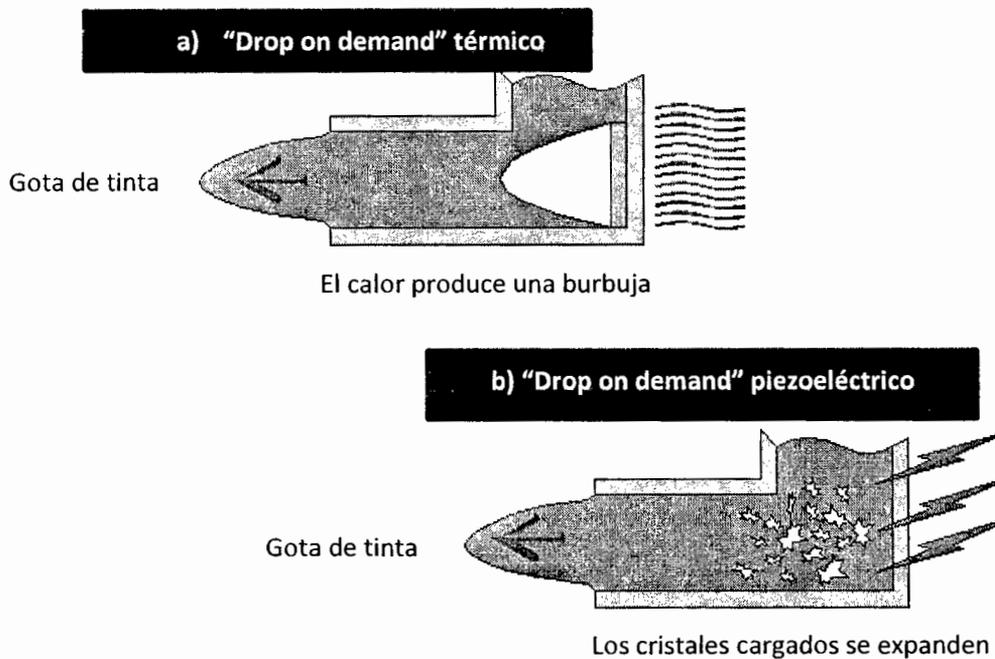


Figura 8. Diagrama de sistema de inyección de tintas: a) Térmico, b) Piezoeléctrico.

1.2.3. TINTAS PARA IMPRESIÓN.

Una tinta consiste de una mezcla polimérica en disolución que lleva incorporado pigmento para impartir color. En caso de no ir pigmentada, se denomina barniz o recubrimiento. Toda tinta o recubrimiento, una vez aplicado y seco es una película sólida muy fina. Existen diferentes tipos de tintas, las cuales poseen propiedades y aplicaciones diferentes, generalmente el uso de un tipo u otro de tinta y las características finales de su composición están en función de factores como el tipo de sustrato de impresión, el acabado deseado y el proceso de impresión empleado. Las tintas y recubrimientos deben poseer la suficiente adhesión sobre el sustrato al que se aplican, independientemente de la naturaleza de éste (plástico, metal, celulosa, etc.).

1.2.3.1. FORMULACIÓN DE TINTAS DE IMPRESIÓN.

La composición de una tinta está determinada por el método de impresión al que va destinada y por las exigencias que se demandan al producto impreso, pero en general se componen de cuatro elementos principales (Figura 9): colorantes (pigmentos o tintes), ligantes, aditivos y sustancias de carga (solventes).

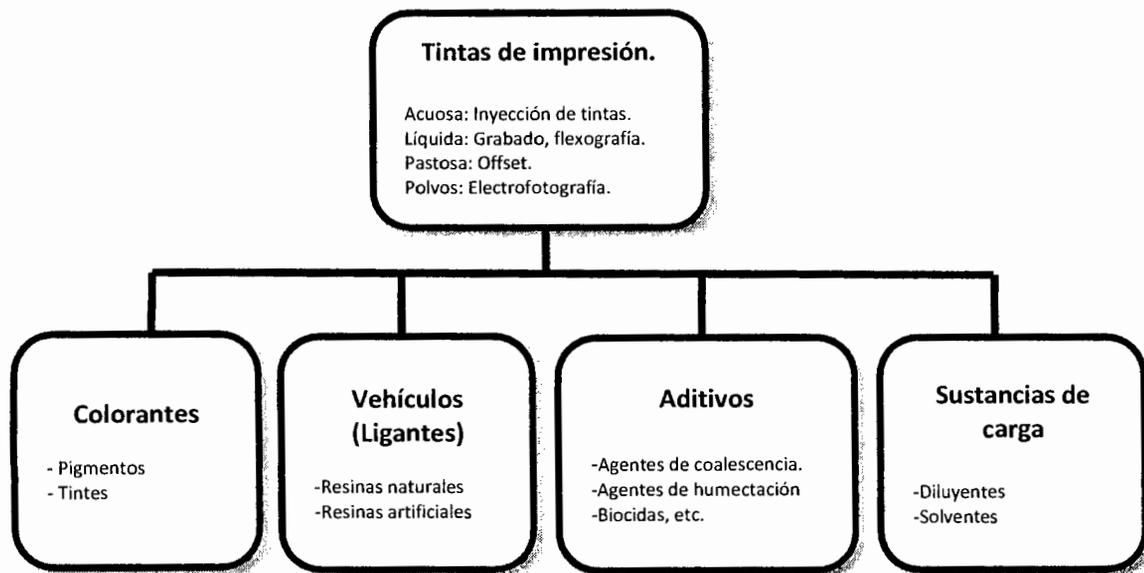


Figura 9. Componentes de tintas de impresión.

Los colorantes son la materia responsable de impartir color y se clasifican en dos tipos:

- **Pigmentos:** Son colorantes orgánicos e inorgánicos insolubles en el vehículo de la tinta, son partículas sólidas o aglomerados moleculares que deben ser mantenidos en suspensión. Se encuentran entrecruzados con otros cristales y tienen un tamaño de partícula de 0.1 a 2 micrómetros, una partícula puede contener varios millones de moléculas y sólo el 10 % de éstas se quedan en la superficie y absorben luz.
- **Tintes:** Son compuestos orgánicos que se encuentran en forma molecular y son disueltos durante la aplicación. Las moléculas son rodeadas por solvente, así que todas pueden absorber fotones, lo que provoca una mayor intensidad de color y colores más luminosos en comparación con los pigmentos, tienen un tamaño promedio de 380 nm.

Los pigmentos en general son opacos además de que siempre requieren un vehículo para poder unirse al sustrato. Aunque los pigmentos son más económicos, necesitan mayor cantidad de aditivos durante su formulación, además que tienen una gama de colores más estrecha en comparación con los tintes. Para la elección de uno u otro colorante se deben valorar características como (13): características ópticas (color y transparencia), resistencia (a la luz, agentes químicos, calor y abrasión), comportamiento de la tinta líquida (viscosidad y tixotropía) y propiedades físicas entre otras.

Las tintas de impresión generalmente contienen pigmentos, la excepción mas importante son las usadas en la tecnología de inyección de tintas, ya que los tintes están en soluciones de baja viscosidad, tienen un efecto despreciable en la habilidad para fluir, en contraste que con la adición de una fase sólida como los pigmentos, el flujo de la tinta cambiaría significativamente, ésta es una de las razones por las cuales las tintas basadas en tintes fueron desarrolladas para la impresión por inyección de tintas (14; 15).

Los vehículos son una combinación de resinas poliméricas (naturales o sintéticas) disueltas en aceite mineral que tienen el objetivo de dar estructura a la película final de la tinta. Los pigmentos son dispersados en el ligante, éste los recubre con una especie de coraza que evita su asociación y formación de aglomerados. Los ligantes son responsables en gran medida de las propiedades físico-químicas de la tinta como su resistencia a agentes químicos, adhesión al sustrato, dureza y flexibilidad. Todo polímero que se va a utilizar en forma de disolución ha de cumplir un cierto número de propiedades para desempeñar su función: solubilidad en distintos disolventes, viscosidad adecuada, compatibilidad con otros aditivos y capacidad de formación de películas. Cuando los ligantes se secan (endurecen) sobre el sustrato ligan o unen al pigmento.

Los aditivos integran una multitud de productos químicos (plastificantes, ceras, tensoactivos, antiespumantes, antimicrobianos, promotores de adherencia, antioxidantes y catalizadores entre muchos otros) que se introducen en pequeñas cantidades para potenciar una propiedad específica. Los plastificantes, antioxidantes y catalizadores son aditivos habituales en sistemas en los que intervienen materiales poliméricos, las ceras son principalmente polietilénicas y dispersiones céreas acuosas poliméricas desempeñan su función sobre la tinta, la película impresa y el proceso de impresión reduciendo la pegajosidad de determinadas tintas, disminuyendo la resistencia al deslizamiento de las películas, mejorando la resistencia al frote, previniendo el bloqueo entre películas contiguas y evitando el moteado. Las tintas base agua constituyen un magnífico sustrato para el desarrollo de hongos, levaduras y bacterias, por lo que suelen requerir la utilización de un agente antimicrobiano que actúe como conservador de la tinta. Los tensoactivos mejoran el poder de humectación de los líquidos obteniéndose mayor poder de penetración en los poros del soporte aplicado, son moléculas anfóteras constituidas por una región polar y otra polimérica apolar, la elección del tensoactivo depende de la polaridad del medio solvente.

Los sistemas de carga o solventes se emplean para solubilizar las resinas sólidas de forma que se obtenga un líquido con la viscosidad apropiada para el proceso de impresión, los disolventes pueden ser de naturaleza orgánica, acuosos o una mezcla de ambos, y sus principales características son:

-
- Disolver perfectamente a las resinas.
 - Evaporarse progresivamente con el fin de que la tinta seque sobre el soporte, sin que la viscosidad aumente muy rápidamente ni se seque sobre el medio por el cual la tinta se transfiere al soporte a imprimir.
 - No debe deteriorar ningún elemento de la máquina de impresión.
 - Debe ser compatible con el soporte a imprimir.

1.2.3.2. TINTAS PARA IMPRESIÓN POR INYECCIÓN.

La calidad de la impresión es afectada por la cantidad, tipo y calidad de la tinta, las tintas usadas en inyección son únicas, debido a que no son transferidas por contacto directo, sino que son inyectadas por medio de un aspersor sobre el sustrato. Sus viscosidades se encuentra en un intervalo muy pequeño, 2 a 25 cP, lo que les permite fluir a través de la cabeza de impresión y ser administradas al sustrato. Los tres principales grupos de tintas de impresión son la acuosa, la no acuosa y las de fundido en caliente (“hot-melt”) (16). Cada tipo de tinta involucra diferentes procesos de secado:

- Acuosa: Por absorción y evaporación.
- Basada en solventes: evaporación y absorción.
- Basado en aceite: Absorción.
- Curable con luz UV: Absorción y el tiempo antes de curado.
- Fundido en caliente: Congelamiento.

La tensión superficial es un parámetro importante en el proceso de inyección por que gobierna el comportamiento de la tinta en la cabeza de impresión, en el vuelo del aspersor al sustrato y en la superficie del sustrato. Durante el vuelo la tensión superficial causa que las gotas formen esferas (la viscosidad por el otro lado pone resistencia para el cambio de la forma). Una tensión superficial insuficiente o esfuerzo excesivo puede causar que la gota se rompa formando satélites (gotas secundarias).

Las tintas acuosas y basadas en solventes consisten principalmente de un fluido que mantiene la tinta en estado líquido, actuando como un medio de carga del colorante, un segundo medio de carga, usualmente glicol o glicerina, que es usado para controlar el tiempo de secado de la tinta así como la viscosidad durante la manufactura de las tintas. Otros tipos de aditivos también son útiles para controlar otros factores como ganancia de punto, formación de gota, corrosión de la cabeza de

impresión, nivel de pH, etc. Los principales componentes de una tinta de inyección se resumen en la Tabla 5, la viscosidad se encuentra entre 2-5 cP y la tensión superficial en 40 Dina/cm.

Tabla 5. Componentes principales de una tinta basada en solventes acuosos.

Componente de la tinta	Función	Por ciento en peso
Colorante	Da a la tinta su función primaria: Absorción de la luz en la banda de longitud de onda particular.	2-8%
Fluido de carga	Disuelve o suspende el colorante.	35-80%
Surfactante	Disminuye la tensión superficial de la tinta para promover la humectación.	0.1-2%
Humectante	Inhibe la evaporación.	10-30%
Penetrante	Promueve la penetración de la tinta en la estructura del papel para acelerar el secado a temperatura ambiente.	1-5%
Diluyente de colorante	Promueve la dilución del colorante en el fluido de carga.	2-5%
Aditivos	Reduce la interacción con las tintas que provocan que el papel se deforme.	20-50%

1.3. SUSTRATO DE IMPRESIÓN.

La mayoría de las tintas de inyección son aniónicas, como la superficie de un papel no recubierto, por lo tanto hay muy poca atracción entre la tinta y el papel, esto puede provocar ciertas dificultades ya que el colorante de la tinta debe ser inmovilizado rápidamente en la superficie del papel para ser separado del líquido de carga. Si la tinta es absorbida en la hoja muy rápidamente, puede provocar una densidad óptica pobre, por el otro lado, si la tinta no se absorbe rápidamente, puede esparcirse lateralmente resultando en un sangrado entre colores y desbordamiento de línea; por lo que es necesario una buena interacción entre el sustrato y las tintas además de capacidad de absorción del solvente. El cumplimiento de estos requerimientos es logrado manipulando la porosidad de la hoja y sus características de absorbencia mediante el uso de aditivos o recubrimientos (17), un papel ideal para la impresión por inyección de tintas debe poseer las siguientes propiedades:

- Suficiente retención del pigmento en la superficie para proveer una alta densidad óptica de impresión.

-
- Rápida absorción del medio del líquido de carga, para prevenir el esparcimiento y la formación de plumas (esparcimiento de la tinta).
 - Poco sangrado entre colores.
 - Permanencia de color frente al agua y luz.

Un tratamiento llevado a cabo en papeles de impresión para mejorar sus propiedades superficiales e incrementar su capacidad de impresión es el acondicionamiento de tamaño (sizing). Este, al igual que el uso de recubrimientos, involucra la aplicación de componentes químicos en la superficie del papel mediante el empleo de almidones, poli (vinil alcohol), alginato de sodio, gelatinas o pegamento. Como resultado de este tratamiento se mejora el contacto entre las fibras llenando los espacios vacíos y confiriendo una mejor adhesión entre fases e incrementando la resistencia a la penetración del agua. Los papeles con un bajo grado de acondicionamiento (tales como papel periódico) absorben la tinta rápidamente provocando el hinchamiento de las fibras, dando como resultado una baja calidad de impresión así como deformación. Un papel con alto grado de acondicionamiento por el otro lado, provoca muy poca penetración del líquido de carga en la hoja dando como resultado que el líquido se quede en la superficie creando problemas de secado y esparcimiento no uniforme del colorante.

En el caso de inyección de tintas un papel con alto nivel de acondicionamiento tendrá mejor rendimiento, a pesar de que este tratamiento es útil para alcanzar una impresión de alta calidad es necesario el uso de recubrimientos que mejoren la afinidad del papel por las tintas de impresión.

1.3.1. TENSIÓN SUPERFICIAL.

La tensión superficial es una medida directa de las fuerzas intermoleculares de una sustancia. Como la configuración de equilibrio de un objeto es aquella en que la energía es mínima, un fluido tomará la forma en que el área de su superficie sea tan pequeña como sea posible y el resultado de la atracción de la masa de materia es la tensión en la capa superficial. Para un volumen dado, la forma esférica es la que tiene el área más pequeña, por lo tanto los líquidos adoptan esta forma. Dos tipos de fuerzas básicas contribuyen a este fenómeno:

- London van der Waals: Son fuerzas dispersivas, interacciones apolares resultantes de atracciones débiles entre dipolos fluctuantes, el campo electromagnético creado por éstas fluctuaciones al azar en el momento dipolar de una molécula induce una fluctuación en una molécula vecina provocando atracciones a lo largo del límite sólido-líquido.

-
- Fuerzas polares: Son aquellas que surgen por la orientación permanente de dos dipolos eléctricos y el efecto inductivo de los dipolos permanentes en moléculas polarizables involucran la superposición de densidades electrónicas o un intercambio de electrones en el límite de la fase.

Las fuerzas de dispersión son usualmente más débiles que las polares pero son universales y todos los materiales las presentan; otro tipo de fuerza que puede operar es el enlace hidrógeno, formado como resultado de la atracción entre un átomo de hidrógeno y un segundo átomo pequeño y fuertemente electronegativo como flúor, oxígeno y nitrógeno.

1.3.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.

La energía superficial es el trabajo hecho contra las fuerzas de tensión superficial en la creación de una unidad de área de líquido en la superficie de un sustrato a temperatura constante y está asociada con la habilidad de un líquido para humectar la superficie. Cuando la energía superficial de un material es baja (30-40 Dina/cm), la superficie no se humecta y el agua tiende a aglomerarse en la superficie, por otro lado, si la energía superficial del material está por encima de las 60 Dina/cm, la superficie se humectará y la gota se esparcirá sobre una gran área con un ángulo de contacto menor a los diez grados (18; 19).

El conocimiento de la energía superficial en los sustratos de impresión es de interés ya que afecta los procesos de humectación, esparcimiento y adhesión de la tinta. La modificación de la energía superficial por medio de un tratamiento superficial tiene como consecuencia el incremento de una gran cantidad de propiedades comercialmente importantes como la humectación, capacidad de adsorción y capacidad de impresión.

Para una tinta dada, sus interacciones con el sustrato y la calidad de impresión dependen de las propiedades superficiales del líquido y del sólido. En contraste con los líquidos cuya tensión superficial puede ser medida fácilmente, no hay un método directo para medir la energía superficial de sólidos, por eso se utilizan métodos indirectos, el más común es la medición de ángulo de contacto de varios líquidos en la muestra sólida. La forma en que una gota de líquido depositada en un sólido interactúa con éste es determinada por el balance de fuerzas que actúan en las tres interfaces (Figura 10): sólido-aire, líquido-aire, sólido-líquido.

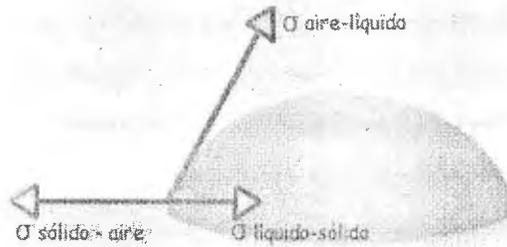


Figura 10. Interacciones sólido líquido.

En condiciones ideales en equilibrio, la relación entre estas tres tensiones y el ángulo de contacto (θ) se puede expresar mediante la ecuación de Young (Ecuación 1):

$$Y_{lv} * \cos \theta = Y_{sv} - Y_{sl} \quad (1)$$

En donde:

Y_{lv} : Energía superficial interfaz líquido-vapor.

$\cos(\theta)$: Coseno del ángulo de contacto.

Y_{sv} : Energía superficial interfaz sólido-vapor.

Y_{sl} : Energía superficial interfaz sólido-líquido.

Humectar significa deslocalizar un fluido de la superficie del sustrato por medio de otro fluido, en el caso de impresión, el aire es removido de la superficie y reemplazado por la tinta. Se distinguen tres tipos de humectación (20):

- Humectación por dispersión: Una gota de líquido en contacto con un sustrato se esparce debido a interacciones moleculares a lo largo de la interfaz sólido-líquido. Este tipo de humectación está parcialmente involucrada en la impresión por grabado y en inyección de tintas. La tendencia de un líquido a extenderse en un sólido puede ser caracterizada por el coeficiente de dispersión (s_{ls}), el cual puede relacionarse con las componentes de la energía superficial por medio de la Ecuación 2:

$$s_{ls} = Y_s - (Y_{sl} + Y_l) \quad (2)$$

Si $s_{ls} > 0$ la dispersión ocurre espontáneamente, si $s_{ls} < 0$ no se observa dispersión. Para sistema sólido-líquido es necesario que el coeficiente de dispersión sea evaluado en términos de ángulo de contacto como se muestra en la Ecuación 3:

$$s_{ls} = \gamma_l \cos(\theta - 1) \quad (3)$$

Si $\theta > 0$ no hay dispersión, cuando $\theta = 0$ el líquido humecta completamente la superficie.

- Humectación por adhesión: Tiene lugar cuando una gota de líquido se adhiere o ancla a un sustrato sólido, este tipo de humectación es la más importante en la industria de la impresión y domina los procesos tradicionales como litografía, flexografía y grabado. Puede ser descrito mediante el trabajo de adhesión como se muestra en la Ecuación 4:

$$W_a = \gamma_l \cos(\theta - 1) \quad (4)$$

El trabajo de adhesión (W_a) no puede ser negativo y el coeficiente de dispersión puede ser definido como la diferencia entre el trabajo de adhesión del líquido (W_c) y el trabajo de adhesión (W_a) como se muestra en la Ecuación 5:

$$s_{ls} = W_a - W_c \quad (5)$$

Si $W_a > W_c$: $s_{ls} > 0$ ($\theta = 0^\circ$) y se lleva a cabo una humectación completa espontánea; si $W_a < W_c$ entonces $\theta > 0^\circ$ y la película de líquido se romperá en gotas.

- Humectación por inmersión: Tiene lugar cuando un sólido se sumerge completamente en un líquido, la adsorción ocurre en la interfaz sólido-líquido, líquido-gas o sólido-líquido y es capaz de cambiar las propiedades de la superficie del sustrato de forma significativa, la tensión superficial dinámica y el desempeño de las tintas y recubrimientos depende en la adsorción de surfactantes en la interfaz tinta-aire y sustrato-tinta. Por otro lado la dispersión de pigmento en líquidos y la estabilidad de las tintas depende de la adsorción del polímero o surfactantes en la dispersión pigmento-solución. En la industria de la impresión las interacciones de interés son la sólido-líquido y la líquido-gas.

La capacidad de impresión es la habilidad de colocar un patrón impreso o tinta en la superficie de un papel, tela o película. Debido a razones medioambientales en la actualidad se prefieren las tintas base agua cuya energía superficial se encuentra entre 40 y 60 Dina/cm, éstas, son mucho mayores que la energía superficial de muchos sustratos de impresión, principalmente polímeros, cuya energía superficial es muy baja (20-30 Dina/cm). Para que una superficie sea humectada apropiadamente por un líquido, la energía superficial del sustrato debe ser mayor que la tensión superficial del líquido en un valor de 7 a 10 Dina/cm, para lograr esto, la energía superficial de los sustratos de

impresión puede incrementarse por medio de tratamientos específicos y así mejorar la capacidad de impresión, entre otras propiedades (18; 19; 20).

1.4. TRATAMIENTO Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL.

Las propiedades superficiales son de interés debido a que la interacción de cualquier polímero con el ambiente se da a través de la superficie. Las propiedades superficiales son mejoradas por medio de ciertos cambios en la interfaz polimérica, entre los que figuran (21):

- Generación de grupos funcionales especiales en la superficie que pueden ser usados para una funcionalización secundaria.
- Incremento en la energía superficial del polímero.
- Incremento en la capacidad hidrófila (afinidad al agua) mejorando por tanto la capacidad de pigmentación y de impresión.
- Mejora en la adhesión de células y microorganismos para obtener superficies biofuncionales.
- Mejora en la conductividad eléctrica superficial.
- Mejora en la resistencia química.

La modificación superficial de un sustrato polimérico puede ser llevada a cabo por medio de varios métodos dependiendo de las propiedades deseadas y de las aplicaciones potenciales. Generalmente, los plásticos tienen superficies no porosas con bajas energías superficiales causando que no sean receptivas a su unión con otros sustratos, tintas de adhesión, recubrimientos y adhesivos. El polietileno y el polipropileno son materiales con muy baja energía superficial en comparación con otros plásticos, y son también dos de los materiales que más se someten a tratamientos superficiales para mejorar sus características de adhesión, sin embargo, los tratamientos superficiales no se limitan a estos dos materiales y pueden ser usados para mejorar la habilidad de unión de virtualmente todos los plásticos y de los materiales no plásticos (22).

La modificación superficial puede ser llevada a cabo por métodos de síntesis, pero éste es un procedimiento muy costoso; otra posibilidad, es mejorar las propiedades superficiales en el estado fundido utilizando un masterbatch que contenga los aditivos apropiados, sin embargo la eficiencia del método requiere la localización de las funcionalidades en la superficie y como consecuencia, estos métodos repercuten en las propiedades totales del polímero. Otros tipos de modificaciones usadas sin necesidad de comprometer las propiedades de la totalidad del polímero incluyen una

amplia variedad de métodos superficiales como químico, oxidativo, tratamiento flama, descarga corona, tratamiento plasma, foto injertos y técnicas de mezclado (20; 23; 22).

El polietileno es uno de los polímeros más usados debido a sus buenas propiedades físicas y químicas, sin embargo, su carácter hidrófobo reduce en gran medida su uso para aplicaciones en pinturas e impresión; como consecuencia se han propuesto una gran cantidad de métodos para sobrellevar éste problema entre los cuales los más usados han sido el tratamiento flama, con luz ultravioleta, descarga corona, tratamiento plasma y tratamiento por ácidos (22).

1.4.1. TRATAMIENTO FLAMA.

Es considerado el tratamiento más antiguo (21; 22), y es utilizado debido a su simplicidad ya que la superficie del polímero solo tiene que ser aproximada a una flama de alta temperatura (1000-1500°C). Técnicamente el sistema usa una cámara ecualizante en la que el gas y el oxidante son mezclados antes de la combustión, luego la mezcla resultante (aire-gas) se combustiona en la zona de guarda flama, contigua a ésta se encuentra la zona de oxidación en donde interactúa el sustrato. Una breve exposición de la flama origina que se oxide la superficie a través de un mecanismo de radicales libres, introduciendo grupos polares superficiales de alta energía como hidroxilo (-OH), carbonilo (>C=O), carboxilo (-COOH, -COOR) y amida en las superficies, el rompimiento de cadenas también ocurre dependiendo del polímero y de la naturaleza del tratamiento flama (21; 23). Algunas de las variables que deben tomarse en cuenta durante el uso de este tratamiento son la razón aire/gas (11/1) para obtener una importante concentración de oxígeno en la superficie polimérica; el decremento del ángulo de contacto es directamente proporcional al incremento de la concentración de oxígeno, la velocidad, el tiempo de tratamiento y la naturaleza del gas (21; 22).

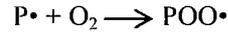
1.4.2. TRATAMIENTO ULTRAVIOLETA.

La radiación ultravioleta puede modificar a un polímero de dos maneras, la primera, afectando directamente los enlaces en el polímero por medio de excitaciones locales, las cuales inducen el fotoentrecruzamiento y la fotodegradación; la segunda, es un mecanismo indirecto que ocurre a través de la formación de una fuerte zona de oxidación en el aire que rodea al polímero. El mecanismo de fotooxidación consiste en tres etapas principales:

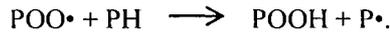
1. Iniciación: Que consiste en la formación de radicales poliméricos ($\text{PH} \longrightarrow \text{P}\cdot + \text{H}\cdot$). Esta reacción puede ser iniciada además de por la luz ultravioleta por radiación ionizante, calor, ultrasonido, tratamiento mecánico, entre otros.

2. Propagación: Donde pueden ocurrir una serie de reacciones como:

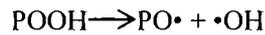
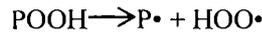
- a. Formación de hidroperóxidos poliméricos, en donde los macroradicales ($P\cdot$) reaccionan con moléculas de oxígeno formando radicales poliméricos peróxido por adición:



Este macroradical peróxido sustrae otro hidrógeno de otra cadena polimérica formando hidroperóxidos:

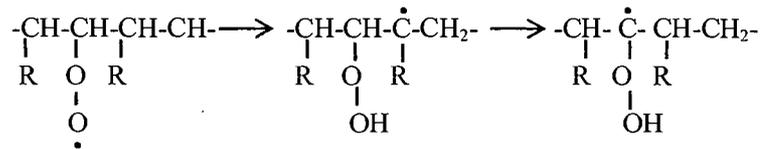


- b. Descomposición de hidroperóxidos bajo radiación de luz ultravioleta:

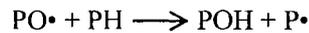


Debido a la gran diferencia de energía de disociación de las formas RO-OH (42 Kcal/mol) y R-OOH (70 Kcal/mol), es más probable que la primera reacción predomine en la fotólisis con luz ultravioleta.

- c. Propagaciones intramoleculares de radicales peróxido involucrando el reagrupamiento molecular de átomos de hidrógeno y radicales libres:

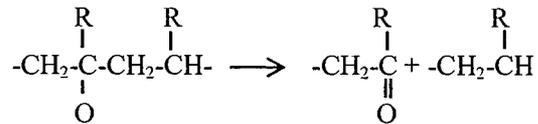


- d. Formación de grupos hidroxilo (-OH) debido a la reacción entre radicales poliméricos alcóxidos ($PO\cdot$) y otras moléculas poliméricas (PH):

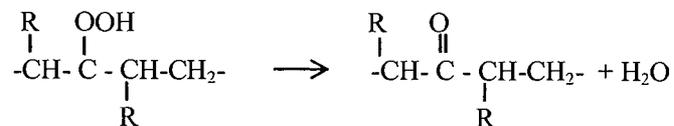


- e. Formación de grupos carbonilo debido a:

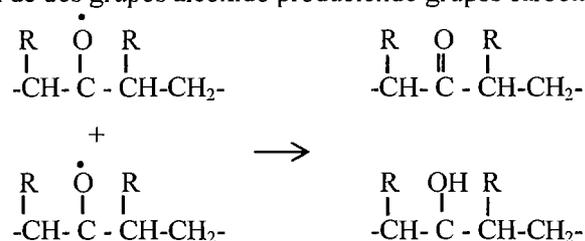
- i. Rompimiento de radicales alcóxido:



- i. Los radicales hidroxilo de la descomposición de hidroperóxidos pueden sustraer átomos lábiles, principalmente hidrógenos terciarios del átomo de carbono:



ii. La reacción de dos grupos alcóxido produciendo grupos carbonilo:



1.4.3. TRATAMIENTO POR DESCARGA CORONA.

La descarga corona es probablemente la técnica más usada industrialmente para el tratamiento superficial de películas continuas de poliolefinas, principalmente en las áreas de impresión, adhesión y laminación debido a su simplicidad, capacidad de llevarse a cabo en un solo paso, bajo costo y por el hecho de que puede ser adecuada a sistemas continuos (22). Dependiendo de la presión a la que opera se pueden distinguir dos procesos: el tratamiento corona, que es un plasma a presión atmosférica y la descarga de brillo (“glow discharge”) que opera a una presión reducida.

El sistema corona en su forma más simple puede plantearse como un capacitor que tiene dos componentes principales: la fuente de energía, que es un generador de alto voltaje y alta frecuencia; y la estación de tratamiento que se compone de dos electrodos opuestos, uno de alto potencial (plato superior) y el otro que soporta la película polimérica es un rodillo aislado con un material dieléctrico. El rodillo aislado, la película de polímero y la brecha de aire entre los dos electrodos representan la parte dieléctrica del capacitor.

Cuando se aplica un alto voltaje al electrodo superior, el aire se vuelve conductivo y ocurre una chispa a lo largo de la brecha, mientras ocurre la chispa el aire es ionizado en la atmósfera generando una descarga, esta descarga corona remueve capas delgadas de contaminante de la superficie del polímero que le da la cara al electrodo de alto potencial y efectúa la modificación superficial. En la Figura 11 se muestra un esquema general del tratamiento corona.

Durante el tratamiento, numerosas especies en la descarga inducen reacciones químicas, esto provoca que las propiedades superficiales y la composición química superficial sean cambiados por la introducción de oxígeno y funcionalidades polares. La reacción entre la descarga y la superficie del polímero involucra la generación de radicales libres, electrones, iones y moléculas neutras excitadas que pueden reaccionar con la superficie del polímero para formar radicales, los cuales reaccionan rápidamente con el oxígeno y hacen posible el entrecruzamiento y funcionalización de la

superficie polimérica con o sin rompimiento de cadena o degradación. Al igual que el tratamiento ultravioleta, el mecanismo de degradación que se observa al someter el material a tratamiento corona, es un mecanismo de radicales libres, en el que la energía administrada activa la superficie de la película de polietileno después de realizar una limpieza superficial del sustrato, como muestra el estudio realizado por Zhang (1998) en películas de polietileno (PE) y polipropileno (PP) (24).

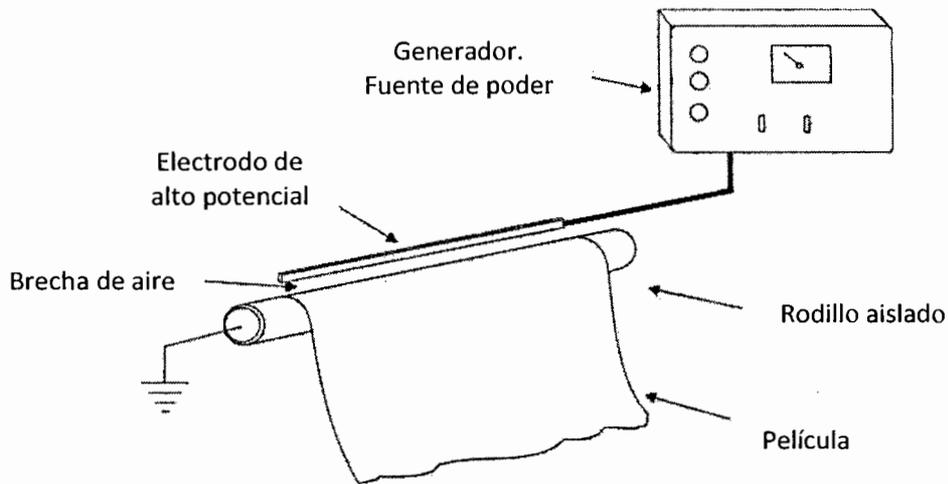


Figura 11. Diagrama esquemático del arreglo de un tratamiento corona.

La oxidación inicia con la formación de peróxidos los cuales reaccionan con oxígeno formando hidroperóxidos, la descomposición de estos hidroperóxidos produce grupos hidroxilo (-OH), carbonilo ($>C=O$) y carboxilo (-COOH) como lo muestran estudios de Kim (1971), Luongo (1960), Glenn (1960) y Owens (1975) en donde se tratan películas de polietileno de alta densidad, se detectan sus cambios superficiales mediante espectros de infrarrojo y se demuestra que el principal cambio se da en la región de 1720cm^{-1} de longitud de onda, correspondiente a la formación de grupos carbonilo (25; 26; 27; 28; 29).

Como consecuencia de la incorporación estos grupos polares, se presentan cambios superficiales, como el incremento de la energía superficial y la modificación de la topografía superficial como lo reporta Sarmadi (1993) al utilizar el tratamiento corona en tela no tejida de polietileno de alta densidad (Tyvek), en este caso, la descarga aplicada reduce considerablemente el ángulo de contacto medido con agua en el sustrato además de incrementar la rugosidad de las fibras y la absorción de agua en un 30%. Otros autores, como C. Y. Kim (1971) al tratar polietileno en atmósfera de oxígeno y nitrógeno, muestran que con el primero hay un incremento en la rugosidad y formación de ampollas, mientras que con el segundo no hay modificación del sustrato tratado, el

grado de modificación debido a la oxidación superficial es afectada directamente por el tiempo de tratamiento, la energía administrada al sustrato y la distancia de la fuente energética al sustrato tratado (25; 30).

El parámetro más importante en la regulación del tratamiento es la densidad de energía, tratamientos recomendados para poliolefinas son 3-4 Watt min ft⁻², aunque pueden emplearse niveles mas altos; tanto el tratamiento insuficiente, así como su exceso provocan una efectividad reducida del tratamiento corona en términos de humectación y características de adhesión. El tratamiento insuficiente puede resultar debido al uso de un nivel de densidad de energía muy bajo o por tiempos de tratamiento muy cortos.

Hay dos tipos de reacciones principales durante el tratamiento corona (Figura 12), la primera que toma lugar a velocidades rápidas formando grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo los cuales son altamente polares y por tanto incrementan la energía superficial; el segundo tipo de reacciones involucra la conversión de grupos carbonilo en grupos éter los cuales son no polares y disminuyen la energía superficial; por lo tanto debe haber un balance entre estas dos reacciones para obtener la energía superficial deseada.

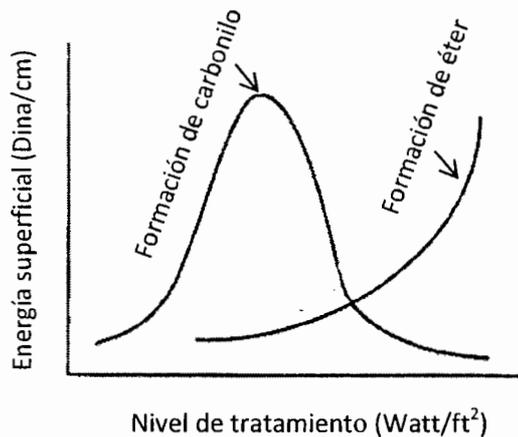


Figura 12. Energía superficial contra nivel de tratamiento.

Algunas desventajas del uso del tratamiento corona es la producción de cargas concentradas localmente, conocidas como “streamers” que provocan una carencia de uniformidad en el tratamiento y la migración de aditivos, provocando que haya zonas de alta y de baja energía, además de que el tratamiento tiende a decaer con el tiempo ya que las películas tratadas, más que estáticas son dinámicas; la migración de aditivos y moléculas de bajo peso molecular cambiarán

continuamente la superficie hasta que un nuevo equilibrio es alcanzado, este equilibrio superficial se espera que sea de una menor energía superficial lo cual puede ser adverso para la capacidad de impresión, particularmente en las tintas base agua; cambios en la química superficial pueden deberse a tres fenómenos:

- Interacción de grupos químicos en la superficie tratada (carbonilo, carboxilo, éter, etc.).
- Oxidación y degradación por exposición al aire.
- Migración de pequeñas moléculas en la película o conversión de sitios reactivos por exudación de aditivos y polímero de bajo peso molecular en la superficie (31).

El grado de decaimiento del tratamiento depende de muchos factores incluyendo el tiempo y nivel de tratamiento, tipo de sustrato, cantidad de aditivos presentes, además de las condiciones de almacenamiento. Se ha reportado que entre 1-7% de tratamiento se pierde en los primeros nueve días y del 32-38% a los 37 días (31).

1.4.4. TRATAMIENTO QUÍMICO.

Es el tratamiento más primitivo, el cual involucra el uso de agentes químicos que provocan el rompimiento y entrecruzamiento para convertir la superficie polimérica lisa en una superficie rugosa hidrófila por medio de la disolución de las regiones amorfas o por medio de oxidación. Este tratamiento es utilizado en casos en donde es difícil usar otra técnica y la elección del agente químico depende del tipo de polímero que va a tratarse. El ácido crómico es usado comúnmente para remover de forma selectiva las regiones amorfas de polietileno (21).

1.4.5. TRATAMIENTO PLASMA.

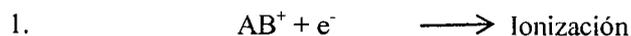
El término plasma fue introducido por primera vez por Irvin Langmuir (1982) debido a que el gas multicomponente le recordaba a la sangre. Los plasmas pueden ocurrir de forma natural pero también pueden ser generados en el laboratorio o industrialmente, lo que crea oportunidades para numerosas aplicaciones incluyendo síntesis termonucleares, láseres, lámparas fluorescentes entre otros. La aplicación de un campo eléctrico a un gas puede resultar en la ionización parcial del gas para provocar el plasma, ionizado significa que por lo menos un electrón no está ligado a un átomo o molécula convirtiéndolos en iones cargados positivamente; conforme se incrementa la temperatura, las moléculas se vuelven más energéticas y transforman la materia en la secuencia de: sólido a líquido, a gas, a plasma. El plasma es una mezcla de electrones, partículas cargadas positiva

y negativamente, átomos y moléculas neutras y se considera un estado de la materia más activo que los estados sólido, líquido o gas.

Las cargas eléctricas libres (iones y electrones) hacen al plasma eléctricamente conductivo, internamente interactivo y con fuerte respuesta a campos eléctricos. El gas ionizado usualmente es llamado plasma cuando es eléctricamente neutro (la densidad electrónica es balanceada por los iones positivos) y contienen un significativo número de partículas eléctricamente cargadas, suficientes para afectar sus propiedades eléctricas y comportamiento. Ofrece tres características atractivas para su aplicación en química: La temperatura de algunos componentes y su densidad de energía pueden exceder significativamente aquellas de la química convencional, son capaces de producir especies activas químicamente a muy altas concentraciones y están lejos de estar en equilibrio termodinámico proveyendo altas concentraciones de especies activas manteniendo la temperatura global tan baja como la ambiente (32).

El tratamiento plasma en polímeros, en particular con poliolefinas ofrece un método económico y efectivo para la modificación superficial de películas o fibras, las especies reactivas que contiene el plasma permite iniciar reacciones en la superficie sólida cuando entra en contacto con éste, en un sentido químico las interacciones con electrones, iones y radicales son reacciones de implantación de átomos, generación de radicales y formación de reacciones poliméricas. Que una reacción se inicie por éstas especies depende principalmente de la naturaleza de los gases, de la energía del plasma y de la naturaleza de los materiales poliméricos. Los plasmas compuestos por gases inorgánicos como argón, helio, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno provocan la implantación de átomos, la generación de radicales y reacciones de rompimiento y entrecruzamiento, mientras que los plasmas compuestos de gases orgánicos como hidrocarburos provocan reacciones de polimerización.

Cuando los polímeros se exponen a radiación, ésta transfiere su energía a los polímeros a través de interacciones electrostáticas entre electrones de rápido movimiento electrones de orbital provocando en los polímeros excitación o ionización. La ionización provoca fragmentación molecular y formación de radicales libres mientras que la excitación lleva a la disociación de polímeros excitados y se forman radicales libres. La recurrencia de ionización y excitación depende de la magnitud de la transferencia de energía, en el siguiente esquema se muestran estos mecanismos:



-
- | | | | |
|----|--------------------|-------------------|--|
| 2. | AB^* | \longrightarrow | Excitación |
| 3. | $AB^+ + B^* + e^-$ | \longrightarrow | Fragmentación y formación de radicales |
| 4. | $A^* + B^*$ | \longrightarrow | Radicales |

Operacionalmente se diferencia del tratamiento corona y flama en que el proceso es completado a presiones menores que la atmosférica y con gases diferentes al aire, debido a que necesita vacío parcial, es esencialmente un proceso realizado en lotes. El tipo de gas de plasma puede ser seleccionado para iniciar una buena cantidad de reacciones químicas incluyendo: entrecruzamiento, oxidación o reducción, injerto de radicales activos a la superficie, halogenación o deposición de películas orgánicas e inorgánicas.

El tratamiento plasma ha sido utilizado también para la modificación de textiles, en su estudio Leroux (2006) realizó una comparación entre el tratamiento oxidativo de las telas tejidas y no tejidas de PET, en donde al incrementar el tiempo de tratamiento aumenta la humectación de las telas, los valores de energía superficial de las telas no tejidas son mayores que las telas tejidas y el proceso de oxidación presenta la formación de grupos carbonilo, como también lo describen Novak (2008) y Drnovska (2003) donde al tratar películas de polietileno de alta densidad se incrementa en el espectro de infrarrojo la banda característica de carbonilo en la región de 1720 cm^{-1} , además de mostrarse un incremento en la adhesión, rugosidad y energía superficial al incrementar el tiempo de tratamiento, Bhowmik (2004) también hace un estudio utilizando películas de polietileno de alta densidad haciendo variar el tiempo de exposición y la potencia del tratamiento, demostrando que al incrementar el tiempo de tratamiento del sustrato se incrementa la componente polar de la energía superficial hasta alcanzar un valor máximo después del cual el valor disminuye; respecto a la potencia, a mayores potencias se incrementa la modificación superficial utilizando una atmósfera oxidativa (33; 34; 35; 36).

En el caso de la formación de recubrimientos utilizando polimerización plasma se ha mostrado (Ward, 2003) que al utilizar ácido acrílico como compuesto de polimerización sobre polietileno lineal de baja densidad se forma un recubrimiento en la capa superior de éste, el cual, a bajas potencias tiene composición similar al poli (ácido acrílico) obtenido por medio de una polimerización convencional (Cho, 1990) (37; 38).

1.4.6. TRATAMIENTO MEDIANTE EL USO DE RECUBRIMIENTOS.

Recubrimiento es el término genérico para materiales líquidos o pastosos que están compuestos de ligantes poliméricos, y si es necesario de colorantes, cargas, solventes y aditivos (39). El objetivo de

un recubrimiento es el de proveer una protección superficial, terminado decorativo u otro tipo de aplicaciones a una superficie.

La selección de los materiales adecuados para un rendimiento óptimo depende de igual forma de los requerimientos de calidad, de las condiciones específicas de aplicación, los procesos de curado, las características de diseño y el material del objeto que va a ser recubierto. Todos los materiales de recubrimiento deben de tener propiedades similares de humectación que los sustratos, transformándose en una película que fluya y solidifique para que la protección química y mecánica del objeto sea alcanzada. La tensión superficial y la viscosidad son los parámetros de la pintura más importantes, sin embargo, otros factores como el brillo de terminado y cromado también son importantes. Los principales elementos que conforman un recubrimiento son:

- Resinas (también llamados ligantes o agentes de formación de película): Las resinas son usadas como agentes de formación de película, frecuentemente llamadas en forma errónea ligantes, solidifican como resultado de procesos físicos y químicos. Son exclusivamente materiales oligoméricos y poliméricos debido a los amplios requerimientos que se relacionan a la adhesión del sustrato, a la fuerza mecánica con una elasticidad simultánea y la resistencia a los efectos ambientales. Pueden ser divididos en dos grupos dependiendo de su derivación:
 - En agentes de alto peso molecular y de curado físico, tales como el nitrato de celulosa, el acetobutirato de celulosa, los acrilatos termoplásticos y también copolímeros de PVC, este tipo de resinas se consolidan liberando solventes sin sufrir cambios químicos.
 - En agentes reactivos químicos, en donde ocurren reacciones de entrecruzamiento iniciadas por calor o catálisis, resinas de poliuretano y resinas epóxicas curan muy rápidamente y por lo general solo son usadas en la forma de materiales de dos componentes debido a su alta reactividad química.
- Solventes: Líquidos que disuelven a los polímeros sin reacción química, cuando se volatilizan se solidifica la pintura. Si el polímero no es disuelto sino dispersado, la fase líquida que frecuentemente es agua, es llamada medio de dispersión. Los solventes orgánicos usados comúnmente son hidrocarburos aromáticos como xileno, ésteres o cetonas; combinaciones adecuadas del amplio rango de solventes deben elegirse dependiendo del tipo de resina y de las propiedades correctas de evaporación regulan la viscosidad y en ocasiones pueden reaccionar con la resina.

- Aditivos: Son utilizados en pequeñas cantidades para mejorar una propiedad específica del recubrimiento, como resistencia al calor, al crecimiento bacteriano, antioxidante, etc.
- Colorantes: Es el término genérico para todas las sustancias que imparten color (pigmentos, tintes y extendedores). De la gran cantidad de pigmentos, éstos se dividen en pigmentos de absorción orgánica, inorgánica, metálicos, de interferencia y anticorrosivos; los primeros dos grupos anteriores consisten de sólidos muy finamente dispersos, generalmente cristalinos, óxidos de titanio y de hierro son los mas importantes. Existe una gran diversidad en la composición de pigmentos orgánicos, los manufacturados de forma sintética ofrecen excelentes propiedades a la luz y de exposición, su fuerza particular recae en su brillantez y alto poder de tintura, a altas temperaturas, con ciertas excepciones, son inferiores a los pigmentos inorgánicos en lo que se refiere a la estabilidad térmica.

Las propiedades óptimas de un recubrimiento solo pueden obtenerse si el agente de formación de película es capaz de humectar el sustrato cuando se encuentra en forma de solución o de un polvo fundido y pueden ser transformados en una película por medio del flujo. Todos los agentes de formación de película que solidifican por secado físico permanecen sensibles a los solventes y pueden ser fundidos con tratamiento por calor, estos son termoplásticos. Los agentes químicamente activos son entrecruzados con grupos reactivos de las moléculas de resina durante la formación de película y son transformados en películas duras que no pueden fundirse permitiendo el uso de agentes de bajo peso molecular.

La correcta selección de los materiales debe ser basada en un conocimiento de la interacción del producto usado y de los métodos de procesamiento, en la Figura 13 se muestran los factores que impactan las formulaciones de recubrimientos.

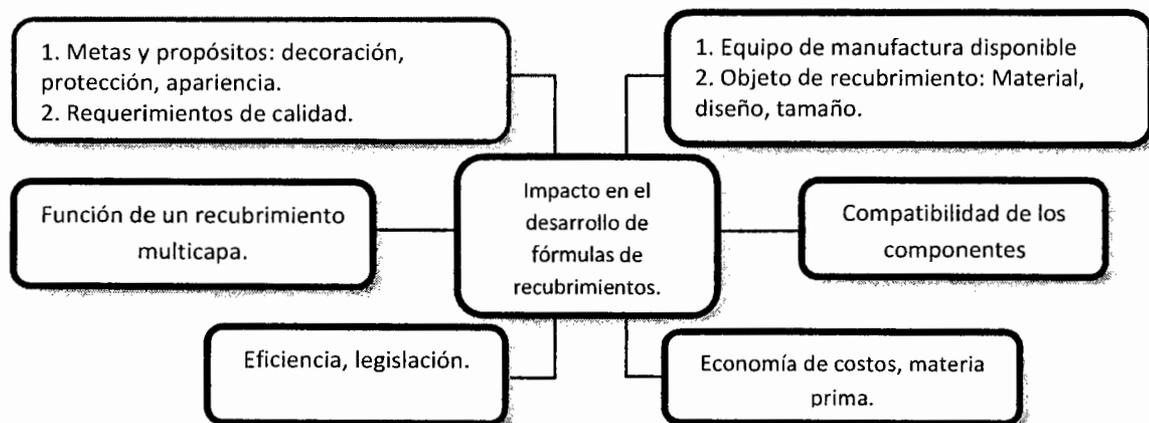


Figura 13. Factores que impactan el desarrollo de formulaciones de recubrimientos.

El mecanismo de secado de tinta es una mezcla de absorción y evaporación, que dependen de la característica hidrófoba del papel, temperatura ambiente y humedad. Una hoja con muy alta energía superficial puede dar un resultado muy pobre debido a la excesiva rapidez de esparcimiento de la tinta en la superficie; para obtener una buena calidad de impresión se requiere una penetración mínima de pigmentos y poco esparcimiento lateral para evitar así los problemas mas comunes asociados a la impresión por inyección de tintas entre los que se encuentran (16):

- Esparcimiento lateral excesivo de la tinta si no se absorbe, resultando en sangrado.
- Penetración excesiva y pérdida de pigmento en el papel si la tinta se absorbe muy rápidamente, obteniendo densidad óptica pobre.
- Una o más tintas penetran lentamente provocando esparcimiento excesivo y secado lento.

Los primeros dos problemas mencionados anteriores son contradictorios, por lo que se requiere un equilibrio entre ellos, ya que ambos son necesarios, esto se logra manipulando la porosidad de las hojas y sus características de absorción.

El efecto general que se produce cuando se añade cualquier carga (por ejemplo dióxido de silicio o sílice amorfa), es la reducción de la gama de colores obtenida en la impresión y la mejora en la definición de imagen; la razón de la disminución en el color es que el colorante de la tinta es incorporado dentro del carga y la mejora en la definición de línea y texto se atribuye a la estructura del recubrimiento, la gota se absorbe rápidamente en los grandes poros de la carga reduciendo el esparcimiento lateral (16). La sílice amorfa es el tipo de carga (también llamado pigmento cuando se refiere a un recubrimiento) más utilizado en tales sistemas debido a su gran capacidad de absorción y su naturaleza hidrófila. La capacidad de absorción de líquidos de los recubrimientos que contienen sílice amorfa se basa en su alta área específica superficial que se origina de la presencia de los poros inter e intra partícula. Los poros inter-partícula transportan la fase líquida de las tintas lejos de la superficie del recubrimiento, mientras que los poros intra-partícula causan la absorción eventual de la tinta debido a la fuerte presión capilar que prevalece en los poros, además, las partículas son capaces de interactuar con las tintas debido a los grupos silano y agua en la superficie. De forma diferente, los recubrimientos carentes de pigmentos o con una baja cantidad de estos se constituyen principalmente de polímeros que se hinchan en contacto con el agua y funcionan absorbiendo los líquidos de la tinta por un mecanismo de hinchamiento, la evaporación o la contención de líquidos en los poros no está involucrada en este caso, y el secado de la impresión ocurre muy lentamente debido a que el recubrimiento absorbe la humedad tanto de la tinta como del medio ambiente.

Se han diseñado distintos tipos de recubrimientos para mejorar la recepción de tintas en los que se incluyen la patente US2007/003588 en donde se emplea poli (vinil lactama) o poli (vinil pirrolidona) (PVP) junto con sílice coloidal, la patente US5985425 en donde se emplean cargas como carbonato de calcio precipitado, arcilla calcinada y dióxido de titanio; como polímeros, poli (vinil alcohol) (PVA), amonio y poli (vinil acetato) (PVAc), la US6840992 describe la fabricación de un medio resistente al agua el cual utiliza mezclas de sílice coloidal y como polímeros PVA, PVP y vinil acetato. Trabajos de investigación se han realizado utilizando PVA, el cual tiene como propiedad adsorberse irreversiblemente de soluciones acuosas sobre sólidos hidrófobos en contacto con las soluciones, disminuyendo las interacciones de energía libre, el polímero se encuentra en la interfaz y excede su solubilidad cinética en esta región y la cristalización permite la formación de capas de 10 a 50 Amstrongs de espesor como reporta Koslov (2003) en su estudio (40). Partículas inorgánicas son utilizadas como espesantes y para la formación de recubrimientos (El.Sherbiny, 2005), estudios de Svanholm (2007) de recubrimientos afines a la impresión por inyección de tintas sobre el papel muestran que el uso de PVA y PVP como ligantes además del sílice coloidal en altas concentraciones permiten la mejora de la calidad de impresión sobre sustratos recubiertos, Vikman (2004) reporta que la cohesión de pigmentos en la superficie de un recubrimiento afecta su resistencia al agua (16; 41; 42).

1.4.7. TRATAMIENTO MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE INJERTOS DE ÁCIDO ACRÍLICO.

Otro método de modificación superficial es la incorporación de injertos a una superficie polimérica. Normalmente la polimerización del injerto involucra la difusión a lo largo de una fase límite entre el monómero y el material polimérico. Para inducir injertos superficiales en termoplásticos hidrófobos, que son usualmente inertes, la generación de especies activas es un paso inicial requerido. La activación superficial puede ser lograda por diferentes métodos entre los que figuran la activación por agentes químicos, medios mecánicos y la activación por distintos tipos de radiación como son la ultravioleta, descarga corona, ozono, plasma, rayos x, rayos gamma, láser y microondas.

El injerto por radicación se efectúa ya sea por medio de una pre-irradiación o por técnicas simultáneas de irradiación. En la primera los radicales son atrapados en la atmósfera inerte de la matriz polimérica y luego el monómero es introducido para injertarse en la estructura del polímero; en la segunda técnica el polímero es irradiado en presencia de un solvente que contiene el monómero. En ambos casos la polimerización de injerto inicia en los sitios activos generados en la

superficie y se lleva a cabo debido a la radiación administrada (43). Para que se lleve a cabo un mecanismo por radicales libres, deben generarse peróxidos en la superficie para iniciar el crecimiento en cadena, éstos pueden ser generados en el sustrato en diferentes formas, las más practicadas son:

- La introducción de un fotoiniciador o un termoiniciador en la mezcla de la reacción en donde el iniciador se descompone para formar radicales libres, éstos, en contacto con la superficie del sustrato crean electrones no apareados por abstracción de hidrógeno de las cadenas poliméricas de la superficie.
- La generación directa de especies activas en los sustratos antes del proceso de injerto, en donde las especies peróxido e hidroperóxido requeridas para la iniciación de la polimerización son generadas en la superficie del sustrato por el tratamiento plasma, descarga corona o exposición a la radiación como se muestra en la Figura 14.

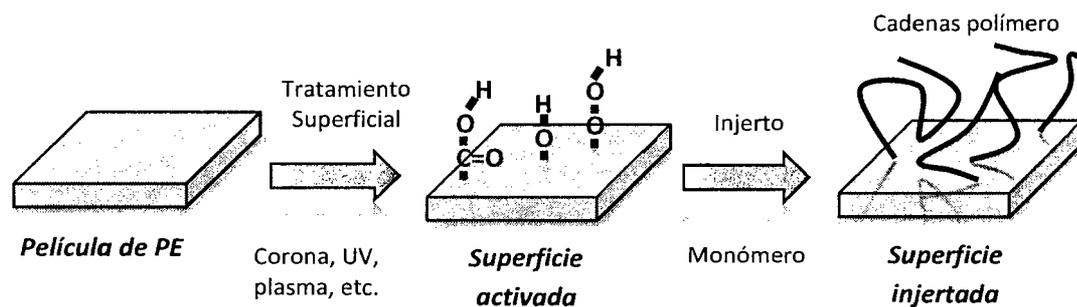


Figura 14. Mecanismo de incorporación de injertos a una superficie polimérica mediante la activación por irradiación.

Se han realizado estudios de la incorporación de injertos de ácido acrílico en polietileno de alta densidad en la forma de películas, telas tejidas, y telas no tejidas utilizando diferentes formas de activación superficial entre las que se encuentran la radiación ultravioleta, tratamiento corona o activación plasma.

En el caso de películas, Lei (2001) ha reportado el caso de injertos formados en polietileno lineal de baja densidad utilizando activación por descarga corona, en éste, se muestra que el incremento en el tiempo de polimerización causa un incremento en el espesor de la capa superficial de la película cuya rugosidad es mucho menor que la de la película original; resultados similares muestran los estudios de Kim (2008) al injertar ácido acrílico después de una activación de la película de polietileno por iones de argón en polietileno de alta densidad utilizando sal de Mohr para inhibir la

homopolimerización y promover la formación de injertos superficiales. En lo referente a las telas tejidas, Gupta (2008) injertó ácido acrílico en la superficie de textiles de PET utilizando rayos gamma para promover la activación superficial y evaluó la influencia de diferentes solventes en la formación de injertos, mostrando como los más eficientes la acetona en concentraciones menores al 60%, MEK y THF (44; 45; 46).

Seto (1999), muestra la activación de telas no tejidas de polietileno y poliamida por exposición a descarga corona utilizando como solución de monómero para injerto, ácido acrílico en agua a una concentración del 10% en peso, los resultados son similares a los reportados en las telas tejidas y películas; a mayor tiempo de reacción se incrementa el grado de injerto, y se promueve la formación de una capa superficial de ácido acrílico en las fibras que conforman las telas no tejidas, como consecuencia se mejora su capacidad de pigmentación. Por otro lado, Cernakova (2004) utiliza plasma para la activación de la superficie de tela no tejida de polipropileno (PP) utilizando un método de injerto similar usado al de Seto obteniéndose, de igual manera, la formación de un recubrimiento y una mejora en la capacidad de pigmentación por tintes ácidos (47; 48).

1.5. CALIDAD DE IMPRESIÓN.

No es posible definir la calidad de impresión en términos de buena o mala (49), es necesario considerar todos los factores que afectan la percepción de una imagen impresa, en otras palabras, significa evaluar cómo luce una impresión, si el texto tiene buena definición, si las orillas están borrosas, si hay puntos, los tonos de los colores, etc.

Hay dos formas en que es posible evaluar la calidad de una impresión: de manera subjetiva (mediante una evaluación visual), o de manera objetiva (mediante una evaluación instrumental). A pesar de que el ojo humano es el árbitro final, hay que tener en cuenta que la percepción humana es una mezcla compleja de psicología, fisiología y medio ambiente (50). Por lo tanto, para poder lograr avances en la tecnología de impresión y resolver problemas de calidad, es necesario cuantificar objetivamente los atributos de calidad de imagen.

Una cuantificación objetiva utiliza instrumentos para evaluar las características y atributos que conforman la impresión y que impactan su percepción general, además de proveer un sistema de comparación entre varios sistemas que posea repetitividad y confiabilidad carente en el sistema objetivo. Entre los atributos que impactan la calidad de imagen se encuentran:

- Calidad de punto.

- Calidad de línea.
- Homogeneidad.
- Reproducción de tono.
- Sangrado.
- Características de área.
- Color: Estabilidad de color y dimensión de la imagen.
- Interfaz: definición y emplumado.

La Figura 15 presenta un algoritmo para la evaluación de las variables que influyen la calidad de impresión; el primer paso consiste en definir el medio que va a ser impreso, la forma de impresión, las variables que influyen este parámetro de calidad y la creación de las muestras de impresión. En el paso dos se identifican las técnicas con las que pueden medirse las características de impresión, sus intervalos y unidades y se realiza la medición. En el paso tres se efectúan los cálculos y gráficas correspondientes y por último en el paso cuatro se corroboran los datos obtenidos numéricamente con la apreciación visual. Al final, se vuelve al paso uno, haciendo las modificaciones necesarias para mejorar la calidad de impresión.

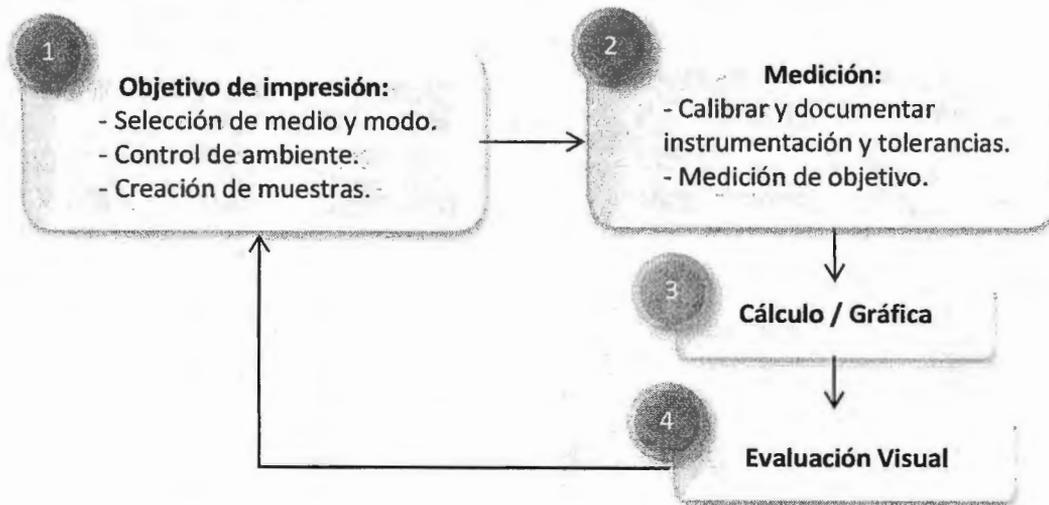


Figura 15. Algoritmo para la evaluación de variables de calidad de impresión.

1.5.1. CALIDAD DE PUNTO.

El punto es la unidad más pequeña de una imagen, es la parte más esencial de una imagen, ya que la agregación de puntos crea líneas, áreas sólidas, y patrones de medios tonos, por lo tanto su forma y características son importantes.

El método por el cual una serie de tonos es transformada en una imagen impresa se denomina Medio Tono (halftoning), que consiste en variar los porcentajes de cobertura de la hoja por puntos (50), a cierta distancia los puntos crean una ilusión óptica de imagen de tono continuo (Figura 16), éste medio tono puede ser de dos tipos: Modulado por amplitud (AM) y modulado por frecuencia (FM) (51).

El modulado por amplitud (AM) es frecuentemente llamado convencional, se refiere al proceso de producir un patrón de puntos que varían en tamaño de acuerdo al tono. Las sombras oscuras están representadas por puntos de gran tamaño y las sombras claras están representadas por puntos pequeños. Los patrones también pueden ser variados en la frecuencia de pantalla, forma de punto y ángulo de pantalla, este tipo de medio tono se muestra en la Figura 17.

El modulado por frecuencia (FM) tiene una forma y tamaño fijo de punto, pero las frecuencias de los puntos varían con el nivel de gris, debido a que el arreglo está frecuentemente formado por patrones al azar es llamado apantallamiento estocástico. El medio tono FM evita la mayoría de los problemas y artefactos asociados con el método AM, eliminando la creación de bandas, la necesidad de ángulos de pantalla y se obtiene una mayor resolución espacial sin la presencia de artefactos de textura, en la Figura 18 se observa una comparación entre estos dos sistemas.

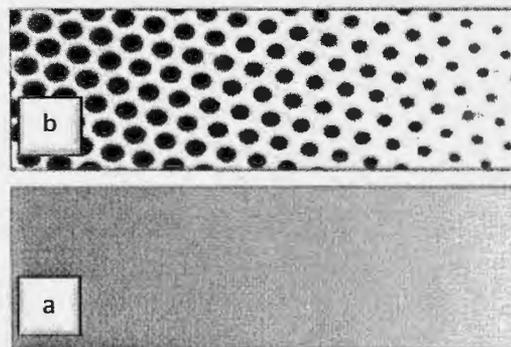


Figura 16. Proceso de medio tono, el tono continuo (a) es transformado a medio tono (b).

La calidad de punto que forma el medio tono (ya sea *AM* o *FM*) es impactada por el mecanismo de impresión, las características de la tinta y las propiedades del sustrato de impresión. En el caso de la técnica de impresión por inyección de tintas los factores que influyen en la forma y tamaño de los puntos del medio tono incluyen el diseño de la cabeza de impresión además de la absorción y esparcimiento de las gotas de tinta. Las mediciones de calidad de punto evalúan variaciones físicas

y espaciales; físicas como el área (ganancia de punto), razón de ejes (forma elíptica), circularidad y marcas extrañas (satélites); espaciales como coordenadas de punto, espaciamiento entre filas y columnas, y ajuste a una línea (horizontal y vertical).

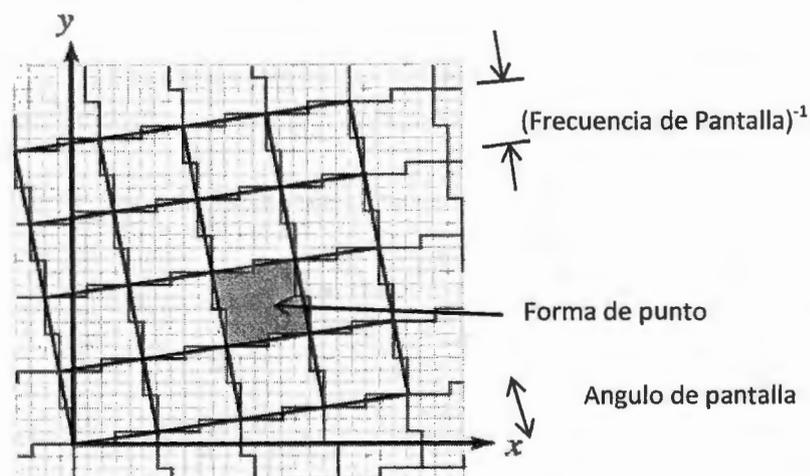


Figura 17. Patrón de medio tono modulado por amplitud (AM).

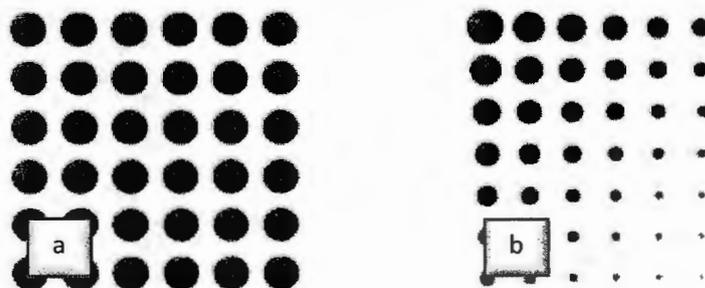


Figura 18. Imagen impresa por: a) medio tono AM y b) medio tono FM.

1.5.2. GANANCIA DE PUNTO (DOT GAIN).

La ganancia de punto es el efecto de crecimiento de los puntos del medio tono entre la película original y la hoja impresa, incluye la ganancia mecánica y la ganancia óptica.

La ganancia óptica se refiere a cómo aparece el punto impreso frente al ojo humano debido a la refracción de la luz en el sustrato, es creado por la ilusión óptica de cuando las masas impresas están en proximidad, como se muestra en la Figura 19(a), si se mira fijamente la figura, pareciera que existen puntos grises entre los cuadrados, pero en realidad éstos no existen, a esto se refiere la ilusión de la ganancia de punto óptica. La ganancia mecánica se refiere al crecimiento físico del

punto Figura 19(b), el punto del medio tono no se imprime en su verdadero valor sino que una pequeña cantidad de tinta rodea al punto debido a que ésta puede esparcirse o ser absorbida por el papel añadiendo un área adicional y causando que el punto crezca ligeramente; a mayor circunferencia del punto, mayor ganancia.

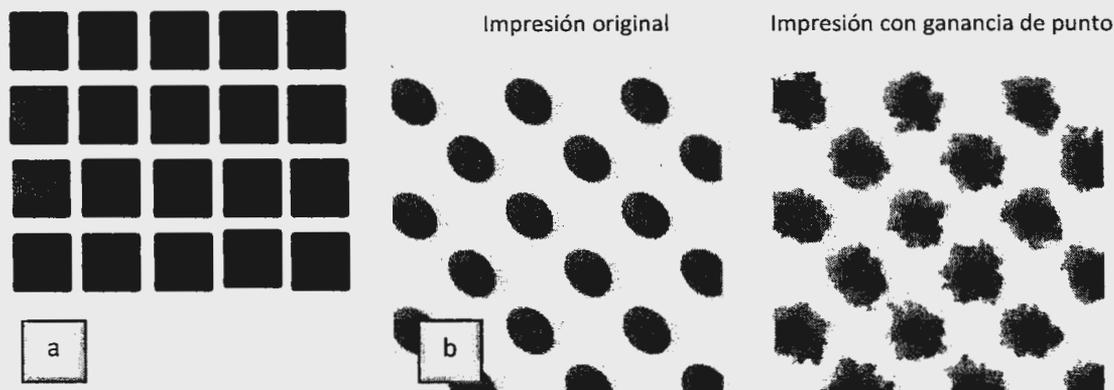


Figura 19. a) Ganancia de punto óptica; b) Ganancia de punto física.

La ganancia de punto afecta la reproducibilidad causando colores más oscuros, pérdida de definición de detalles y problemas de contraste entre otros. Debido a razones técnicas, no es posible la impresión sin ganancia de punto, los factores que contribuyen al efecto de esparcimiento de la tinta son la absorción de la tinta en el papel y el esparcimiento de la tinta en el papel. En general puede decirse que a mayor adhesión de la tinta, menor es la ganancia de punto.

La capacidad de absorción es la propiedad del papel que determina la velocidad y en qué cantidad la tinta penetra en el papel, entre más absorbente sea el papel los porcentajes de ganancia de punto son mayores; los papeles no recubiertos tienen una superficie rugosa que absorbe la tinta y hacen que se esparza obteniéndose mayor ganancia de punto en comparación con los papeles recubiertos.

1.5.2.1. CIRCULARIDAD.

Los puntos son típicamente redondos, el punto ideal es un círculo bien definidos que depende de la resolución, carece de satélites, no experimenta ganancia óptica o mecánica y es consistente en densidad. La falta de ajuste de un punto de medio tono a un círculo perfecto, al igual que la ganancia de punto reduce algunas características relacionadas con la calidad de impresión, como la definición de imagen y la reproducibilidad de colores.

1.5.2.2. CALIDAD DE LÍNEA.

La evaluación de las características de una línea impresa puede ser usada para evaluar la calidad de impresión. Como un elemento gráfico, las líneas son críticas en la representación de información, proveyendo separación visual de secciones de un documento y contribuyendo a las artes gráficas, de hecho la presencia de las líneas en material impreso es casi tan común como el texto. La percepción de calidad de línea se basa en varios factores como son: ancho promedio de línea, variación del ancho de línea, resolución de la orilla (edge raggedness) y área de línea, entre otros. La resolución de la orilla es una medida de la desviación de la línea que mejor ajusta a los puntos que pasan por la orilla (52; 53), esta desigualdad es causada por muchos factores entre los que se encuentran la forma de punto y la superposición de éstos, en general líneas más lisas en la orilla resultan en mayor calidad de impresión (54)]

1.5.2.3. CALIDAD DE TEXTO.

El texto, como principal vehículo para la comunicación de ideas, es diseñado para que sea legible para el lector, las limitaciones de calidad de impresión pueden causar distracciones que restan la efectividad de comunicación, en el peor de los casos vuelven al texto ilegible. Al igual que la calidad de línea, la calidad de texto puede ser usada para cuantificar la calidad de una impresión, las características comunes que pueden medirse incluyen: área de carácter, perímetro, definición de línea y detección de rompimiento.

1.5.2.4. COLOR.

Se requieren dos elementos para percibir el color: un iluminante y un observador. El observador es la combinación del ojo y del cerebro ya que esencialmente el color es un proceso físico, químico, fisiológico y psicológico (55; 56). La luz que es emitida por una fuente luminosa y la luz reflectada o transmitida del objeto alcanzan la retina del ojo en donde se encuentran diferentes tipos de células fotosensitivas; los conos y bastones. Estas células responden a tres regiones del espectro electromagnético: rojo, verde y en menor cantidad, azul. El procesamiento del cerebro inicia con estos valores de estímulo convirtiéndolos en una sola percepción del color, por eso el ojo humano no puede hacer diferencia entre colores similares producidos por diferentes bandas de longitud de onda.

La teoría de color aditiva se basa en que al usar estos tres estímulos, se puede crear la experiencia de color completa, los colores: rojo, verde y azul son denominados aditivos primarios, y si son

combinados con igual fuerza se crea la percepción de blanco. Si se combinan solo dos de estos colores en igual fuerza se crean los colores aditivos secundarios: cian (verde + azul), magenta (rojo + azul) y amarillo (rojo + verde). La teoría de color sustractiva se basa en la presencia de filtros que reflejan o absorben ciertas frecuencias de la longitud de onda, los tres colores sustractivos son cian, magenta y amarillo y reciben su nombre del hecho de que cada color absorbe un tercio del espectro de luz blanca, estos colores primarios sustractivos son usados en impresión por que restan color de la hoja blanca de papel y las imágenes son producidas restando diferentes grados de luz roja, verde y azul reflejada por el papel blanco. Los colores primarios aditivos y sustractivos son llamados complementarios, por su relación de pares en donde cada color sustractivo absorbe su tercio complementario del espectro de luz, así en el papel blanco la tinta cian absorbe luz roja, por lo que verde y azul son reflejados y se ve el color cian (57; 58).

La CIE (Comision Internationale l'Elairge) es la principal organización responsable de la estandarización de medidas de color y terminología. Los estándares de colorimetría proveen un sistema para especificar el color en términos de valores triestímulo que pueden ser usados para reproducir un color sin ambigüedad en el espacio. El CIE ha recomendado dos espacios de color uniforme para aplicaciones prácticas que ayudan a caracterizar las diferencias entre colores, éstos son el CIE 1976 L u* v* (CIELUV) y el CIE 1976 L a* b* (CIELAB). Estos espacios son definidos en términos de transformaciones de valores triestímulo CIESIS, y ambos usan una escala de luminosidad común L*, que depende únicamente del valor de luminiscencia. En el sistema CIE L a* b* las transformaciones de las coordenadas están dadas por:

$$a^* = 500 \left[f \left(\frac{x}{x_n} \right) - f \left(\frac{y}{y_n} \right) \right] \quad b^* = 200 \left[f \left(\frac{y}{y_n} \right) - f \left(\frac{z}{z_n} \right) \right]$$

Los colores deben verse sobre un fondo que vaya de blanco a gris medio, por medio de un observador adaptado a un iluminante, L representa la luminosidad, cuando L=100 es que es completamente luminoso y L=0 es oscuro; a* representa la tonalidad de rojo (+a*) a verde (-a*); y la tonalidad de amarillo (+b*) a azul (-b*), con estas coordenadas el color no solo es conocido sino que también es descrito en el espacio. La distancia entre dos estímulos de color es denotada por ΔE^*_{ab} , si este valor supera 2.3 unidades hay una diferencia notable de color entre las muestras medidas.

2. JUSTIFICACIÓN.

La tela no tejida fabricada por el proceso de “spunbonded” (consolidado por giro) hecha de fibras delgadas de polietileno de alta densidad unidas por calor y alta presión está diseñada para aplicaciones gráficas y puede ser impresa por diversos procesos tradicionales; éstos tienen ciertas desventajas como el alto costo del equipo, gran volumen y están diseñadas para producir un alto número de copias impresas.

Este estudio fue realizado por la necesidad planteada por una empresa de imprimir un número reducido de copias de diseños personalizados sobre la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad mediante una técnica más sencilla y barata que las tradicionales, como es el caso de la técnica digital de impresión por inyección de tintas. Sin embargo, la calidad de impresión obtenida por esta técnica es muy pobre, y no alcanza las características de color y definición de imagen comparada con las técnicas tradicionales. Por esta razón se realizaron diferentes tratamientos de modificación superficial de la película de tela no tejida para mejorar la afinidad de la superficie de éste sustrato hacia la impresión por inyección con tintas base agua.

3. HIPÓTESIS.

- i. Incrementando la energía superficial de la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad mejorará la calidad de impresión por inyección de tintas base agua, esta hipótesis se planteó basados en la similitud existente entre la película de tela no tejida y las películas de polietileno de alta densidad, las cuales, al ser sometidas a un tratamiento para incrementar su energía superficial mejoran considerablemente su afinidad y adhesión con las tintas de impresión.
- ii. Mediante la creación de funcionalidades superficiales en la película de tela no tejida se obtendrá un incremento en la calidad de impresión por inyección de tintas base agua. Se piensa que si la superficie de la tela no tejida asemeja a la superficie de un papel de impresión convencional el cual presenta grupos funcionales del tipo hidroxilo, la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tendrá una mejor interacción con las tintas de inyección.
- iii. Aplicando un tipo de recubrimiento hidrófilo sobre la superficie de la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad se obtendrá una mejor calidad de impresión por inyección de tintas base agua, de forma similar que los papeles de oficina son tratados con la adición de diferentes químicos en la superficie para beneficiar su interacción con las tintas de impresión.

4. OBJETIVOS.

4.1. OBJETIVO GENERAL.

Modificar las propiedades superficiales de la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad para mejorar la calidad de impresión obtenida mediante el proceso de inyección de tintas base agua. En base a las hipótesis planteadas, se desarrollan los siguientes objetivos particulares.

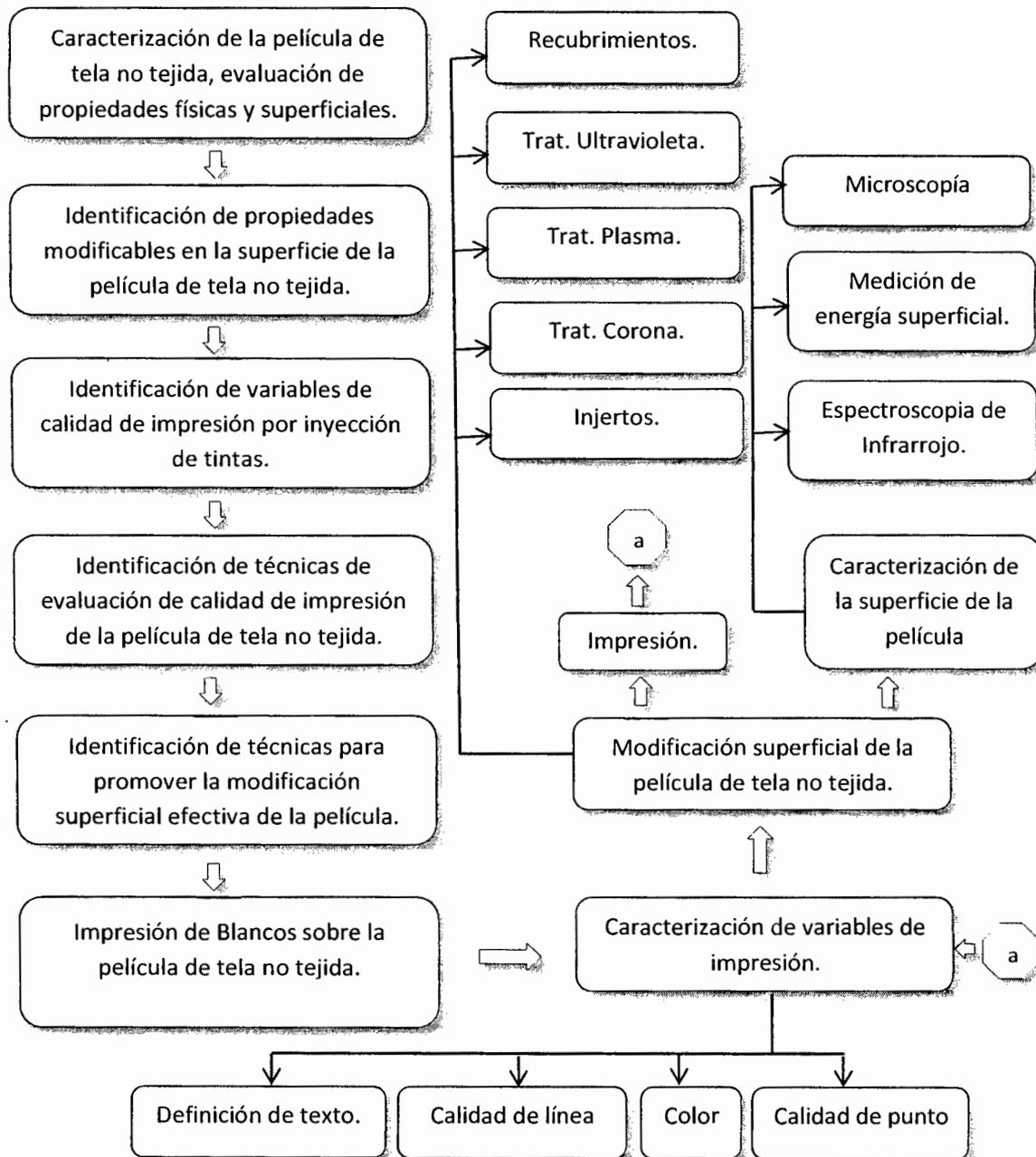
4.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

- i. Generación de funcionalidades polares en la superficie de la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad mediante su exposición a fuentes de energía como luz ultravioleta y tratamiento corona.
- ii. Creación de funcionalidades polares del tipo hidroxilo en la superficie de la película de tela no tejida mediante polimerización plasma y polimerización de injerto por activación con tratamiento corona.
- iii. Desarrollo de formulaciones de recubrimientos base polímeros hidrófilos para mejorar la calidad de impresión obtenida mediante el proceso de inyección de tintas.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

5.1. METODOLOGÍA.

En el siguiente diagrama de flujo se muestra la metodología planteada para llevar a cabo la modificación superficial de la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad.



5.2. MATERIALES.

- Tyvek tipo 10: Película de tela no tejida rígida unida por área de polietileno de alta densidad.
- Ácido acrílico (99%), Sigma Aldrich ($C_3H_4O_2$); PM: 72.06; P.F: 46°C; P.Eb: 139°C.
- Poli (vinil alcohol) (99% hidrólisis), Sigma Aldrich; PM: 89 000 – 98 000.
- Poli (vinil pirrolidona) (99%), Sigma Aldrich (C_6H_9NO)_x; PM: 55 000.
- IJ100: Dispersión en agua de resina de poliuretano hidrófila; Esprix Co; Contenido de sólidos: 25-27%wt.; pH: 4-6; Viscosidad: 100 – 6000 cP.
- IJ150: Dispersión en agua de resina de poliuretano hidrófila; Esprix Co; Contenido de sólidos: 20-22%wt.; pH: 3.5-5.5; Viscosidad: 100 – 3000 cP.
- IJ40R: Dispersión en agua de resina de poliuretano hidrófila; Esprix Co; Contenido de sólidos: 18-26%wt.; pH: 4-6; Viscosidad: 1500 – 10000 cP.

5.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

5.3.1. IDENTIFICACIÓN DE PROPIEDADES DE LA PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA.

5.3.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Se utilizó un espectrofotómetro Infrarrojo Nicolet Nexus 470 FT-IR E.S.P para analizar las modificaciones producidas en la superficie de la tela no tejida. Para evitar la penetración de la radiación infrarroja en la muestra se utilizó el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) usando un cristal de ZnSe y 250 barridos fueron acumulados con una resolución de 4 cm^{-1} .

5.3.1.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.

La energía superficial se evaluó a partir de mediciones de ángulo de contacto, éstas se realizaron usando un goniómetro Ramé Hart 100-00 (Ramé Hart Inc.); gotas de cinco micro litros de tres diferentes solventes, cuyas componentes de energía polar y dispersiva son conocidas (Tabla 6), fueron colocadas en la superficie de los sustratos utilizando una jeringa micrométrica. La medición fue hecha diez segundos después de colocada la gota y los valores reportados en el presente estudio son la media de éstas mediciones.

La obtención del valor de energía superficial se llevó a cabo utilizando la ecuación de Fowkes, Ecuación 6:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d * \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p * \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Esta aproximación supone que la energía superficial total queda completamente determinada por la energía superficial del sólido (γ_s) y la tensión superficial del líquido (γ_l), y que éstas pueden descomponerse en sus componentes polares y dispersivas debido a las diferentes interacciones moleculares que sufren los materiales en contacto, ($\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$).

Tabla 6. Componentes usados para la determinación de energía superficial.

Solvente	Tensión superficial del solvente γ (Dina/cm)	Componente polar de la tensión superficial del solvente γ^p (Dina/cm)	Componente dispersiva de la tensión superficial del solvente γ^d (Dina/cm)
Agua	72.8	51	21.8
Glicerina	63.4	26.4	37
Etilenglicol	47.99	18.99	29

En la Ecuación 6 los valores conocidos son la componente polar (γ_l^p) y dispersiva (γ_l^d) de los líquidos utilizados, mientras que los valores desconocidos son las componentes dispersiva y polar

del sustrato de análisis (película de tela no tejida). Para obtener estos valores, la ecuación de Fowkes se reacomoda para que tome la forma de una ecuación línea ($y=mx + b$), Ecuación 7:

$$(1 + \cos \theta) \left(\frac{\gamma_l}{(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} \right) = \left(2(\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \right) \left(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

En dónde el ángulo de contacto (θ) se obtiene de la media aritmética de diez mediciones en el sustrato, Ecuación 8:

$$\theta = \frac{\sum \theta_i}{10} \quad (8)$$

Con estos datos se realiza una gráfica de la forma $(1 + \cos \theta) \left(\frac{\gamma_l}{(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} \right)$ vs. $\left(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{\frac{1}{2}}$, para que mediante una regresión lineal puedan obtenerse los valores desconocidos de la energía superficial del sustrato.

5.3.1.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE FIBRA.

El análisis superficial de la película de tela no tejida se llevó a cabo utilizando un microscopio de dispersión de electrones (SEM), SEM Topcon. Con ayuda de un software de análisis de imagen (Image J) se obtuvieron los valores de distribución de diámetro de fibra tomando imágenes a una magnificación de 1000X a la parte superficial de la película de tela no tejida.

5.3.1.4. RESISTENCIA A LA RUPTURA.

Se obtuvo el esfuerzo a la ruptura de la película de tela no tejida en base a la norma ASTM D-5034 en donde se cortaron muestras con ancho de 100 mm y 150 mm de largo, con la dimensión larga paralela a la dirección de aplicación de la fuerza, se usó un tensilómetro INSTRON modelo 430 cuyas mordazas se fijan a una distancia de 75 mm y la velocidad de desplazamiento de la mordaza es de 10 mm/min.

5.3.1.5. RESISTENCIA AL RASGADO TRAPEZOIDAL.

Este método de ensayo es un índice que permite determinar la fuerza requerida para continuar o propagar un rasgado en tela por el método trapezoidal utilizando un tensilómetro a una velocidad constante de extensión de 100 mm/min. Se hizo la prueba en base a la norma ASTM D 5733-95. Se

lleva a cabo cortando un trapecioide isósceles cuyas dimensiones fueron de 4 pulgadas en la base mayor, tres pulgadas de alto, una pulgada en la base superior y una hendidura de 0.625 pulgadas de hendidura. El método para determinar la resistencia al rasgado trapecoidal produce una tensión a lo largo de una trayectoria razonable definida de tal forma que el rasgado se propague en dirección del ancho de la muestra.

5.3.2. IDENTIFICACIÓN DE PROPIEDADES DE CALIDAD DE IMPRESIÓN.

5.3.2.1. ÁREA DE PUNTO Y CIRCULARIDAD.

Se tomaron micrografías a una magnificación de 50X en un microscopio óptico marca Olympus BX60 en 20 diferentes campos de cada impresión. De estas micrografías, se realizaron 25 mediciones de área de punto para con estos datos obtener la ganancia de punto, por otro lado la circularidad se calcula mediante el uso del software de análisis Image J utilizando la fórmula:

$$Circularidad = [4\pi] \frac{\text{área}}{\text{perímetro}^2}$$

Los valores obtenidos de la circularidad se encuentran entre cero y uno, correspondiendo el segundo valor a un círculo perfecto y conforme un valor se aproxima a cero se indica la formación de un polígono creciente.

5.3.2.2. ÁREA DE CARACTER Y DEFINICIÓN DE LÍNEA.

Se tomaron micrografías de cada una de las 27 letras del abecedario con ayuda de un estéreo microscopio marca LEICA MZ6 y con ayuda del software Image J se obtuvieron las variaciones de área de cada uno de los caracteres impresos, de forma similar se obtienen las variaciones de espesor de una línea impresa.

5.3.2.3. COLOR.

Para esta prueba se utilizó un colorímetro Color Eye Mod. XHT para evaluar las variaciones que sufre cada uno de los colores impresos del objetivo de impresión sobre las películas de tela no tejida. Se calibra el colorímetro con un blanco y luego se lleva a cabo la evaluación de la muestra indicada.

5.4. IDENTIFICACIÓN DE TÉCNICAS PARA PROMOVER LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA.

Para comprobar la primera hipótesis, en la cual se afirma que incrementando la energía superficial de la película de tela no tejida se mejorará la calidad de impresión, se propusieron cuatro métodos de modificación superficial, éstos son:

- Tratamiento con luz ultravioleta.
- Tratamiento por descarga corona.
- Tratamiento plasma.
- Tratamiento por introducción de injertos.

El objetivo de los anteriores es incrementar la presencia de grupos polares en la superficie de la película de tela no tejida para promover una mayor fijación de las tintas y un incremento en la calidad de impresión por inyección de tintas.

La segunda hipótesis propone la creación de funcionalidades para mejorar la calidad de impresión, para comprobarla se utilizaron dos técnicas:

- Tratamiento plasma.
- Activación superficial y polimerización de injertos.

La tercera hipótesis sostiene que utilizando un recubrimiento, se obtendrá una calidad de impresión por inyección de tintas en la película de tela no tejida equivalente a la obtenida en un papel de oficina, para comprobarla se utilizaron diferentes tipos de recubrimientos, con éstos se pretende que la película de tela no tejida cuente con mayor afinidad hacia las tintas de impresión por inyección, mejorando así la calidad de impresión.

5.4.1. TRATAMIENTO CON LUZ ULTRAVIOLETA.

Para obtener el tiempo óptimo de modificación por luz ultravioleta, se sometieron una serie de muestras de película de tela no tejida a diferentes tiempos de irradiación, éstos fueron 30, 60, 600 y 900 segundos. La modificación se realizó en una cámara que abarca toda la región de luz ultravioleta (200-400nm) marca Fusion UV Systems. El sustrato se mantuvo a una distancia de 30 cm de la fuente luminosa, después, se evaluaron los cambios superficiales producidos en la película por medio de mediciones de ángulo de contacto y FTIR-ATR.

5.4.2. TRATAMIENTO CORONA.

El equipo utilizado es un generador de alta frecuencia modelo BD-20AC de Electro-Technic Products Inc. Se compone de un electrodo de descarga en donde se produce una chispa de alto voltaje y alta frecuencia, máxima de 5MHz. La cabeza de descarga fue colocada a 1 cm de distancia del sustrato a tratarse y el voltaje de tratamiento es de 48000V. Se trataron cinco muestras en diferentes tiempos: 0.083, 0.16, 0.5, 1 y 5 minutos, manteniendo constante tanto la potencia aplicada como la distancia del electrodo al sustrato.

5.4.3. TRATAMIENTO PLASMA.

El tratamiento se realizó en un sistema de modificación plasma que consiste en un reactor tubular de dimensiones 15 X 25 cm, el cual es mantenido a vacío utilizando una bomba rotatoria de dos etapas (Edwards High Vacuum mod. E2M5), además una trampa es colocada entre el reactor y la bomba, ésta sirve para condensar vapores químicos además de prevenir el reflujo de la bomba de aceite. La potencia de radiofrecuencia es administrada por medio de una unidad de acoplamiento de impedancia, a partir de una fuente coaxial de 13.56 MHz REG 150 (Coaxial Power Systems Ltd.), un alambre recubierto de cobre es utilizado como electrodo de potencia, este envuelve al reactor un total de cuatro vueltas. Los platos de acero inoxidable de los extremos que sellan el reactor se conectan a tierra. El primer tratamiento fue la deposición de ácido acrílico a dos diferentes potencias; 20W (a cuatro tiempos: 5, 30, 60 y 90 minutos) y 40 W (a 5, 30 y 60 minutos), en el segundo tratamiento se utilizó aire a dos diferentes potencias: 20 W (1, 5, 30 y 60 minutos) y 96 W (1, 5 y 10 minutos). En cada prueba, el reactor es primeramente evacuado a una presión de 1×10^{-3} mm de Hg, activando la bomba de vacío, una vez alcanzada esta presión se abre la válvula para que ingrese el monómero hasta que se alcanza una presión de 1.2×10^{-2} mm de Hg y se deja que fluya el gas por 15 minutos, después de éste tiempo se activa el plasma por el tiempo establecido

5.4.4. TRATAMIENTO POR INJERTOS.

El propósito de este estudio es investigar los efectos que produce la modificación superficial de las fibras que constituyen la película de tela no tejida mediante la creación de injertos superficiales sobre la calidad de impresión. Los injertos se realizaron utilizando como monómero ácido acrílico, y las técnicas de formación de polímero fueron dos: la primera consiste en la pre-irradiación del sustrato y la posterior interacción de éste con una solución de monómero; la segunda consiste en la irradiación del sustrato con tratamiento corona, el cual ha sido inmerso previamente en una solución

del monómero. A continuación se describen cada uno de los pasos realizados en las técnicas mencionadas.

Técnica 1:

1. Fijar la brecha de aire de la película de tela no tejida y el electrodo a una distancia de 2cm (5mHZ, 48000V), el tratamiento corona se aplica por 15 segundos a temperatura ambiente.
2. La muestra tratada es inmersa en una solución acuosa de ácido acrílico de concentración 20% en peso.
3. Las muestras en solución se colocan en una estufa de vacío a 70°C por el tiempo prescrito (10, 30, 60 y 180 min).
4. Las muestras se remueven de la estufa y se lavan en agua destilada.

Técnica 2:

1. Inmersión de las películas de tela no tejida en soluciones de ácido acrílico en acetona de concentraciones conocidas (5%, 10% y 20% en peso).
2. Retirar la muestra de la solución y eliminar el solvente presente.
3. Aplicar tratamiento corona a la superficie de la muestra por 15 segundos.
4. Lavar en acetona y dejar secar.

5.4.5. TRATAMIENTO POR RECUBRIMIENTOS.

El objetivo de la formación de un recubrimiento es crear una capa sobre el sustrato que interactúe más eficazmente con los pigmentos de las tintas, provocando impresiones con la capacidad de reproducción de una amplia gama de colores y con buena definición (sin sangrado). Los materiales utilizados para la formación de recubrimientos fueron:

- Poli (vinil alcohol) y Poli (vinil pirrolidona); Sigma Aldrich.
- IJ100, IJ150; IJ40R; Esprix Co.
- Gasil IJ35; Ineos Silicas.

Los recubrimientos utilizados a base de poli (vinil alcohol) con dióxido de silicio se listan en la Tabla 7, en donde se especifican las cantidades utilizadas en % en peso, el solvente utilizado es agua y la cantidad de poli (vinil alcohol) se refiere a soluciones de PVA en agua. En la Tabla 8 se

presentan las formulaciones de poli (vinil alcohol) y poliuretano, y en la Tabla 9 las formulaciones de poli (vinil pirrolidona) y poliuretano.

Tabla 7. Recubrimientos Poli (vinil alcohol)- dióxido de silicio.

Polímero usado	Concentración de polímero en solución acuosa.	Cantidad usada de solución de polímero (% en peso)	Cantidad usada de óxido de silicio (% en peso)	Cantidad usada de solvente (agua) (%en peso)	Nombre
PVA	1%	45%	1%	54%	R1-A1
		45%	5%	50%	R1-A5
		45%	10%	45%	R1-A10
	5%	45%	1%	54%	R1-B1
		45%	5%	50%	R1-B5
		45%	10%	45%	R1-B10
	10%	45%	1%	54%	R1-C1
		45%	5%	50%	R1-C5
		45%	10%	45%	R1-C10

Tabla 8. Recubrimientos Poli (vinil alcohol)-Poliuretano.

Polímero 1	Polímero 2	Cantidad usada de Polímero 1 (% en peso)	Cantidad usada de Polímero 2 (% en peso)	Cantidad usada de solvente (agua) (%en peso)	Nombre
PVA (10 % en solución acuosa)	IJ 40R	35%	35%	30%	R2-A1
		15%	60%	30%	R2-A2
		60%	10%	30%	R2-A3
	IJ 100	35%	35%	30%	R2-B1
		15%	60%	30%	R2-B2
		60%	10%	30%	R2-B3
	IJ 150	35%	35%	30%	R2-C1
		15%	60%	30%	R2-C2
		60%	10%	30%	R2-C3

Tabla 9. Recubrimientos Poli (vinil pirrolidona)-Poliuretano.

Polímero 1	Polímero 2	Cantidad usada de Polímero 1 (% en peso)	Cantidad usada de Polímero 2 (% en peso)	Cantidad usada de solvente (agua) (%en peso)	Nombre
PVP (10 % en solución acuosa)	IJ 40R	35%	35%	30%	R3-A1
		15%	60%	30%	R3-A2
		60%	10%	30%	R3-A3
	IJ 100	35%	35%	30%	R3-B1
		15%	60%	30%	R3-B2
		60%	10%	30%	R3-B3
	IJ 150	35%	35%	30%	R3-C1
		15%	60%	30%	R3-C2
		60%	10%	30%	R3-C3

La preparación y aplicación de recubrimientos se llevó a cabo en dos etapas:

Etapa 1: Preparación de soluciones poliméricas; esta etapa aplica para la preparación de las soluciones de PVA y de PVP.

1. Preparar la solución de polímero en la concentración requerida en agua a una temperatura de 80°C y mantener bajo agitación intensiva por un periodo de tres horas.
2. Dejar enfriar bajo agitación hasta que la solución alcance la temperatura ambiente.

Etapa 2: Preparación del recubrimiento.

1. De acuerdo a las Tablas 6, 7 y 8 pesar las cantidades apropiadas de cada una de las soluciones poliméricas y del óxido de silicio, dependiendo el caso.
2. Mezclar los componentes del recubrimiento en la cantidad establecida de solvente y mantener agitación intensiva durante 15 minutos para obtener un producto homogéneo.

Etapa 3. Aplicación del recubrimiento.

1. Fijación de la película de tela no tejida a una superficie lisa sin relieves.
2. Medición de la cantidad apropiada de recubrimiento y esparcimiento de éste en la superficie de la película de tela no tejida utilizando una varilla Webster LDS de acero inoxidable. N
3. Eliminación del solvente del recubrimiento aplicado a temperatura ambiente por un período de 24 horas.

6. DISCUSIONES Y RESULTADOS.

6.1. IDENTIFICACIÓN DE PELÍCULAS DE TELA NO TEJIDA.

6.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El espectro de infrarrojo obtenido de la muestra de película de tela no tejida de polietileno muestra señales atribuibles a la estructura del polietileno, estas se muestran en la Figura 20 y corresponden al estiramiento asimétrico de grupos metileno (ν_{as}) en 2914.69cm^{-1} , en 2846.32cm^{-1} el estiramiento simétrico de grupos metileno (ν_s), en 1461.99cm^{-1} el tijeo de grupos metileno y alrededor de 730.99cm^{-1} la banda característica de rocking de los grupos metileno.

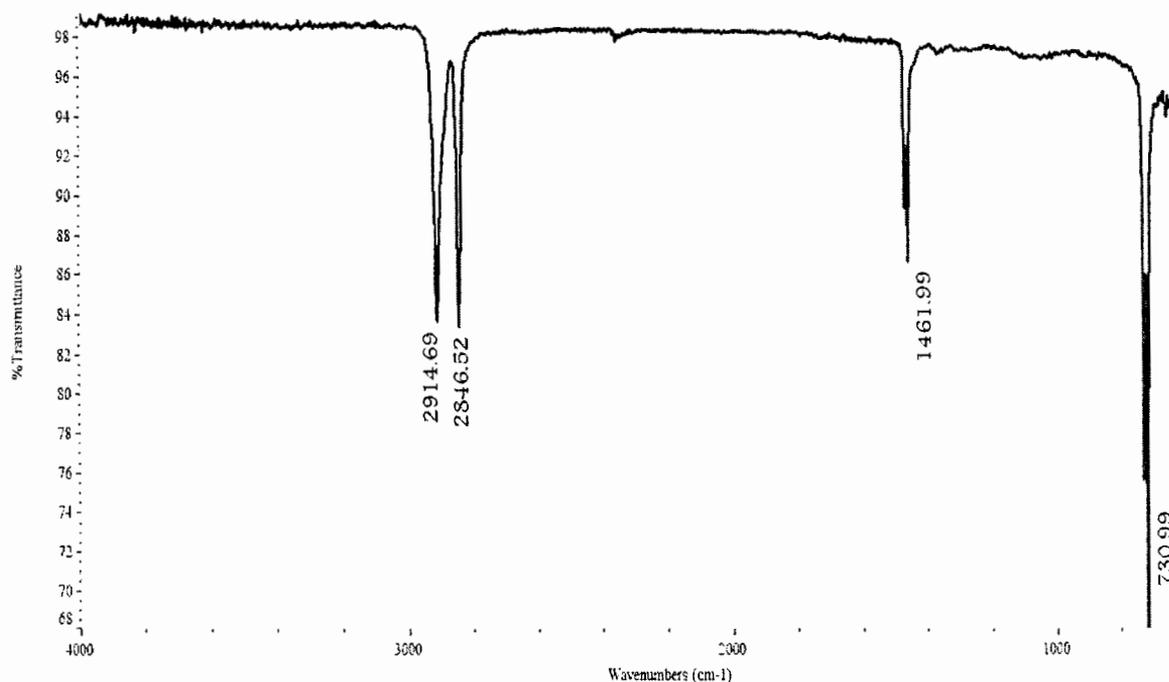


Figura 20. FTIR-ATR de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad.

6.1.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.

Siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental se realizó una regresión lineal para obtener las componentes polar y dispersiva de la energía superficial de la película de tela no tejida

haciendo una gráfica del tipo $(1 + \cos \theta) \left(\frac{\gamma_l}{(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} \right)$ vs. $\left(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{\frac{1}{2}}$ a partir de las mediciones de ángulo de

contacto promedio realizadas de cada uno de los solventes (Figura 21, Tabla 10). Con éstos datos se obtiene que la energía superficial de la película de tela no tejida tiene un valor de 32.46 Dina/cm.

Tabla 10. Cálculos para la obtención de la energía superficial de la película de tela no tejida.

	γ_l (Dina/cm)	γ_l^d (Dina/cm)	γ_l^p (Dina/cm)	θ	$\text{Cos}(\theta)$
Agua	72.8	21.8	51	83	0.12
Glicerina	63.4	37	26.4	47	0.68
Etilenglicol	47.99	29	18.99	72	0.31

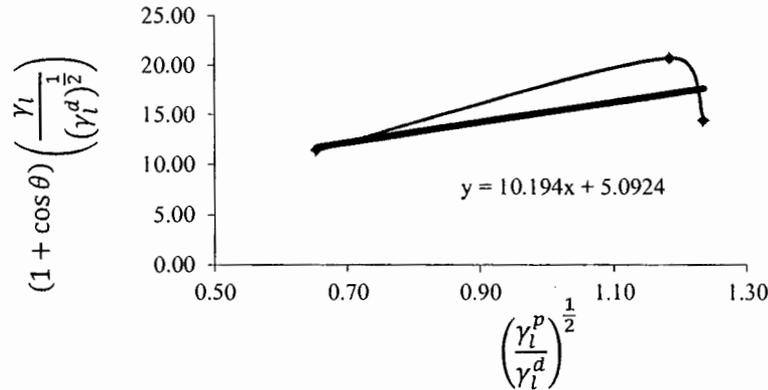


Figura 21. Regresión lineal de la ecuación de Fowkes de la película de tela no tejida.

6.1.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE FIBRA.

No hay una técnica estándar para medir el diámetro de fibra y analizar su distribución. En este caso se desea producir una buena imagen de la red a una magnificación adecuada usando técnicas de microscopía electrónica y luego analizar la imagen manualmente usando una escala de calibración adecuada. El análisis manual del diámetro de fibra consiste de las siguientes etapas:

1. Determinar la longitud de un pixel en la imagen.
2. Identificar las orillas de las fibras en la imagen.
3. Contar el número de pixeles en la imagen entre las dos orillas.

Las micrografías evaluadas en diferentes campos de la película de la tela no tejida (Figura 22) a una magnificación de 1000X fueron analizadas, en éstas se observa claramente la estructura de la película de tela no tejida consistente de fibras de diferente diámetro, se realizaron 100 mediciones de diámetro de fibra en tres campos diferentes para obtener una distribución. Es importante caracterizar el diámetro de fibra ya que de éste valor dependen, en parte, las propiedades mecánicas de la película de tela no tejida, así como el comportamiento de cualquier material en contacto con su superficie, como una tinta, adhesivo o recubrimiento.

En la Tabla 11 se resumen las medias, desviación estándar y los valores mínimo y máximo del diámetro de fibra obtenido de las mediciones realizadas en los tres campos. De éstos datos, la media

global de tamaño de fibra obtenida es de $3.146\mu\text{m}$, la diferencia entre los valores máximo y mínimo es muy grande, mientras que la media del mínimo es de $0.315\mu\text{m}$ la media del máximo es de $21.05\mu\text{m}$, esto indica una amplia variabilidad de diámetros de fibra.

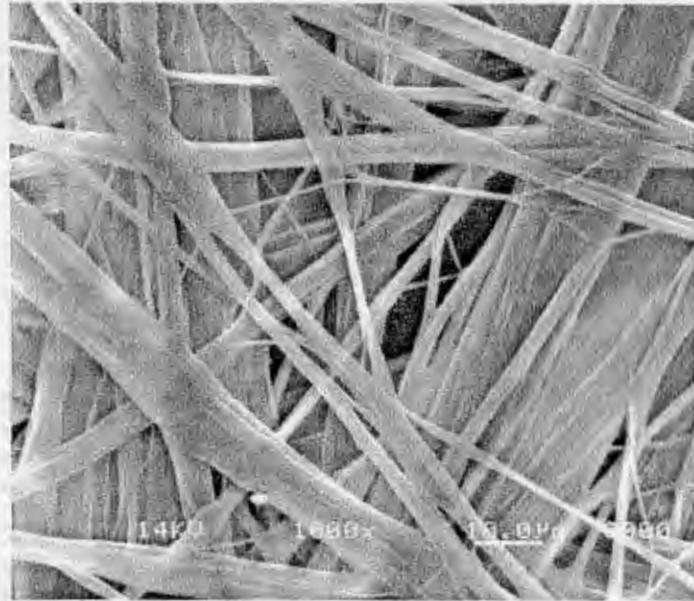


Figura 22. Micrografía de un campo de película de tela no tejida (1000X).

Tabla 11. Valores promedio de diámetro de fibra de tres campos de película de tela no tejida.

Campo	Media (μm)	Desviación estándar	Diámetro de fibra mínimo (μm)	Diámetro de fibra máximo (μm)
1	3.31	2.58	0.46	17.17
2	3.38	3.52	0.327	27.35
3	3.56	3.60	0.16	18.65

6.1.4. RESISTENCIA A LA RUPTURA.

Esta caracterización se usa únicamente para describir le película de tela no tejida, y no influye en su capacidad de impresión. En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de resistencia a la ruptura, presentando como media 292.92 N/cm^2 .

6.1.5. RESISTENCIA AL RASGADO TRAPEZOIDAL.

La media de la resistencia al rasgado trapezoidal es de 144.70 N/cm^2 , y los valores obtenidos en cada corrida se muestran en la Tabla 13.

Tabla 12. Resultados de esfuerzo a la ruptura de película de tela no tejida

Numero de muestra	Carga (Kg)	Resistencia a la Ruptura (N/cm ²)
1	14.99	304.22
2	13.96	327.40
3	16.11	242.80
4	15.34	294.32
5	13.91	262.06
6	10.48	240.29
7	12.27	308.29
8	11.3	277.20
9	14.24	306.73
10	17.84	384.07
Media	14.04	292.92

Tabla 13. Resultados de resistencia al rasgado trapezoidal de película de tela no tejida

Numero de muestra	Carga (Kg)	Resistencia al rasgado (N/cm ²)
1	19.6	201.91
2	25.2	165.79
3	8.7	89.92
4	10.7	110.479
5	11.9	122.24
6	18.9	194.25
7	10.8	111.60
8	15.7	161.39
Media	15.1	144.70

6.1.6. EVALUACIÓN DE VARIABLES DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA SIN TRATAMIENTO SUPERFICIAL.

6.1.6.1. GANANCIA DE PUNTO (DOT GAIN) Y CIRCULARIDAD.

La ganancia de punto es, para este estudio, la diferencia de área de punto promedio obtenida en el blanco de impresión (papel de oficina marca Xerox; 75gr/m²) y el área de punto en el sustrato de prueba (película de tela no tejida de polietileno de alta densidad).

En la Figura 23 se muestra una comparación entre los puntos impresos sobre el blanco y sobre la película de tela no tejida; a simple vista se observa que hay un incremento considerable en el tamaño de punto impreso en la película de tela no tejida en comparación con la impresión en el blanco, esto se evalúa numéricamente comparando veinticinco mediciones de área hechas en cada muestra.

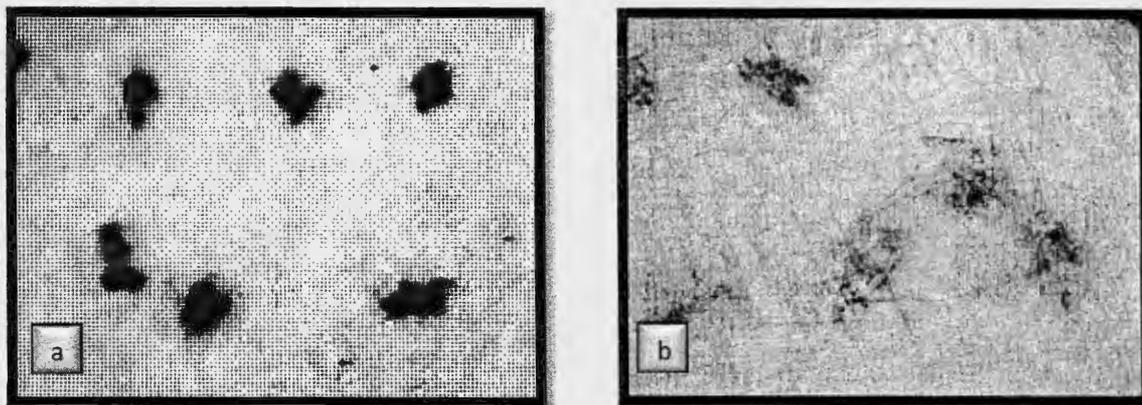


Figura 23. Punto en a) Impresión en papel de oficina; b) Impresión en película de tela no tejida.

Se llevó a cabo una comparación entre las medias de área de punto impreso en el papel y en la película de tela no tejida (Prueba t de dos muestras, descrito en el *Anexo 1, 4.3.1.*), en la Figura 24 se observan las distribuciones de área de punto y en la Tabla 14 se resumen los valores estadísticos de los datos, mostrando que la impresión en la película de tela no tejida, además de mostrar valores de área de punto mayores, también exhibe mayor variabilidad (mayor desviación estándar) que en el caso del papel de impresión. Se obtiene un valor de ganancia de punto de 163.51%; este crecimiento no solo afecta al punto en forma individual, sino que en conjunto disminuye la calidad total de la impresión, disminuyendo la definición de las imágenes y provocando variación de los colores. Lo anterior indica que la naturaleza del sustrato impreso, influye directamente en la calidad de impresión.

La composición química de la superficie afecta directamente el valor de la energía superficial; el polietileno (32.46 Dina/cm) constituye una superficie inerte, y cuando las tintas de impresión (40 Dina/cm) entran en contacto con ésta, la humectan pobremente, no se adhieren y al no absorberse rápidamente se distribuyen en las fibras de la película de tela no tejida con las que están en contacto; como las fibras no son de un tamaño uniforme y se encuentran acomodadas al azar, cada gota de tinta que impacta la superficie de la tela se comporta de forma diferente, diferente ganancia de punto y diferente forma, a esto se atribuye la variación de los datos de área de punto.

Los valores de circularidad reflejan, de igual forma que la ganancia de punto, la interacción de las tintas de impresión y el sustrato. Debido a la estructura fibrilar de la superficie de la película de la tela no tejida, la baja energía superficial y la falta de absorción del líquido, las gotas de tinta, que

idealmente deberían impactarse en la superficie del sustrato y formar un punto circular, se dispersan por las fibras hasta un punto máximo, generando puntos cuya forma se aleja de la deseada.

Tabla 14. Estadísticos obtenidos de las mediciones de área de punto en papel y película de tela no tejida.

Estadístico	Papel	Película de tela no tejida
Media	$\bar{y}_1 = 2345.52 \text{ pixel}^2$	$\bar{y}_2 = 6180.8 \text{ pixel}^2$
Varianza muestral	$S_1^2 = 792343.26$	$S_2^2 = 4382148.83$
Desviación estándar	$S_1 = 890.1366$	$S_2 = 2093.3582$
Muestras medidas	$n_1 = 25$	$n_2 = 25$

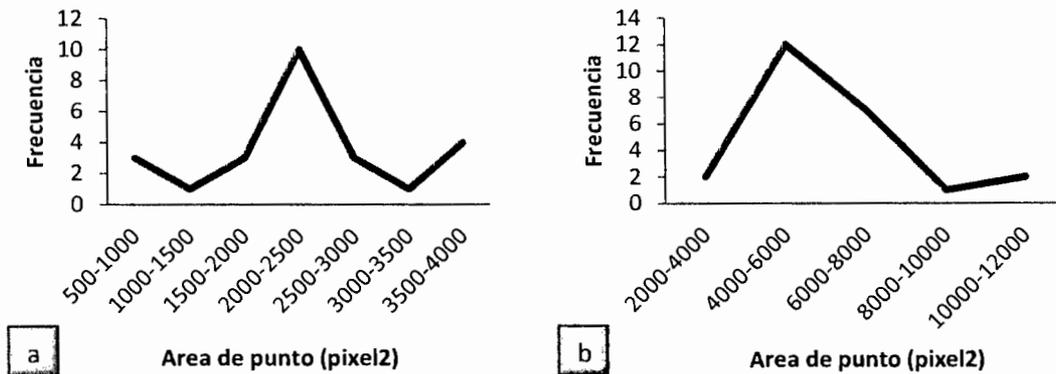


Figura 24. Distribución de tamaño de punto en a) Impresión en papel de oficina; b) Impresión en película de tela no tejida.

Analizando las medias de las 25 mediciones hechas a cada uno de los sustratos (Tabla 15), los puntos generados en papel tienden a acercarse más a la forma circular que los de la película de tela no tejida (Anexo1, 4.3.2.).

En el papel, el rango de valores obtenidos de circularidad es de 0.1 a 0.8 tendiendo a valores altos (Figura 25), mientras que la película de tela no tejida presenta valores por debajo de 0.4; esto significa que en la película de tela no tejida predominan puntos sin forma que repercuten principalmente en la definición de las imágenes impresas. La baja variabilidad en las medidas de circularidad obtenidas en la película no tejida con respecto al papel (comparación de varianzas) puede deberse a que ésta tiene una superficie irregular compuesta de fibras de diferente diámetro y longitud, en la cual es más probable que se obtengan puntos sin forma (valores bajos de circularidad), que puntos circulares (valores altos de circularidad).

Tabla 15. Estadísticos obtenidos de las mediciones de circularidad en papel y película de tela no tejida.

Estadístico	Papel	Película de tela no tejida
Media	$\bar{y}_1 = 0.43802$	$\bar{y}_2 = 0.1266$
Varianza muestral	$S_1^2=0.0255$	$S_2^2=0.0053$
Desviación estándar	$S_1=0.1598$	$S_2=0.073$

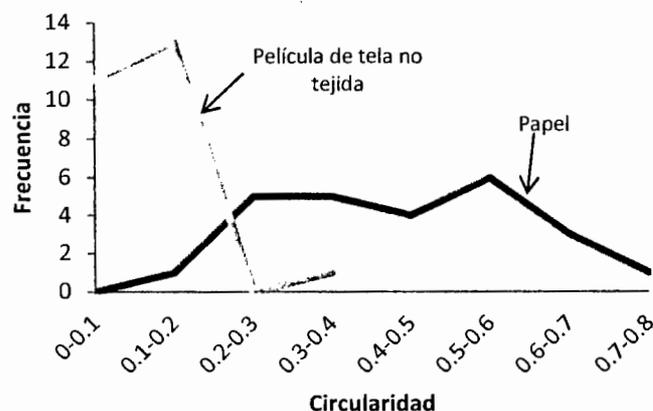


Figura 25. Distribución de circularidad de punto en papel de oficina y película de tela no tejida.

6.1.6.2. CALIDAD DE LÍNEA Y CALIDAD DE TEXTO.

En la Tabla 16 se resumen los estadísticos obtenidos a partir de las 100 mediciones de espesor de línea (*Anexo 1; 4.3.3.*); los resultados son similares a los obtenidos en ganancia de punto, el espesor de una línea impresa se incrementa cuando se utiliza como sustrato la película de tela no tejida, como se observa en la Figura 26.

Tabla 16. Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en papel y película de tela no tejida.

Estadístico	Papel	Película de tela no tejida
Media	$\bar{y}_1 = 17.55\text{mm}$	$\bar{y}_2 = 22.207\text{mm}$
Varianza muestral	$S_1^2=0.223$	$S_2^2=3.08075$
Desviación estándar	$S_1=0.4722$	$S_2=1.755$
Muestras medidas	$n_1=100$	$n_2=100$

El incremento respecto al blanco impreso en papel es de 26.53% y la variación de datos de la tela no tejida es mayor a la del papel debido, como antes se mencionó, a la superficie inerte del sustrato y la velocidad de eliminación del solvente de las tintas, ésta última propiedad presente en el papel

permite la rápida fijación del pigmento en la superficie del sustrato y previene el sangrado de la tinta.

La calidad de texto está directamente relacionada con la calidad de línea, se evalúa como el incremento del área de los caracteres de tela no tejida impresa respecto a la del papel. Se analizaron las variaciones de los caracteres en cada uno de los sustratos empleados y se encontró que el área de los caracteres impresos en la película de tela no tejida (448.9 mm^2) es mayor que en el papel (234.3 mm^2) en un 91.56% disminuyendo en forma proporcional la calidad de la impresión como se muestra en la Figura 27.

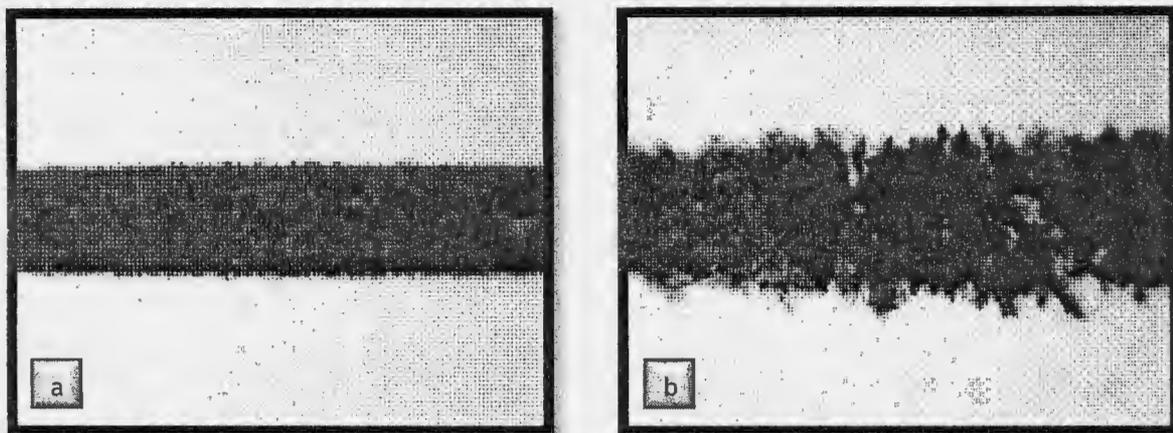


Figura 26. Línea en a) Impresión en papel de oficina; b) Impresión en película de tela no tejida.

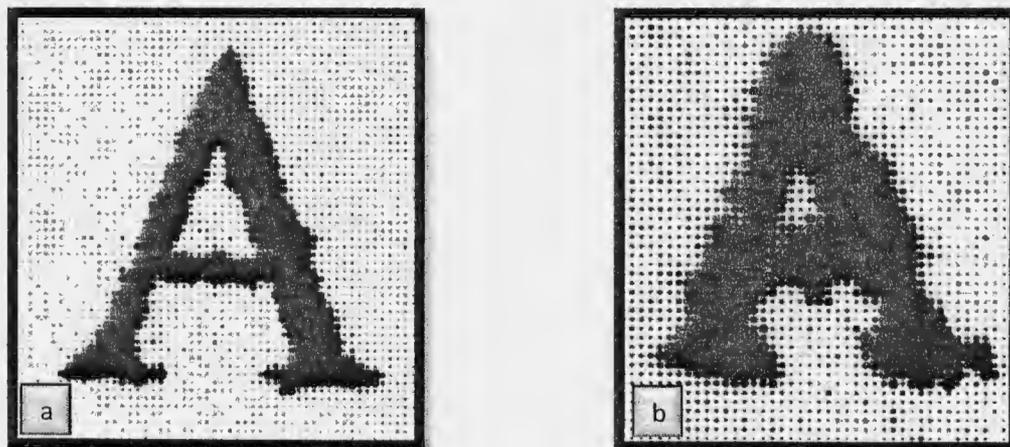


Figura 27. Caracter en a) Impresión en papel de oficina; b) Impresión en película de tela no tejida.

6.1.6.3. COLOR.

Elaborando un diseño de impresión que consiste de cinco colores: rojo, verde, amarillo, azul y negro se midieron las variaciones de color obtenidas al variar el tipo de sustrato de impresión.

La primera etapa de esta prueba consiste en medir los estándares de cada uno de los colores impresos en el papel de oficina, los cuáles servirán como blanco para comparar las mediciones hechas sobre otros sustratos de impresión.

De la misma forma, se obtuvieron los valores de L, a* y b* para una impresión realizada sobre una película de tela no tejida de polietileno de alta densidad, y junto con los valores del estándar se obtuvieron las diferencias de cada color (Δ) provocada por la diferencia del sustrato de impresión. La Tabla 17 presenta los valores medidos de la diferencia entre el blanco y la película de tela no tejida, y en la Figura 28 se localizan en un diagrama L a*b*, donde el número 1 indica el blanco y el 2 la película de tela no tejida.

ΔL es la diferencia de luminosidad, Δa^* la diferencia de croma y Δb^* la diferencia de tono, ΔE_{ab}^* es la diferencia conjunta y se calcula por medio del teorema de Pitágoras:

$$\Delta E_{ab}^* = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{\frac{1}{2}}$$

Es posible evaluar las diferencias de color en función de su diferencia de luminosidad, tono y croma, de la forma que se muestra en la Tabla 18, en donde se relaciona el valor de ΔE_{ab}^* con la percepción del ojo humano, y da un nivel de diferencia al comparar dos muestras.

De acuerdo con estos valores, en todos los casos se obtiene una diferencia de color inaceptable (las diferencias de color son muy apreciables incluso a simple vista) ya que los valores de ΔE_{ab}^* se encuentran por encima de 5, excepto el color amarillo cuya diferencia respecto al objetivo se clasifica como imperceptible.

Tabla 17. Variaciones de color obtenidos de impresión en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad.

	Amarillo	Azul	Verde	Rojo	Negro
ΔL	0.39	2.25	-2.29	4.2	5.28
Δa^*	-0.22	-5.03	-9.39	2.19	-0.15
Δb^*	0.32	2.34	0.78	0.17	-1.07
ΔE_{ab}^*	0.55	5.98	9.69	4.73	5.38

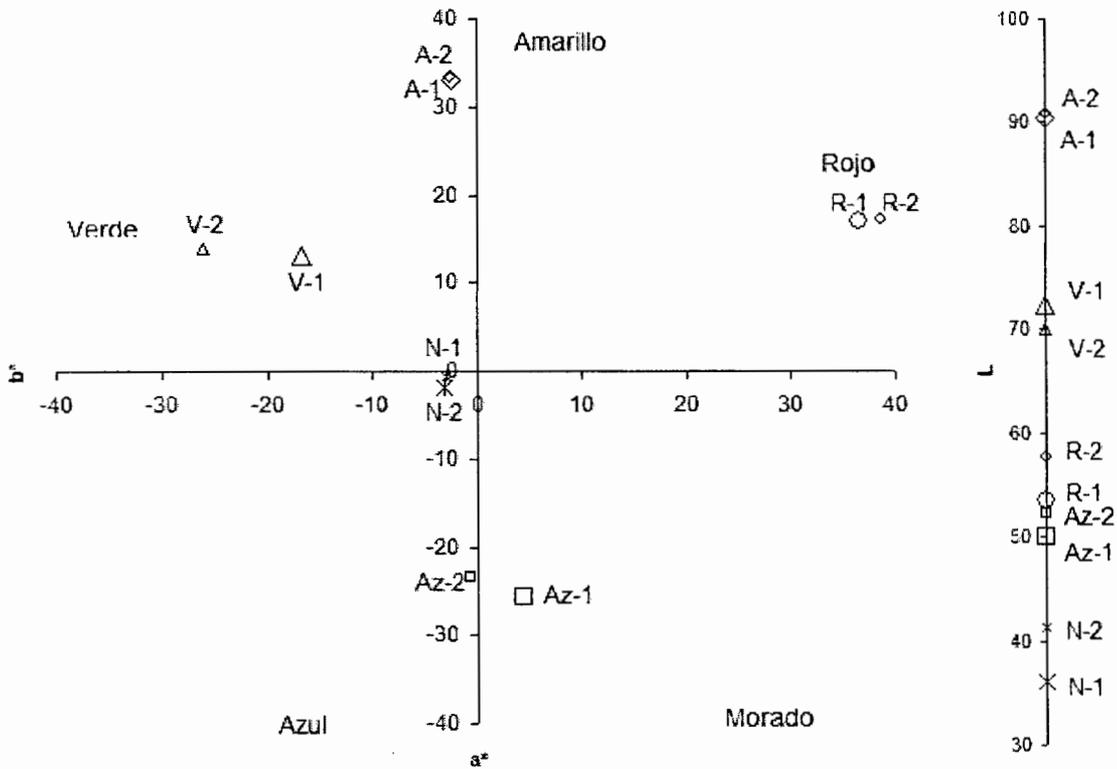


Figura 28. Diagrama L a* b* del blanco de impresión en papel (1) y en película de tela no tejida (2); los colores A: amarillo, Az: azul, R: rojo, v: verde, N: negro.

Tabla 18. Relación de ΔE_{ab}^* con la percepción del ojo humano.

Valor	Nivel de Diferencia
$\Delta E_{ab}^* < 1$	Imperceptible
$\Delta E_{ab}^* < 2$	Mínima
$\Delta E_{ab}^* < 3$	Aceptable
$\Delta E_{ab}^* < 5$	Casi inaceptable
$\Delta E_{ab}^* = 5$	Inaceptable

Haciendo referencia al diagrama L a* b* se observa que los valores de luminosidad en las impresiones en tela no tejida son mayores que en el papel, esto indica que los colores se ven mas blancos, esto se atribuye a que la tinta se esparce a través de las fibras derramándose en la superficie haciendo que la cantidad de tinta destinada para un espacio específico abarque mas área de la debida, provocando que la cantidad de pigmento se distribuya más y los colores no aparezcan tan vivos como debieran.

**RESUMEN DE VARIABLES DE CALIDAD DE IMPRESIÓN DE LA PELÍCULA DE
TELA NO TEJIDA Y DETERMINACIÓN DE OBJETIVOS.**

En resumen, la Tabla 19 muestra los valores de las variables de calidad obtenidos de la impresión en la película de tela no tejida por inyección de tintas. Con estos valores, junto con los obtenidos del análisis de impresión en papel de oficina, se establecen los objetivos a alcanzar, que son valores numéricos de las diferentes variables de impresión que pueden obtenerse al imprimir la película de tela no tejida con la técnica de inyección de tintas después de haber sido sometida a modificaciones superficiales (Tabla 20). Estos valores conducirán a un resultado satisfactorio de calidad, similar al obtenido por técnicas tradicionales de impresión en el mismo sustrato de impresión.

Tabla 19. Variables de calidad de impresión de la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad.

Propiedad	Valor
Energía superficial	32.46 Dina/cm
Ganancia de punto (% de incremento)	163.51%
Circularidad de punto	0.1266
% de incremento de espesor de línea	26.53%
% de incremento de área de carácter	91.56%

Tabla 20. Variables de calidad de impresión que se desean obtener al imprimir la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad una vez que se ha sometido a alguna técnica de modificación superficial.

Propiedad	Valor
Área de punto	2580.072 pixel ²
Circularidad de punto	0.4818
Espesor de línea	19.5 mm
Área de caracter	1897.5 mm

6.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

La modificación superficial de la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tiene como objetivo mejorar la calidad de impresión obtenida por inyección de tintas base agua.

6.2.1. TRATAMIENTO CON LUZ ULTRAVIOLETA.

De forma similar a las películas de polietileno de alta densidad, se piensa que al oxidar la superficie de una película de tela no tejida provocando la incorporación de oxígeno, ésta última presentará mayor afinidad por las tintas de impresión base agua. Se trataron las muestras a cinco diferentes tiempos (0.5, 1, 10 y 15 minutos) y luego de escoger la muestra que sufre el mayor grado de modificación ésta se imprimió en una impresora Canon BJC100 para evaluar las variables de calidad de impresión y ser comparada con los objetivos.

6.2.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

En ausencia de oxígeno, las poliolefinas puras son materiales relativamente estables, pero después de una larga exposición a radiación ultravioleta en atmósfera de vacío o de nitrógeno es posible observar rompimiento de cadena y entrecruzamiento, además de producción de hidrógeno, metano y etano.

La Figura 29 contiene los espectros FTIR-ATR obtenidos de las cuatro muestras tratadas, en éstos se observa el cambio característico de la oxidación de polietileno, un ensanchamiento de la banda que tiene como centro una longitud de onda de 1720 cm^{-1} derivado de la incorporación de oxígeno y la formación de grupos carbonilo, hidroxilo y vinilo, además de evolución de acetona, acetaldehído, agua dióxido de carbono y monóxido de carbono.

Conforme el tiempo de tratamiento es mayor, la intensidad de la señal característica aumenta, indicando un mayor grado de oxidación. Se espera que la presencia de estos grupos en la superficie de la película de tela no tejida formados en los mayores tiempos de tratamiento provoque mayor humectación y adhesión de las tintas al sustrato.

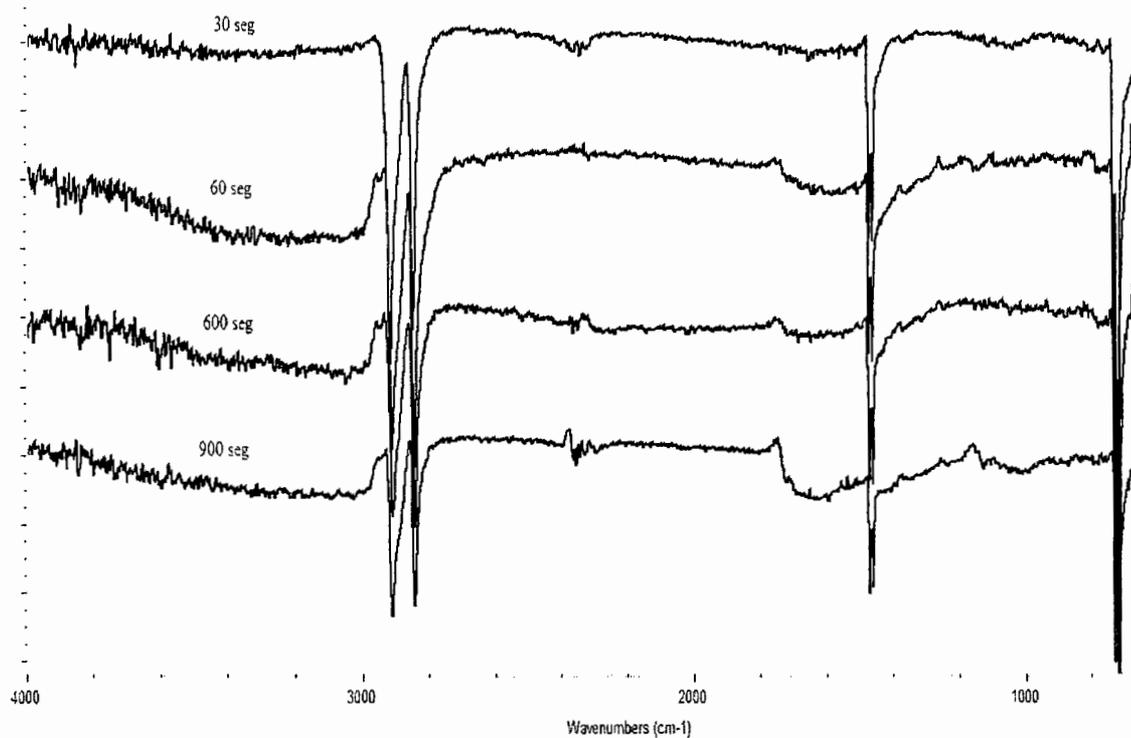


Figura 29. Espectros de infrarrojo de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con luz ultravioleta.

6.2.1.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.

Las variaciones del ángulo de contacto se determinaron utilizando como líquido de prueba agua destilada, y se atribuyen a la incorporación de grupos oxidados en la superficie de la película de tela no tejida. La Tabla 21 muestra la media aritmética de los resultados obtenidos de ángulo de contacto en las muestras tratadas a diferentes tiempos; considerando que la energía superficial de la tela no tejida sin tratamiento es de 32 Dina/cm y asumiendo que éste valor constituye solamente la componente dispersiva de su energía superficial, se desea evaluar el cambio polar inducido por el tratamiento con luz ultravioleta mediante la ecuación de Fowkes (Ecuación 6), la cual puede reacomodarse en la forma de la Ecuación 9 para obtener, en base a los ángulos de contacto medidos, este cambio:

$$\gamma_s^p = (5.029 * (1 + \cos \theta) - 3.699)^2 \quad (9)$$

Al incrementar el tiempo de tratamiento se introducen en la superficie, principalmente grupos carbonilo, los cuales promueven el incremento de la componente polar de la energía superficial; a

pesar de esto, el incremento no es lo suficientemente grande como para promover una buena humectación y adherencia de las tintas; para que este fenómeno se dé, las tintas, cuya tensión superficial se encuentra en el orden de 40 Dina/cm, se deben depositar en un sustrato de por lo menos 52 Dina/cm. El tratamiento con luz ultravioleta no alcanza una modificación de tal magnitud por lo que se espera que las características de calidad de impresión no sean muy diferentes a las obtenidas en una película de tela no tejida sin tratamiento.

Tabla 21. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con luz ultravioleta.

Tiempo de tratamiento (min)	Ángulo de contacto	γ_s^p (Dina/cm)	γ_s (Dina/cm)
0.5	80	4.85	37.25
1	71	8.80	41.2
10	69	9.81	42.21
15	67	10.85	43.25

6.2.1.3. CALIDAD DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA CON LUZ ULTRAVIOLETA.

6.2.1.3.1. GANANCIA DE PUNTO (DOT GAIN) Y CIRCULARIDAD.

El tiempo de tratamiento por luz ultravioleta de la película de tela no tejida elegido como óptimo, fue de 15 minutos ya que en éste tiempo se obtiene una mayor formación de grupos carbonilo superficiales, lo cual tiene como consecuencia el decremento en el ángulo de contacto con agua. En esta muestra se realizó una impresión para observar los efectos del tratamiento sobre la calidad de impresión y los resultados fueron comparados con los obtenidos en la tela no tejida no tratada.

La Figura 30 presenta los puntos impresos en la película tratada, la Figura 31 una gráfica de distribución de área de punto y la Tabla 22 las medidas de tendencia central; de éstos tres elementos, se puede decir que al incrementar la energía superficial de la película de tela no tejida (43.25 Dina/cm) se incrementa la humectación de las tintas cuyo solvente principal es el agua debido a la presencia de grupos oxidados superficiales, se obtiene una ganancia de punto de 204.5% respecto a la impresión en papel y un aumento del 15.5% de área de punto respecto a la película de tela no tejida sin tratamiento.

Como se esperaba, el comportamiento de las tintas en la superficie tratada no es muy diferente al observado en la tela no tejida sin tratamiento, la variación de datos es menor (menor varianza)

debido probablemente a que las fibras tratadas esparcen la tinta en la misma medida; pero debido al crecimiento del punto del medio tono, se espera que la impresión sea de mala calidad.

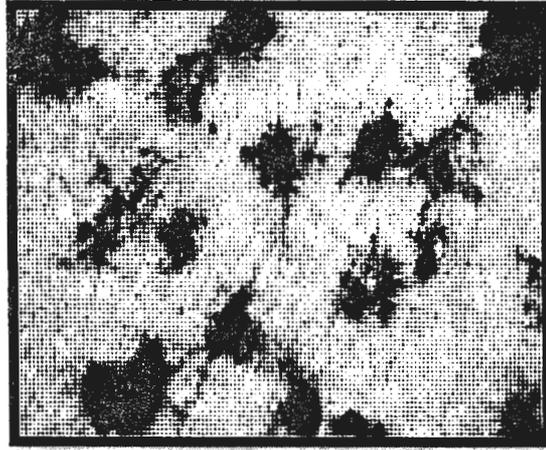


Figura 30. Punto impreso en película de tela no tejida tratada en luz ultravioleta por 15 minutos

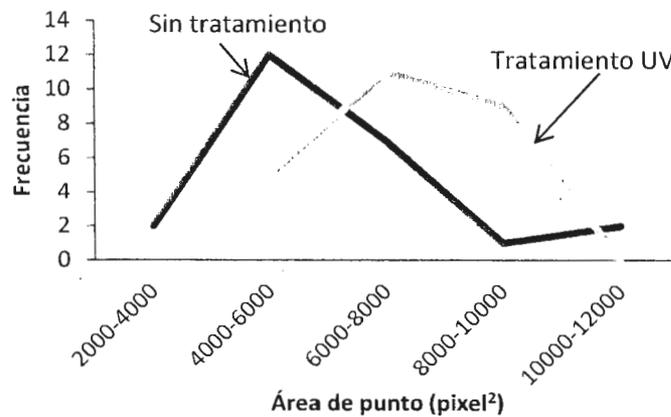


Figura 31. Distribución de área de punto impreso en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con luz ultravioleta por 15 minutos.

La Tabla 23 muestra los estadísticos de circularidad de los puntos impresos en la película de tela no tejida tratada con luz ultravioleta, los resultados son muy similares a los obtenidos en la película sin tratamiento (3.06% de diferencia); los valores de circularidad, como se ve en la Figura 32 tienen aproximadamente la misma distribución provocando que las impresiones hechas en el sustrato tratado por quince minutos con luz ultravioleta asemejen más a las de la tela no tejida sin tratamiento que a las hechas en papel.

Tabla 22. Estadísticos obtenidos de las mediciones de área de punto en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con luz ultravioleta por 15 minutos.

Estadístico	Película de tela no tejida	Película de tela no tejida tratada con luz UV
Media	$\bar{y}_1 = 6180.8 \text{ pixel}^2$	$\bar{y}_2 = 7143.16 \text{ pixel}^2$
Varianza muestral	$S_1^2 = 4382148.83$	$S_2^2 = 2784430.06$
Desviación estándar	$S_1 = 2093.35$	$S_2 = 1668.66$

Tabla 23. Estadísticos obtenidos de las mediciones de circularidad en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con luz ultravioleta.

Estadístico	Película de tela no tejida	Película de tela no tejida tratada con luz ultravioleta
Media	$\bar{y}_1 = 0.1266$	$\bar{y}_2 = 0.1106$
Varianza muestral	$S_1^2 = 0.0053$	$S_2^2 = 0.0022$
Desviación estándar	$S_1 = 0.073$	$S_2 = 0.046$

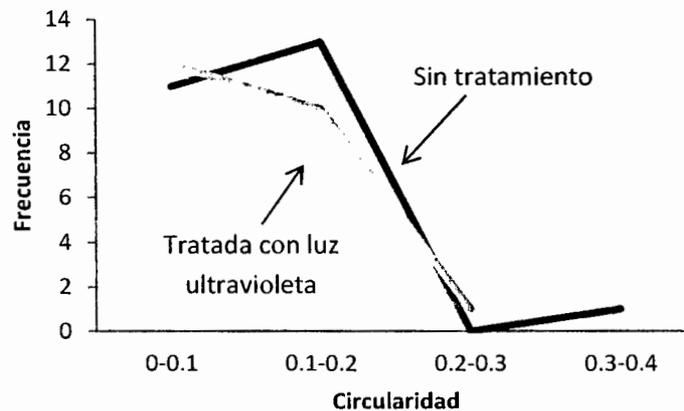


Figura 32. Distribución de circularidad de punto en película de tela no tejida sin tratamiento, y tratada con luz ultravioleta.

6.2.1.3.2. CALIDAD DE LÍNEA Y CALIDAD DE TEXTO.

Los valores de espesor de línea impresa entre la película de tela no tejida sin tratamiento y la tratada por 15 minutos con luz ultravioleta son 26.5% y 25.4% superiores a la media obtenida en la impresión en papel (Tabla 24).

Las tintas, al impactarse en el sustrato se esparcen en las fibras con las que entran en contacto distribuyéndose a través de su estructura; idealmente esto no debería suceder, sino que la tinta al impactar el sustrato debe ser inmediatamente absorbida por éste, pero como las fibras de polietileno no tienen esta capacidad de absorción, el secado de la tinta se da únicamente por evaporación del solvente a temperatura ambiente, provocando, como en la Figura 33, una imagen con rupturas y sin definición, derivando en un alto valor de la varianza. Hay que aclarar que la superficie solo fue

levemente activada (la creación de grupos oxidados en la superficie provoca el incremento de la energía superficial en 10 Dinac/cm), y el comportamiento de adhesión de las tintas al sustrato es muy pobre, favoreciendo el esparcimiento de las tintas en las fibras más que la humectación y fijación en un espacio específico del sustrato de impresión.

Un comportamiento similar al descrito anteriormente se presenta al imprimir caracteres sobre la película de tela no tejida tratada con luz ultravioleta; el área promedio es mayor que el valor obtenido en las impresiones en tela no tejida de la película de polietileno sin tratamiento (4.32%), sin embargo la variabilidad de los datos en ambos casos (línea y caracter) es menor que en el caso de la película sin tratamiento, esto puede deberse a que las tintas se esparcen en mayor medida cuando se imprime en la superficie tratada.

Tabla 24. Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en película de tela no tejida sin tratamiento y con tratamiento ultravioleta (15 minutos).

Estadístico	Película de tela no tejida	Película de tela no tejida tratada con luz ultravioleta 15 minutos.
Media	$\bar{y}_1 = 22.207\text{mm}$	$\bar{y}_2 = 22.010\text{mm}$
Varianza muestral	$S_1^2 = 3.08075$	$S_2^2 = 0.008$
Desviación estándar	$S_1 = 1.755$	$S_2 = 0.08967$



Figura 33. Micrografía de (a) línea y (b) caracter impreso en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con luz ultravioleta (15 minutos).

6.2.1.3.3. COLOR.

Después de imprimir en la película de tela no tejida tratada, se realizaron las mediciones de L, a*, b* (Tabla 25) en donde los valores de ΔE^*_{ab} supera las tres unidades, esto implica que hay una diferencia notable de color entre el estándar (impresión en papel) y en la obtenida en la película de tela no tejida sometida a tratamiento ultravioleta. En general, los colores son ligeramente mas

intensos comparados con los obtenidos en la película sin tratamiento, pero sin acercarse al objetivo de impresión, esto puede deberse a que el pigmento de la tinta no se absorbe en el sustrato, sino que se queda en la superficie, aún así las diferencias de color son inaceptables.

Tabla 25. Variaciones de color obtenidas en impresión de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con luz ultravioleta (15 minutos).

	Amarillo	Azul	Verde	Rojo	Negro
ΔL	-3.76	-0.69	-1.42	3.28	8.38
Δa^*	0.66	-2.01	-9.57	5.17	0.62
Δb^*	-4.44	-0.78	0.11	-0.11	-2.83
ΔE_{ab}^*	5.85	2.26	9.67	6.12	8.86

Todas las variables de impresión obtenidas en la película de tela no tejida tratada con luz ultravioleta son muy diferentes a las planteadas como objetivos, y se puede decir que el tratamiento ultravioleta no mejora la calidad de impresión por inyección de tintas, ya que se obtienen valores muy parecidos a los de una impresión en película de tela no tejida no tratada.

6.2.2. TRATAMIENTO CORONA.

La variación de los tiempos de tratamiento tiene como propósito identificar el tiempo óptimo de modificación. Se ha reportado que durante la oxidación del polietileno por descarga corona, tienen lugar dos reacciones, la primera promueve el crecimiento de la energía superficial por medio de la introducción de grupos altamente polares como carbonilo, hidroxilo y carboxilo, ésta se lleva a cabo a mayor velocidad que la segunda reacción, la cual involucra la conversión de los grupos carbonilo a grupos éter, compuestos no polares que tienden a disminuir la energía superficial. Como el objetivo principal del tratamiento corona es incrementar la energía superficial, es necesario evitar el sobre-tratamiento, es decir, el desarrollo de la segunda reacción.

6.2.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

En las Figuras 34 y 35 se observa la comparación entre los espectros de infrarrojo obtenidos de las películas de tela no tejida modificadas con tratamiento corona a diferentes tiempos. Como se ha reportado, la primera etapa en la formación de grupos que contienen oxígeno en la superficie polimérica es la formación de grupos hidroxilo, cuya banda característica es en la región de 3400 a 3550 cm^{-1} . El cambio más obvio en el espectro de infrarrojo de la muestra expuesta a descarga corona es el incremento de las bandas de absorción en la región de 1800 a 1675 cm^{-1} ; mas

específicamente la banda de 1720 cm^{-1} la cual es usada como medida de oxidación. El incremento de estas bandas depende del tiempo de tratamiento al que se someten las películas, además, el mecanismo que sigue esta degradación es similar al mecanismo de foto oxidación que sufre el polietileno durante su exposición a luz ultravioleta (59).

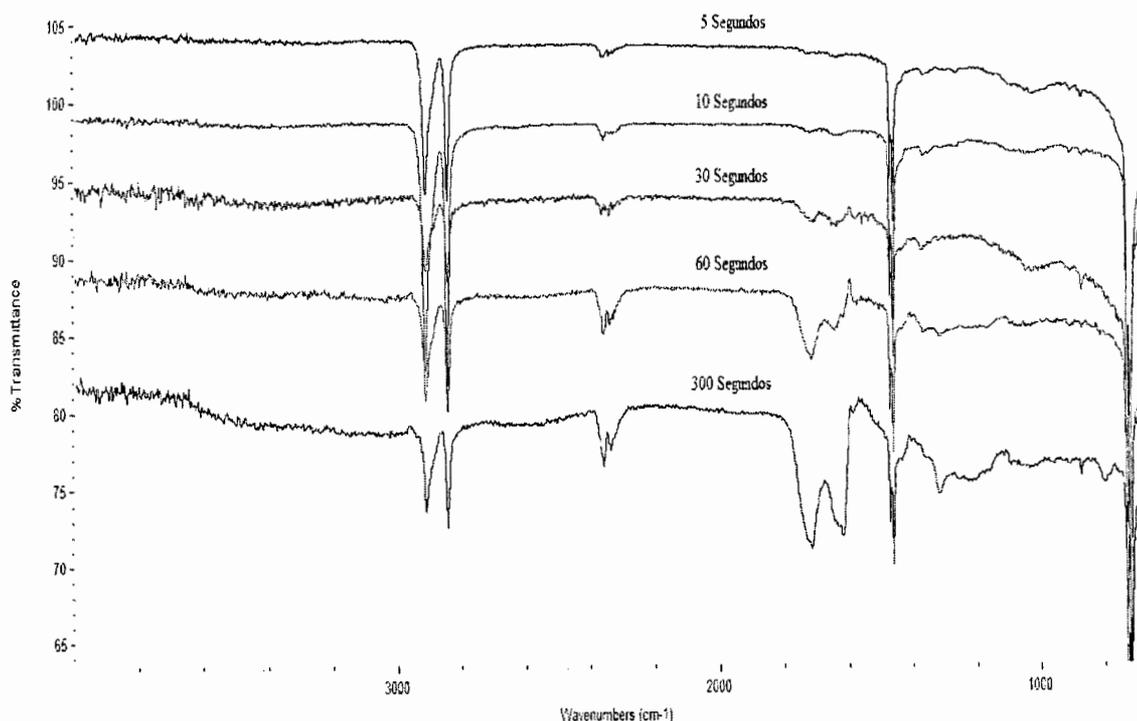


Figura 34. Espectros de infrarrojo de película de tela no tejida tratada con descarga corona.

La Figura 35 es un acercamiento de la región $1400\text{ a }1900\text{ cm}^{-1}$ del espectro de infrarrojo, en ésta se puede hacer la distinción de los diferentes grupos formados en el proceso oxidativo de la película de tela no tejida. Conforme avanza el tiempo de tratamiento uno de los cambios principales es la banda en 1715 cm^{-1} , correspondiente a un carbonilo tipo cetona (carbonilo entre dos metileno), además las bandas en 1763 cm^{-1} atribuida a perésteres y 1787 cm^{-1} correspondiente a perácidos cuyo incremento es casi imperceptible. La banda en 1740 cm^{-1} se asigna a grupos carbonilo tipo éster, mientras que las bandas 1705 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} corresponden a grupos carboxilo y aldehído. La otra región de interés en el espectro de infrarrojo es la que abarca de 900 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} en donde la banda en 1100 cm^{-1} se atribuye a la vibración C-O de grupos éter.

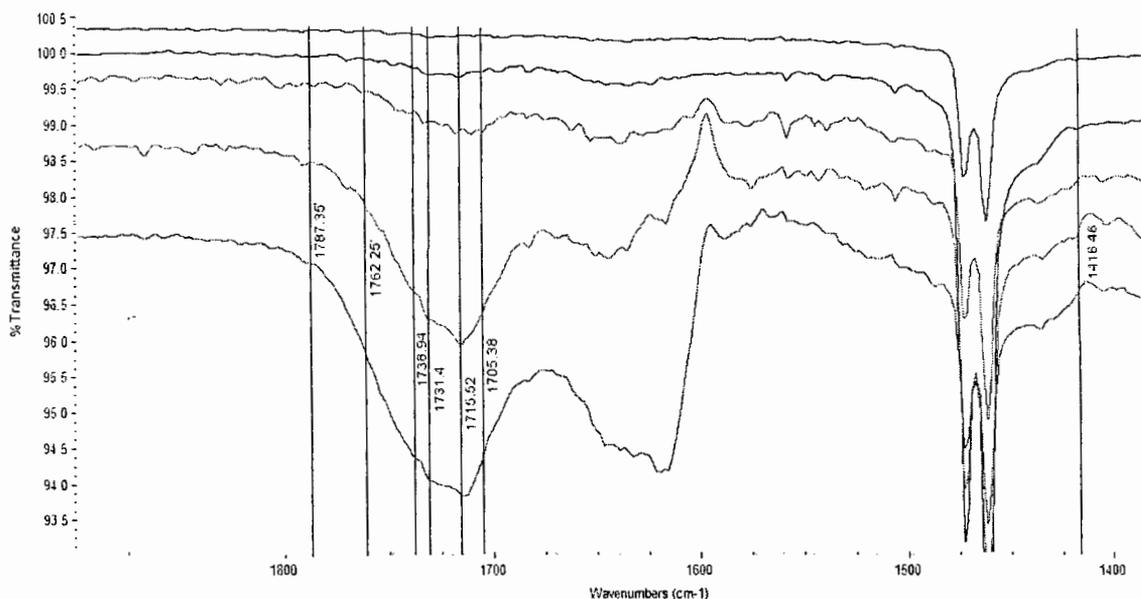


Figura 35. Identificación de grupos oxidados en película de tela no tejida tratada con descarga corona.

6.2.2.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.

En la Figura 36 se presenta la variación del ángulo de contacto medido con agua en la película de tela no tejida tratada con descarga corona a cinco diferentes tiempos; los cálculos de energía superficial e incremento en la componente polar se presentan en la Tabla 26. De éstos se puede decir, que al mantener todas las variables del proceso constantes excepto el tiempo de exposición de las películas de tela no tejida a la descarga corona, se obtiene una disminución proporcional del ángulo de contacto debido a la incorporación de funcionalidades oxidadas en la superficie, producto de la aplicación de una descarga de alta energía.

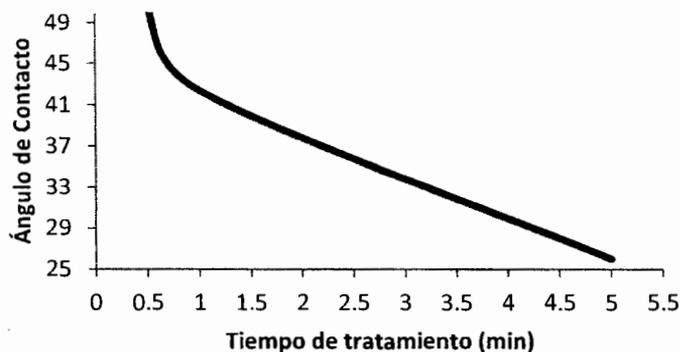


Figura 36. Variación de ángulo de contacto medido de película de tela no tejida tratada con descarga corona a diferentes tiempos.

Tabla 26. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con corona.

Tiempo de tratamiento (min)	Ángulo de contacto	γ_s^p (Dina/cm)	γ_s (Dina/cm)
0.083	76.8	6.14	38.54
0.16	75.6	6.65	39.05
0.5	51.2	20.08	52.48
1	42.4	25.43	57.83
5	26	34.22	66.62

Haciendo una comparación con los resultados obtenidos de energía superficial de la película tratada con luz ultravioleta (Tabla 21), se observa que el tratamiento corona incrementa la energía superficial en tiempos más cortos que el tratamiento ultravioleta, esto puede deberse a que al usarse un tratamiento más energético, el oxígeno es incorporado en la superficie a mayor velocidad y en mayor proporción; así, es posible obtener resultados similares tratando la película durante 15 minutos por tratamiento ultravioleta o por 0.25 minutos con corona.

Realizando un análisis de varianza a los datos obtenidos en el tratamiento corona (*Anexo 1; 5.2.1.*), es posible comparar las medias de los ángulos de contacto y afirmar que: es lo mismo tratar la película de tela no tejida por 0.083 y 0.16 minutos (5 y 10 segundos), el mayor efecto de tiempo de tratamiento se da a los 0.5 minutos de tratamiento y, que después de los 0.5 minutos de tratamiento la disminución del ángulo de contacto se da en menor proporción; por estas razones se escogió como tratamiento óptimo para tratar la película de tela no tejida con tratamiento corona 0.5 minutos.

6.2.2.3. MICROSCOPIA.

Se obtuvieron micrografías de las muestras de película de tela no tejida tratadas con descarga corona por 0.5 segundos y 0.083 segundos (30 y 5 segundos) a dos diferentes magnificaciones (Figura 37), en las cuales se observa que al incrementar el tiempo de tratamiento, no solo la superficie de las fibras se modifica, sino que debido a la energía aplicada, éstas se funden y la estructura fibrilar se pierde, cambiando a una estructura completamente lisa en la superficie de la tela no tejida.

El tratamiento corona, no es un proceso uniforme, ya que la energía que se aplica se distribuye en flujos condensados llamados “streamers”, por lo tanto, la incorporación de grupos oxidados, así como la pérdida de la estructura de las fibras no es homogénea, y mientras en algunas zonas el

material está completamente fundido, en otras permanece intacto, hasta que después de un tiempo determinado de tratamiento la superficie se vuelve completamente lisa. Si se continúa tratando el material, la superficie comienza a presentar ampollas debido a la evolución de moléculas de bajo peso molecular, pero esto se da en tiempos de tratamiento superiores a los diez minutos de descarga bajo las condiciones de este estudio. Se espera que el considerable incremento de la energía superficial, así como el cambio de la estructura superficial de la película de tela no tejida modifiquen considerablemente el comportamiento de las tintas, y modifiquen la calidad de impresión.

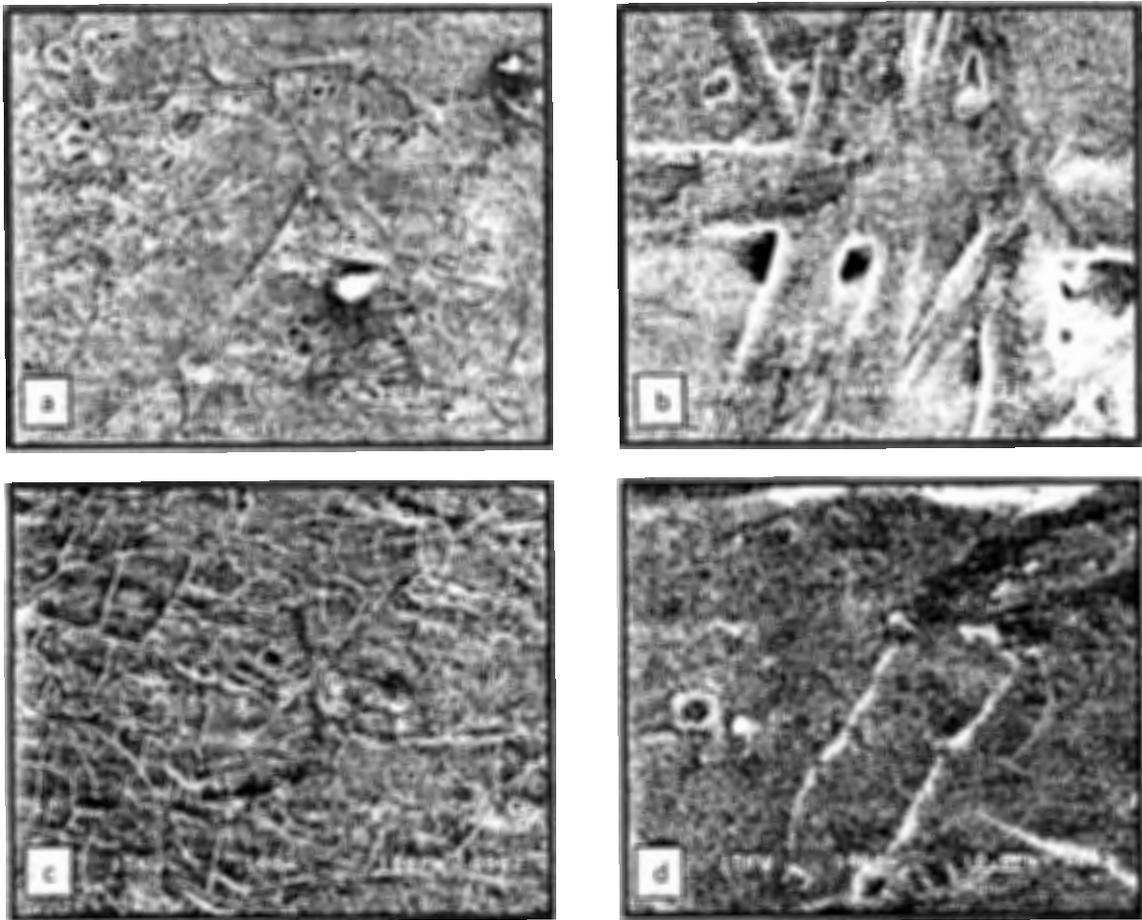


Figura 37. Micrografía de película de tela no tejida a) Tratada por 0.083 min (5 seg) a una magnificación de 100X; b) Tratada por 0.083 min a una magnificación de 1000X; c) Tratada por 0.5 min (30 seg) a una magnificación de 100X; d) Tratada por 0.5 min a una magnificación de 1000X.

6.2.2.4. CALIDAD DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA POR TRATAMIENTO CORONA.

6.2.2.4.1. GANANCIA DE PUNTO Y CIRCULARIDAD.

Al tratar la película de tela no tejida con descarga corona durante 0.5 minutos, y luego ser impresa se obtiene la Figura 38, en donde la destrucción de las fibras superficiales y la incorporación de grupos oxidados polares promueve la humectación excesiva de las tintas en la superficie; en el caso de la película de tela no tejida sin tratamiento, la tinta se esparcía en la dirección de las fibras y podía quedar limitado el crecimiento de los caracteres impresos por la rugosidad superficial presente, en este caso, la tinta se esparce libremente en la superficie lisa y los puntos impresos crecen en mayor medida que en los casos anteriores (sin tratamiento y tratamiento ultravioleta), como lo muestra la Figura 39, la curva de distribución de área de punto para 25 mediciones en la tela no tejida tratada con descarga corona está desplazada a la derecha con respecto a la curva de la película de tela no tejida sin tratamiento. La Tabla 27 muestra los estadísticos medidos de área de punto; tanto el área, como la variabilidad de los datos son mayores, esto se atribuye, como ya se mencionó, al considerable incremento de la energía superficial del sustrato de impresión así como la eliminación parcial de las fibras superficiales (debido a la heterogeneidad de aplicación de energía al sustrato).

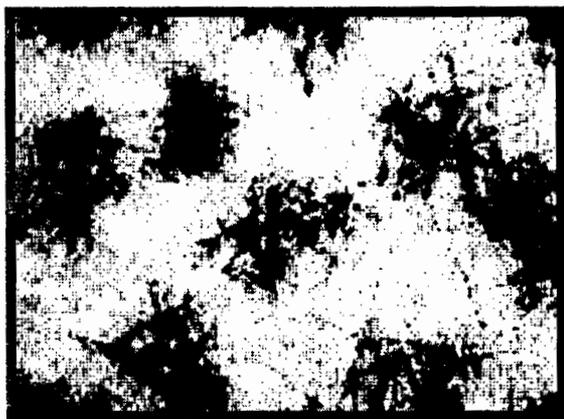


Figura 38. Impresión en película de tela no tejida tratada con descarga corona por 0.5 min.

Tabla 27. Estadísticos obtenidos de las mediciones de área de punto en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con corona por 0.5 minutos.

Estadístico	Película de tela no tejida	Película de tela no tejida tratada con corona
Media	$\bar{y}_1 = 6180.8 \text{ pixel}^2$	$\bar{y}_2 = 13305.76 \text{ pixel}^2$
Varianza muestral	$S_1^2 = 4382148.83$	$S_2^2 = 4954428.19$
Desviación estándar	$S_1 = 2093.35$	$S_2 = 2225.85$

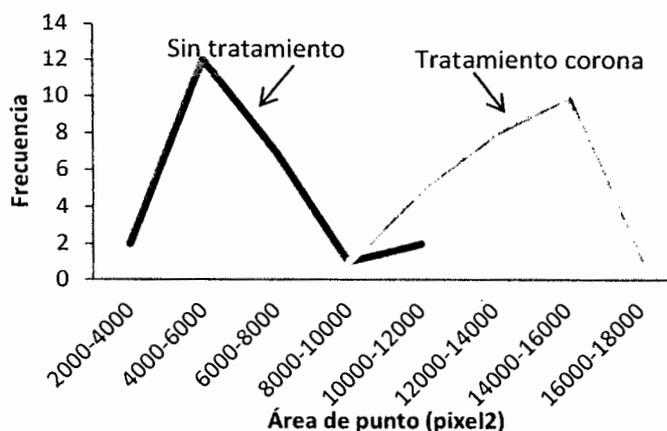


Figura 39. Distribucion de área de punto de impresión en película de tela no tejida tratada con descarga corona por 0.5 min.

Al analizar la circularidad de los puntos (Tabla 28), se puede decir que el tratamiento corona no solo incrementa el tamaño del punto, sino que también lo aleja considerablemente de su forma ideal circular, la variación de datos es menor que en el caso de la película de tela no tejida sin tratamiento (Figura 40), esto corrobora lo dicho anteriormente, al no existir las fibras en la superficie y ayudado por la incorporación de grupos oxidados, la tinta se esparce libremente, creando puntos de circularidad similar, comparada con los puntos impresos en la película de tela no tejida sin tratamiento.

Tabla 28. Estadísticos obtenidos de las mediciones de circularidad en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con descarga corona por 0.5 minutos.

Estadístico	Película de tela no tejida	Película de tela no tejida tratada con corona
Media	$\bar{y}_1 = 0.1266$	$\bar{y}_2 = 0.0739$
Varianza muestral	$S_1^2 = 0.0053$	$S_2^2 = 0.0011$
Desviación estándar	$S_1 = 0.073$	$S_2 = 0.032$

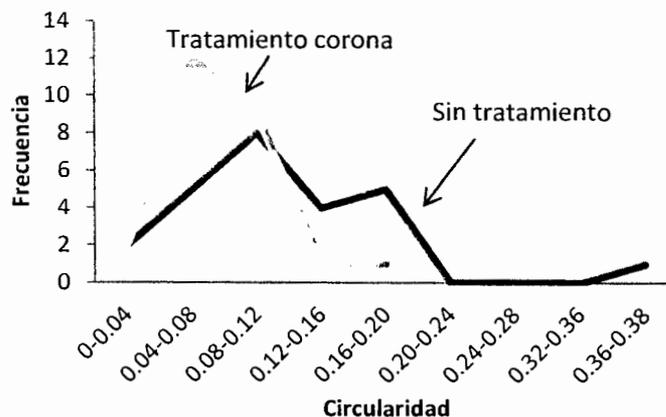


Figura 40. Circularidad de punto en tela no tejida tratada con descarga corona (0.5 min).

6.2.2.4.2. CALIDAD DE LÍNEA Y DE TEXTO.

La transferencia y esparcimiento de una tinta en el sustrato de impresión, depende principalmente de la energía superficial del sustrato y de la tensión superficial de la tinta; la superficie debe tener una energía superficial mas grande que la de la tinta para facilitar su dispersión y adhesión. En este caso, la formulación de la tinta no puede ser modificada, por lo tanto se ha optado por modificar la superficie sólida incrementando la energía superficial polar de ésta.

Se dice que una superficie está humectada cuando un líquido se esparce en ésta de manera uniforme, y cuando se trata de agua, se dice que la superficie es hidrófila. En términos químicos, esto implica que las fuerzas asociadas con la interacción del agua y la superficie son mayores que las interacciones internas asociadas al líquido (entre estas últimas figuran las fuerzas de Van der Waals, dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno e intercambio de protones).

La adhesión y humectación, en el sentido químico, se deben a las interacciones y enlaces presentes en la interfaz que existe entre la tinta y la película de tela no tejida, cuando la superficie es inerte, la interacción con las tintas se da por enlaces débiles; fuerzas de dispersión (Van der Waals) que surgen del movimiento sincronizado y fluctuante de los electrones enlazados de moléculas vecinas.

El efecto principal del tratamiento corona es la oxidación superficial, la introducción de grupos funcionales polares que están cargados parcialmente negativos alrededor de sus heteroátomos (las moléculas polares tienen una distribución no balanceada de electrones), los cuales, además de presentar las fuerzas de Van der Waals también forman dipolos o enlaces secundarios, cuyo tipo y fuerza dependen del grupo funcional presente, la estructura total de las moléculas en contacto, y la distancia entre éstos y la molécula con la que interactúan. Así, en la superficie de la película de tela no tejida modificada por tratamiento corona, los grupos polares presentes son principalmente; hidroxilo, carbonilo y carboxilo, los cuales son responsables del comportamiento de humectación del agua, principal solvente de las tintas de impresión.

La impresión de sustratos que utilizan tintas base agua, presenta ciertos problemas relacionados con la humectación. Si el sustrato es muy hidrófobo, las tintas tienden a contraerse, y si el sustrato es hidrófilo, las tintas de agua tienden a esparcirse, en cualquiera de los casos, el problema de impresión resultante es referido como sangrado. Aunado a esto se encuentra el problema de lento secado, que para superficies no absorbentes tiene que ocurrir únicamente por evaporación. La película de tela no tejida tratada con descarga corona, como se vio en la Tabla 25, tiene una energía

superficial muy alta comparada con la tela no tratada, pero presenta la desventaja de no proveer un medio de absorción del solvente; cuando la gota de tinta impacta la superficie, tiene un diámetro igual al que tenía cuando salió de la cabeza de impresión, pero el diámetro final es alcanzado después de que el solvente se ha evaporado y la tinta se ha esparcido. Como el polietileno no absorbe el agua, la tinta se esparce excesivamente como se observa en la Figura 41, tanto la línea como el carácter impreso perdieron completamente su definición, y si se observan los valores de espesor de línea y área de carácter, éstos son considerablemente mayores que los de la película de tela no tejida impresa. El medio de impresión tiene diferentes energías superficiales, debido a las características del método de modificación, por lo tanto, la película de tela no tejida contiene tanto sitios hidrófilos como hidrófobos, y las gotas de tinta experimentan en diferentes regiones diferentes energías superficiales, dando como resultado la variación de las mediciones hechas en espesor de línea, donde la varianza (Tabla 29) se incrementa considerablemente, y el resultado es la poca definición en el contorno de la línea y zonas de rompimiento de imagen en donde la tinta no se adhirió a la superficie (Figura 41), en el caso de los caracteres impresos, las imágenes además de perder su forma completamente presentan zonas de ruptura y un excesivo esparcimiento de la tinta.

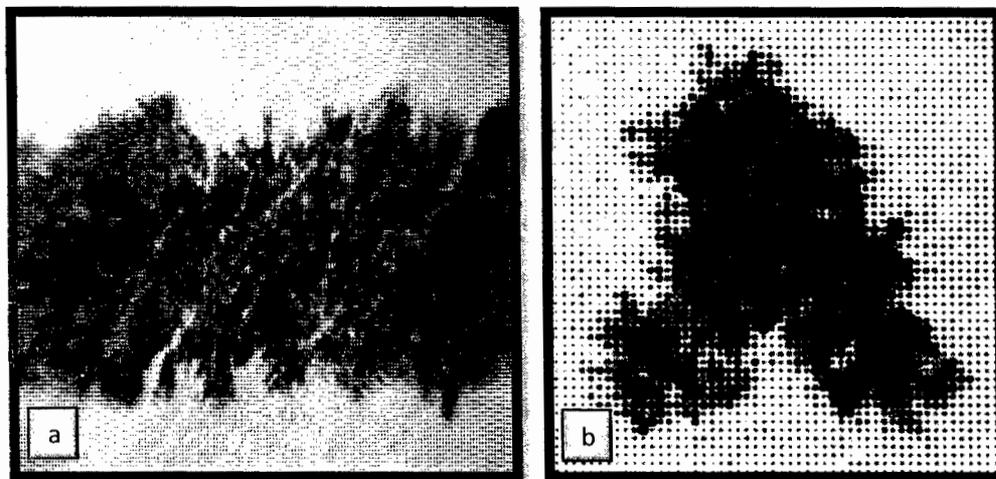


Figura 41. Impresiones de: a) línea y b) carácter en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratado por 0.5 minutos con descarga corona.

Tabla 29. Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en película de tela no tejida sin tratamiento y con tratamiento corona (0.5 min)

Estadístico	Película de tela no tejida	Película de tela no tejida tratada con corona
Media	$\bar{y}_1 = 22.207$	$\bar{y}_2 = 25.321$
Varianza muestral	$S_1^2 = 3.08075$	$S_2^2 = 25.321$
Desviación estándar	$S_1 = 1.755$	$S_2 = 5.03$

6.2.2.4.3. COLOR.

La Tabla 30 muestra los valores de L, a* b* para los diferentes colores impresos sobre la película de tela no tejida sometida por 0.5 minutos a descarga corona. Los resultados son similares a los obtenidos en la película de tela no tejida sin tratamiento y en la tratada con luz ultravioleta, mientras que la similitud entre estas impresiones y el valor objetivo es escasa; todos los colores presentan valores de diferencia global por encima de 2.3, haciendo que esta impresión caiga en la categoría de inaceptable.

Tabla 30. Variaciones de color obtenidos de impresión en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad modificada por tratamiento con descarga corona (0.5 min)

	Amarillo	Azul	Verde	Rojo	Negro
ΔL	0.36	4.8	-2.41	5.87	4.9
Δa^*	0.04	-5.86	-7.53	-4.01	0.3
Δb^*	-0.45	7.83	-0.04	-2.1	-2.47
ΔE_{ab}^*	0.57	10.89	7.90	7.41	5.49

La Figura 42 presenta una gráfica de espacio de color en donde los índices 1, 2, 3 y 4 corresponden al blanco (papel), la película de tela no tejida sin tratamiento, la película de tela no tejida tratada con luz ultravioleta durante 15 minutos y la película de tela no tejida tratada con descarga corona durante 0.5 minutos respectivamente. En ésta gráfica, se presentan diferentes casos, como aquellos donde no ocurre un cambio importante en los valores de color, como el amarillo, en donde al imprimir la película de tela no tejida con o sin tratamiento no impacta en gran medida la variación de color. En otros casos, como la impresión en azul, al incrementar la energía superficial se incrementa la diferencia de color observada, haciendo que la impresión se vea rojiza. El caso contrario es la impresión verde, en donde se logra disminuir un poco la desigualdad con el objetivo de impresión. Analizando los valores de luminosidad (L), éstos muestran que al incrementar la creación de funcionalidades superficiales del tipo carbonilo en el sustrato de impresión, los colores tienden a ser más blancos ($L=100$) provocando una calidad de impresión inadecuada.

El tratamiento corona no mejora la calidad de impresión, al contrario, la empeora incrementando los valores de ganancia de punto y disminuyendo los de circularidad, provocando impresiones sin forma, sin definición y con colores opacos.

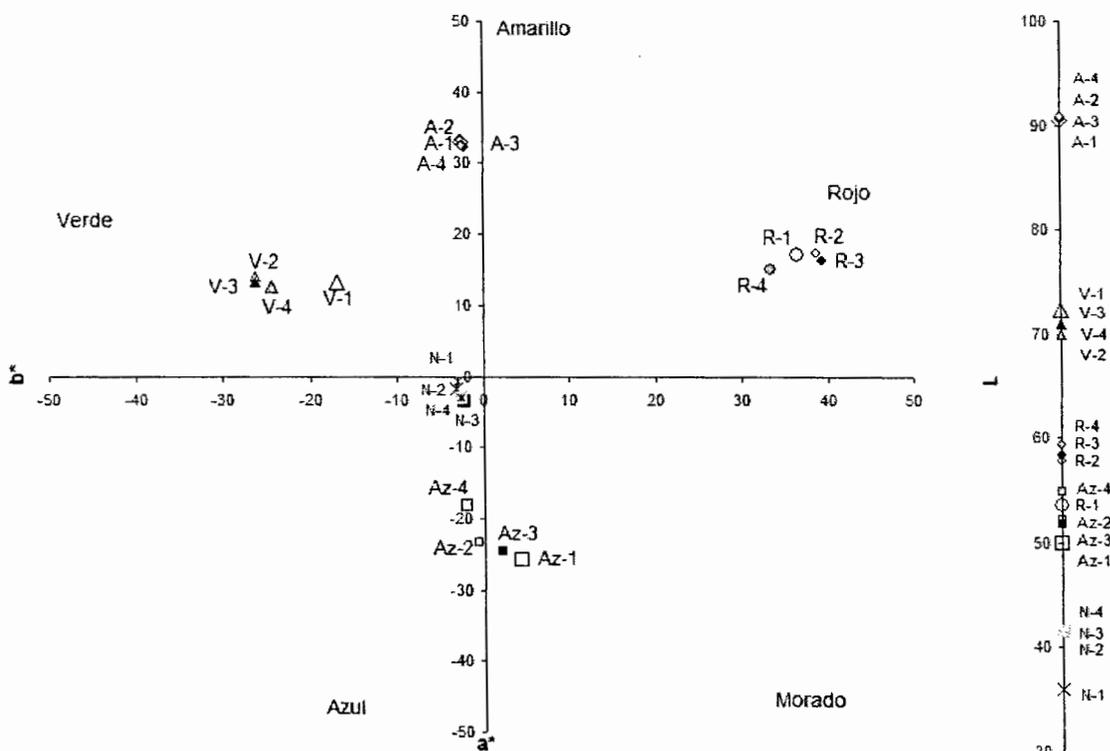


Fig. 42 Variación de color de muestras de tela no tejida tratadas. 1) papel; 2) película de tela no tejida sin tratamiento, 3) tela no tejida tratada con luz ultravioleta; 4) tela no tejida tratada con descarga corona.

6.2.3. TRATAMIENTO PLASMA.

Se realizó la modificación superficial por medio de tratamiento de plasma de películas de tela no tejida de polietileno de alta densidad utilizando un gas capaz de polimerizar (ácido acrílico) a dos potencias; 20W (a cuatro tiempos: 5, 30, 60 y 90 minutos) y 40 W (a 5, 30 y 60 minutos), y una atmósfera oxidativa a dos potencias diferentes y a distintos tiempos de tratamiento; 20 W (1, 5, 30 y 60 minutos) y 96 W (1, 5 y 10 minutos).

6.2.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Las bandas presentes en el espectro de infrarrojo de película de tela no tejida tratada con plasma de aire, atribuidas a la oxidación del polietileno, son las características de grupos hidroxilo en la región 3600 cm^{-1} , la región de oxidación entre 1800 cm^{-1} y 1675 cm^{-1} , además se observa una banda alrededor de 1020 cm^{-1} que se atribuye al enlace C-N que se debe a la presencia de nitrógeno en el aire del plasma utilizado. La Figura 43 compara los espectros de infrarrojo obtenidos de películas de

tela no tejida sometidos a tratamiento plasma en atmósfera oxidativa a baja y alta potencia, los cuales presentan bandas similares de oxidación.

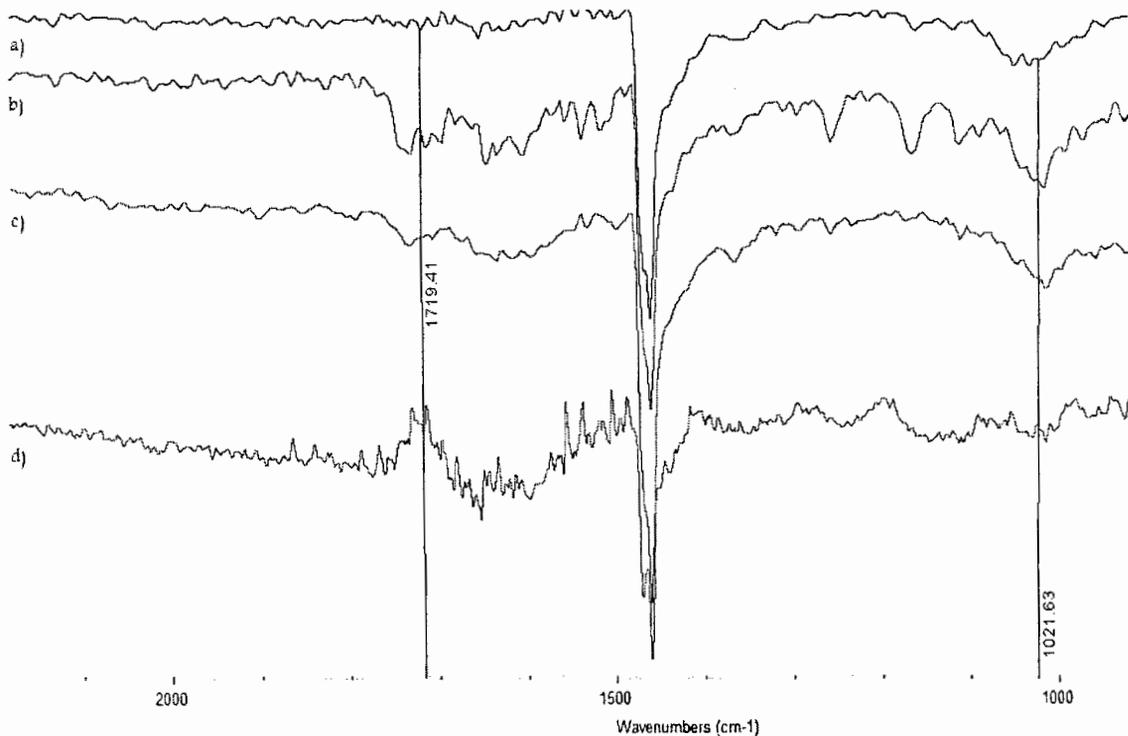


Figura 43. Espectros de infrarrojo de películas de tela no tejida sometidas a tratamiento plasma de aire: a) 1 minuto (20W), b) 30 minutos (20W), c) 60 minutos (20W), d) 10 minutos (96W).

El espectro de infrarrojo de películas de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratadas a una potencia de 20 W utilizando como monómero ácido acrílico (Figura 43) muestra que la película tiene una alta concentración de grupos $COOH$, ya que las bandas de absorción presentes son:

Una amplia banda de estiramiento del grupo OH en 3600 cm^{-1} , entre 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , una banda con el máximo en 1707 cm^{-1} debido al estiramiento $C=O$, un pico de absorción debido al estiramiento $C-O$ acoplado con una deformación OH entre 1500 cm^{-1} y una banda de absorción entre 1350 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} con el máximo en 1170 cm^{-1} provocada por el estiramiento del grupo $C-O$.

A mayor potencia, se presentan nuevos picos, lo cual demuestra la modificación superficial del ácido acrílico durante la polimerización plasma. Aparece un hombro a la derecha del pico de absorción del estiramiento del grupo $C=O$, y otro pico alrededor de 950 cm^{-1} aparece debido a la deformación de $-CH=CH-$.

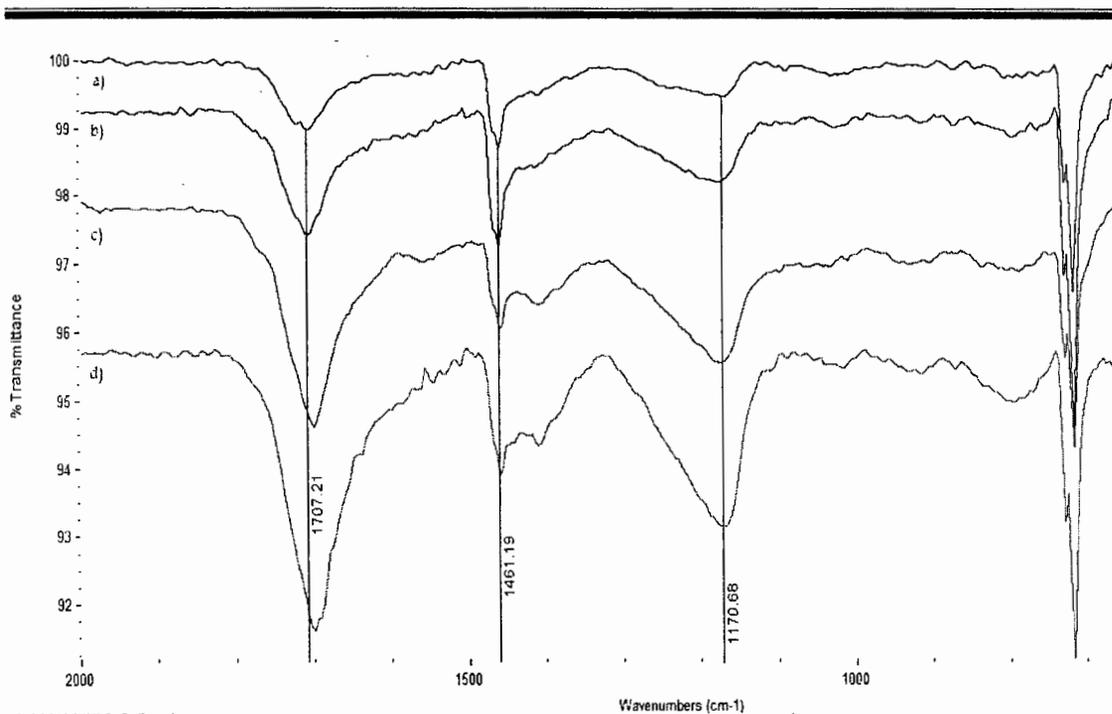


Figura 44. Espectros de infrarrojo de películas de tela no tejida sometidas a tratamiento plasma de ácido acrílico: a) 5 minutos (20W), b) 30 minutos (20W), c) 60 minutos (20W), d) 90 minutos (20W).

6.2.3.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.

La polimerización de ácido acrílico en la superficie de la película de tela no tejida es un proceso de formación de película delgada, en donde hay crecimiento de moléculas de alto peso molecular debido a la energía administrada por el plasma. Es un proceso complicado ya que involucra tanto el proceso de polimerización como el de recubrimiento. En la mayoría de los casos los polímeros formados a través de éste método tienen una composición química diferente cuando se les compara con polímeros formados a través de polimerización convencional. El mecanismo general consiste en el rompimiento del monómero en fragmentos activos, éstos son recombinados y acomodados; a bajo poder de descarga la polimerización no se realiza por crecimiento en cadena, sino por etapas, y la composición química del polímero depositado es determinada dependiendo de la forma en que las moléculas fueron fragmentadas.

La humectación de las películas de tela no tejida modificadas por tratamiento plasma y que presentan una capa superficial de poli (ácido acrílico) (PAA), depende de la composición química de ésta capa superficial y es afectada por la energía del plasma. Tanto en el proceso de baja (Tabla 31) como de alta potencia (Tabla 32) se observa una disminución de ángulo de contacto medido con

agua respecto al tiempo de tratamiento, esto se ha atribuido a la presencia de funcionalidades polares creadas.

Tabla 31. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con plasma de ácido acrílico a 20 W.

Tiempo de tratamiento(min)	Ángulo de contacto	γ_s (Dina/cm)
5	21.62	68.45
30	12.62	71.03
60	16.37	70.30
90	12	71.45

Tabla 32. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con plasma de ácido acrílico a 40 W.

Tiempo de tratamiento(min)	Ángulo de contacto	γ_s (Dina/cm)
5	23.33	67.78
30	15.5	70.54
60	13.33	71.13

Se puede decir que a pesar de que hay una tendencia al incremento de energía superficial con el tiempo de exposición al plasma de ácido acrílico, estos valores no son significativamente diferentes y el tiempo de tratamiento a baja potencia no impacta en gran medida la variación de la energía superficial (*Anexo I; 5.2.2*); en el caso del tratamiento con ácido acrílico a alta potencia, se obtiene una diferencia significativa de disminución de ángulo de contacto al variar el tiempo de tratamiento de 5 a 30 minutos, mientras que no hay diferencia al tratar el material por 30 o 60 minutos (*Anexo I; 5.2.3*).

Al comparar los tratamientos de alta y baja potencia, se ha reportado que los primeros deben presentar ángulos de contacto mayores que los segundos, esto se atribuye a que el rompimiento de un enlace $C=C$ requiere menor energía (2.47 eV) que la disociación de un enlace $C-C$ (que requiere 3.61 eV), por lo que a bajas potencias la polimerización procede por apertura de dobles enlaces, provocando la formación de poli (ácido acrílico), y conforme se incrementa la potencia, la energía transferida a las moléculas de monómero se incrementa (principalmente por colisión inelástica), y la polimerización por fragmentación se vuelve mas importante, provocando que los grupos polares del poli (ácido acrílico) cambien de grupos altamente polares ($COOH$) a grupos menos polares como cetonas, éteres o ésteres (32; 60). Las reacciones que se generan en un plasma de aire son iniciadas por impacto de electrones en los constituyentes principales del aire (nitrógeno y oxígeno), cuando éstas son activadas por el plasma las especies interactúan con la superficie del polímero provocando la formación de funciones como hidroxil, carbonil, carboxil o amino; la presencia de estos grupos induce el incremento de la energía superficial de la película de tela no tejida tratada.

En el primer caso (Tabla 33), puede decirse que el tiempo de tratamiento afecta considerablemente el ángulo de contacto medido con agua; que al tratar la película de tela no tejida por 1 o 5 minutos se obtienen resultados similares; el efecto mas significativo del tratamiento se da a los 30 minutos de tratamiento, y después de este tiempo ya no se observa un cambio apreciable del ángulo de contacto (*Anexo 1; 5.2.4*).

En el segundo caso (Tabla 34) en que se utiliza alta potencia, los efectos del tratamiento son significativos en cada intervalo de tiempo (*Anexo 1; 5.2.5*), obteniéndose una disminución más pronunciada del ángulo de contacto en tiempos mas cortos comparado con el tratamiento de aire a 20 W ya que al incrementar la potencia se incrementa la densidad de electrones, provocando una mayor cantidad de colisiones en la superficie del polímero aumentando la velocidad de oxidación.

Tabla 33. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con plasma de aire a 20 W.

Tiempo de tratamiento (min)	Ángulo de contacto	γ_s (Dina/cm)
1	30.83	64.31
5	29.5	64.96
30	18	69.76
60	12.25	71.39

Tabla 34. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con plasma de aire a 96 W.

Tiempo de tratamiento (min)	Ángulo de contacto	γ_s (Dina/cm)
1	51.5	52.29
5	26	66.62
10	16.5	70.24

Los valores de ángulo de contacto en el caso del tratamiento plasma a alta y baja potencia en aire son similares, ya que en comparación con el tratamiento plasma de ácido acrílico, no hay presente un monómero que pueda fragmentarse y reacomodarse, sino que esencialmente el plasma se compone inicialmente de moléculas de oxígeno y nitrógeno que interactúan en la superficie sufriendo formación de peróxido, hidroperóxidos y entrecruzamiento.

6.2.3.3. MICROSCOPIA.

La Figura 45 (a, b, c) muestra la evolución de la deposición de ácido acrílico por tratamiento plasma a una potencia de 20 W sobre la película de tela no tejida, el plasma deja la estructura de las fibras intacta si se compara con el tratamiento corona, y se observa como el ácido acrílico recubre con una capa delgada las fibras de la película de tela no tejida.

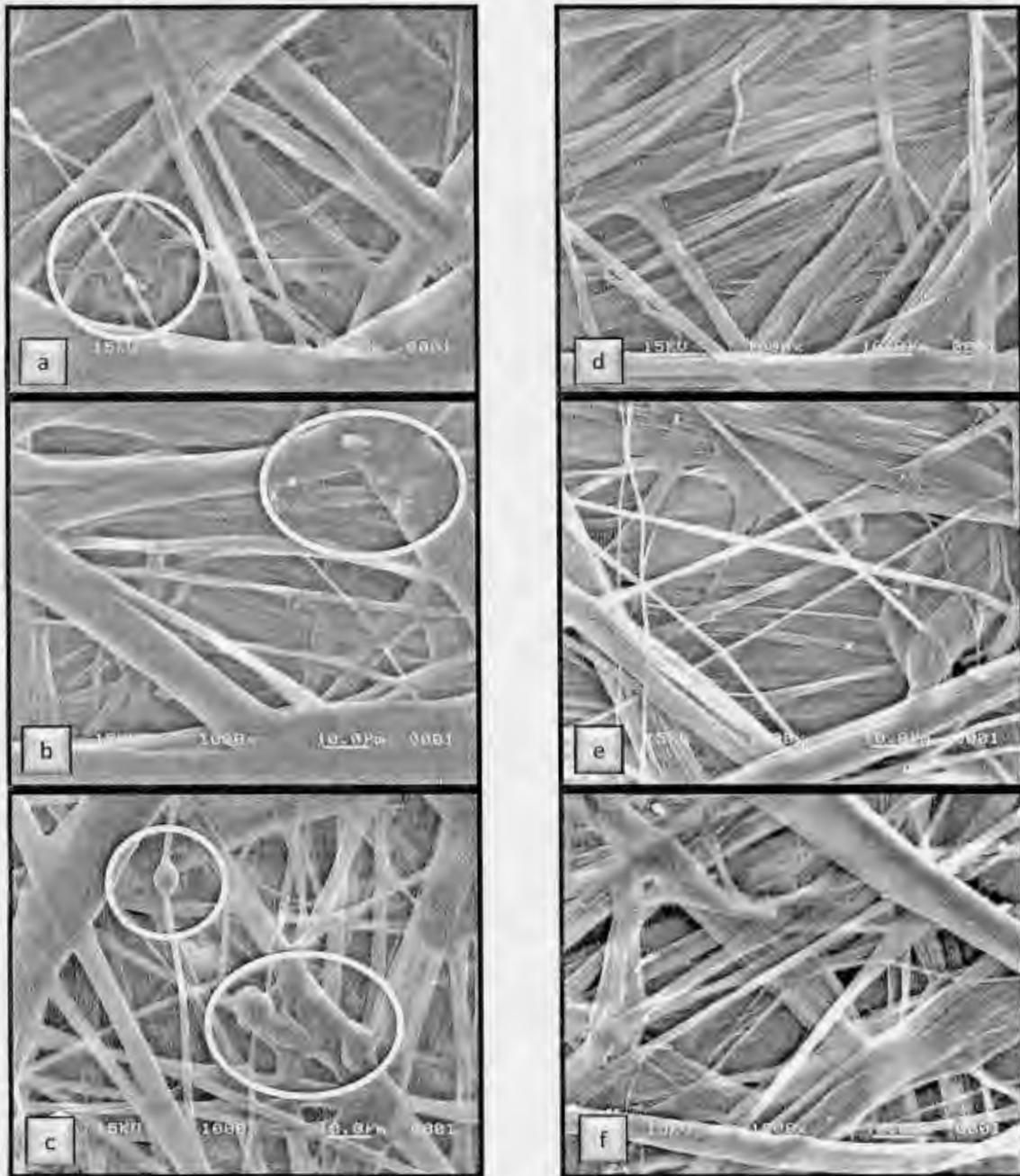


Figura 45. Micrografías de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad sometido a tratamiento plasma de: a) ácido acrílico 20 W (5min), b) ácido acrílico 20 W (60 min), c) ácido acrílico 20 W (90 min), d) aire 20 W(1min), e) aire 20 W (5 min), f) aire 20 W(60 min), a una magnificación de 1000X.

Al aumentar el tiempo de tratamiento se incrementa la cantidad de ácido acrílico en la superficie; a 90 minutos de tratamiento se observa la formación de aglomerados los cuales son exceso de ácido

acrílico depositado en zonas preferencialmente amorfas de las fibras de polietileno, además, debido a la naturaleza del plasma, la superficie del recubrimiento es homogénea comparada con otras técnicas. En el caso de las películas tratadas con plasma de aire a baja potencia (20W) se observa en la Figura 45 (d, e, f) que conforme aumenta el tiempo de tratamiento las fibras sufren una ligera erosión en su superficie, manteniendo la estructura de las fibras y sin formación de recubrimiento, solo se propicia la oxidación superficial.

6.2.3.4. CALIDAD DE IMPRESIÓN DE PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA POR TRATAMIENTO PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO Y AIRE.

El análisis de calidad de impresión se llevó a cabo comparando el espesor de línea, y las variaciones de color de las muestras escogidas como las mejores en cada uno de los tratamientos, éstos son: Tratamiento plasma de aire (20W) en 30 minutos, plasma aire (96W) en 10 minutos, plasma de ácido acrílico (20W) en 5 minutos, plasma de ácido acrílico (40W) en 30 minutos. Se utilizó únicamente espesor de línea, ya que es una consecuencia de la ganancia de punto, al incrementarse el área de punto, se incrementa el espesor de la línea impresa.

En la Tabla 35 se resumen los valores promedio obtenidos de espesor de línea impresa de las muestras de película de tela no tejida tratada por plasma, mientras que el plasma de aire incrementa considerablemente el espesor de línea empeorando la calidad de impresión; el plasma de ácido acrílico disminuye el espesor de línea, mejorando la calidad de impresión.

Tabla 35. Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en película de tela no tejida sin tratamiento y con tratamiento plasma de aire y ácido acrílico.

Estadístico	Película de tela no tejida	Plasma aire 20 W (30 min)	Plasma aire 96 W (10 min)	Plasma ácido acrílico 20 W (5 min)	Plasma ácido acrílico 40 W (30 min)
Media	$\bar{y}_1 = 22.207$	$\bar{y}_2 = 23.74$	$\bar{y}_3 = 39.43$	$\bar{y}_4 = 20.87$	$\bar{y}_5 = 18.70$
Varianza	$S_1^2 = 3.08075$	$S_2^2 = 0.625$	$S_3^2 = 6.269$	$S_4^2 = 1.89$	$S_5^2 = 0.233$
Desviación estándar	$S_1 = 1.755$	$S_2 = 0.791$	$S_3 = 2.503$	$S_4 = 1.37$	$S_5 = 4832$

En la Figura 46 se presentan las micrografías de las muestras impresas tratadas, en el caso de la película tratada por aire se observa un incremento en el valor de espesor de línea, además de una considerable variación de los datos medidos, éste fenómeno puede deberse a que no en todos los sitios existen las mismas especies activas, las cuales interactúan de diferente manera con las tintas,

además de que no existe un medio de absorción del solvente de las tintas, lo que causa sangrado y deformación de las imágenes impresas.

En el caso del ácido acrílico, la disminución de espesor de línea se debe además del incremento considerable de la energía superficial, a la creación de la película de poli (ácido acrílico) en la superficie de las fibras que facilita la eliminación del solvente evitando el esparcimiento superficial de las tintas y le mejora de calidad de impresión.

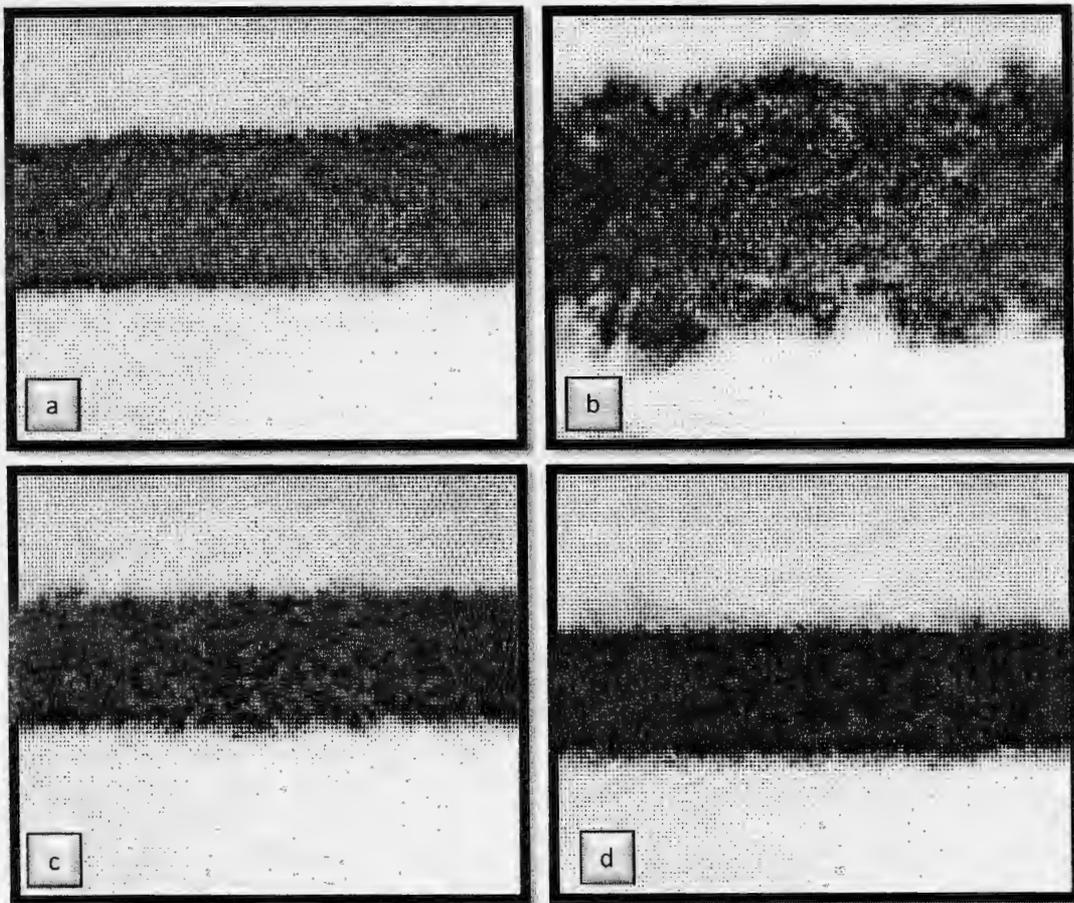


Figura 46. Micrografías de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad sometido a tratamiento plasma de: a) aire 20 W (30min), b) aire 96 W (10 min), c) ácido acrílico 20 W (5 min), d) ácido acrílico 420 W (30min).

6.2.4. TRATAMIENTO POR INCORPORACION DE INJERTOS.

Se analizaron los cambios superficiales efectuados en la película de tela no tejida tratada por la técnica 1 que consiste utilizar una solución fija de monómero en solvente y variar el tiempo de reacción; y la segunda técnica en dónde se varía la concentración de monómero en la solución.

6.2.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La incorporación de grupos funcionales responsables de la variación de las propiedades superficiales de la película de tela no tejida se verificó analizando los espectros de infrarrojo de las muestras tratadas.

En la Figura 47 se muestra el incremento de intensidad de las bandas provocadas por el injerto de ácido acrílico en la superficie de la muestra por la técnica 1, en donde: a) corresponde al espectro de la película de tela no tejida tratada únicamente por descarga corona, y se identifican las bandas características de polietileno de alta densidad y las de su oxidación (1720 cm^{-1}); b), c), d) y e) corresponden a los tiempos de tratamiento por injertos: 10, 30, 60 y 180 minutos, en donde se identifican las bandas correspondientes a las insaturaciones del monómero de ácido acrílico: 1636 cm^{-1} y 986.90 cm^{-1} atribuidas a los enlaces $C=C$ y $=CH_2$.

Se muestran también las bandas que corresponden al polímero formado de poli (ácido acrílico) (37; 44; 45; 46; 61): 1723.85 cm^{-1} correspondiente al estiramiento $C=O$ del grupo $COOH$, 1535.9 cm^{-1} del ion carboxilato, 1430 cm^{-1} del tijeo en el plano del grupo OH de intensidad moderada, dos bandas en 1260 cm^{-1} debido al estiramiento $C-O$ y 1191 cm^{-1} también debido a $C-O$.

La Figura 48 muestra la comparación de los espectros de infrarrojo de la película de tela no tejida tratada por la técnica 1 (referida en la figura como *a*) y por la técnica 2 (referida en la figura como *b*); en éstos se puede observar que las bandas son esencialmente las mismas que las descritas en la técnica 1: en 1720 cm^{-1} ($C=O$), 1430 cm^{-1} (OH), 1194 cm^{-1} ($C-O$) y en 980 cm^{-1} debido a las insaturaciones del monómero de ácido acrílico.

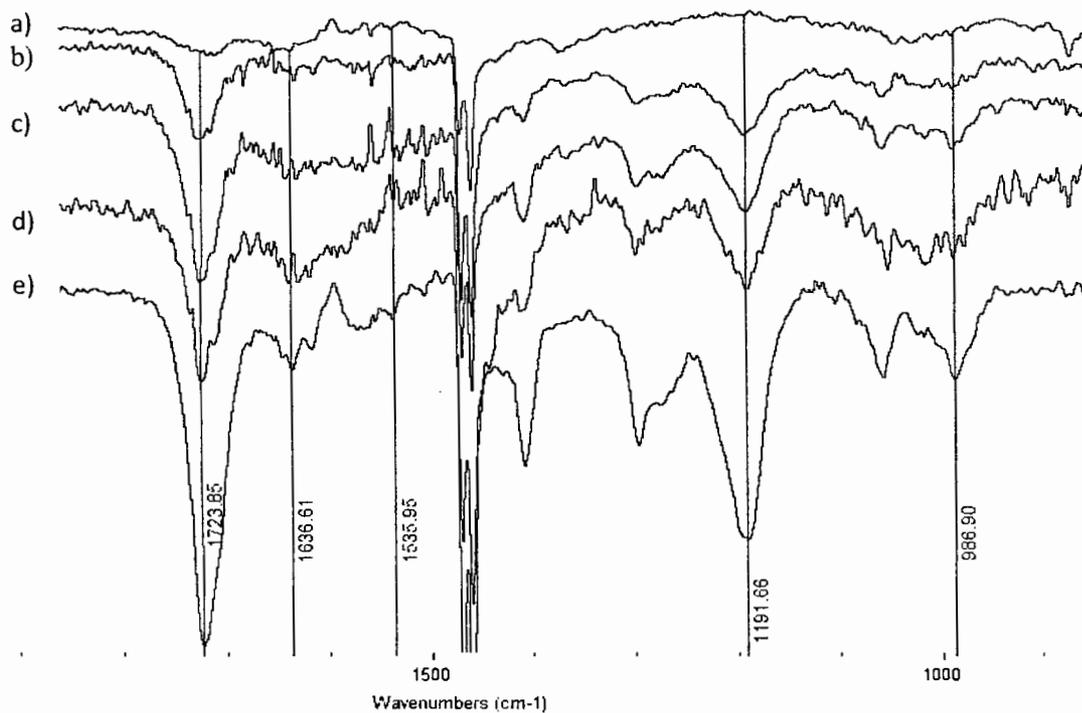


Figura 47. Espectro de infrarrojo de muestras de película de tela no tejida tratada por la técnica 1 para la incorporación de injertos de ácido acrílico.

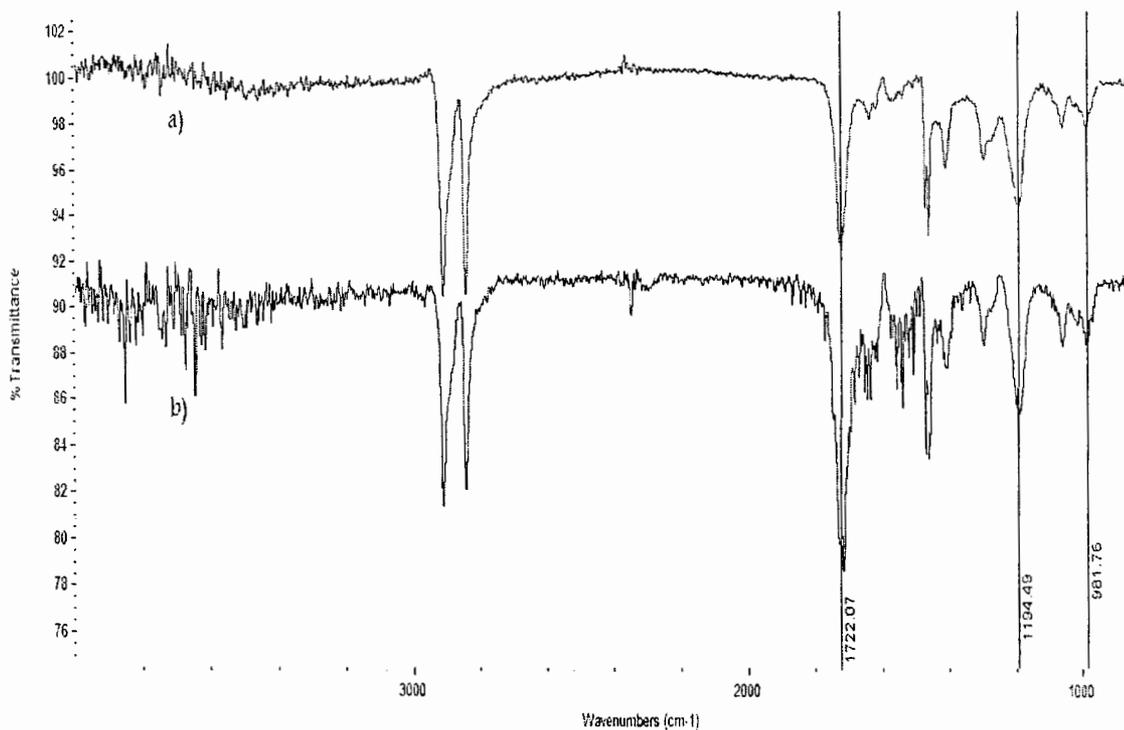


Figura 48. Espectro de infrarrojo de muestras de película de tela no tejida tratada por la técnica 1 y por el método 2 para la incorporación de injertos de ácido acrílico.

6.2.4.2. ENERGÍA SUPERFICIAL.

La Figura 49 muestra el mecanismo de reacción que sigue el tratamiento por injertos para la incorporación de ácido acrílico en la superficie de la película de tela no tejida.

El aplicar el tratamiento por descarga corona tiene como objetivo la creación de radicales en la superficie de la película de tela no tejida, al mismo tiempo, moléculas de oxígeno que se encuentran en el aire también son activadas, formando oxígeno elemental (O), moléculas de oxígeno activadas (O_2^*) y ozono (O_3); el oxígeno activado, reacciona con la superficie activada para formar una superficie oxidada estable. Cuando la solución de ácido acrílico entra en contacto con la superficie oxidada a alta temperatura por un tiempo determinado (70°C), se promueve el injerto y crecimiento de cadenas de poliácido acrílico en la superficie del sustrato tratado.

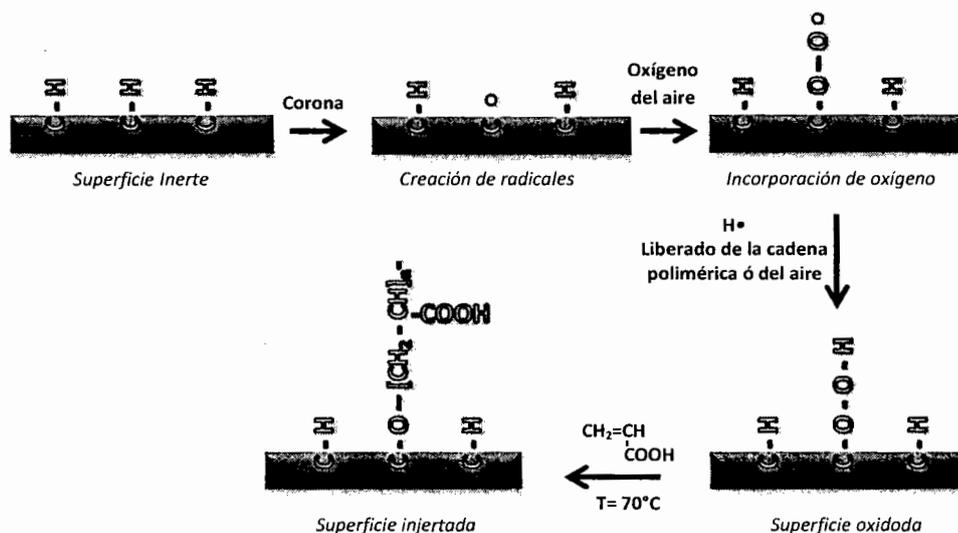


Figura 49. Mecanismo de injerto de ácido acrílico en la superficie de película de tela no tejida tratada por la técnica 1.

El poli (ácido acrílico) contiene en su estructura grupos ácido carboxílico; estos grupos se componen principalmente de oxígeno, consecuentemente son altamente polares y capaces de formar enlaces de hidrógeno, lo cual promueve la afinidad de la superficie de la película de tela no tejida al agua como se muestra en la Tabla 36, en donde se observa que al incrementar el tiempo de reacción de la superficie activada por descarga corona con una solución de ácido acrílico al 20 %p/p en agua, se promueve la disminución del ángulo de contacto, y por tanto, el incremento de la energía superficial, indicando que la concentración de funcionalidades polares en la superficie de la tela no tejida se incrementa con el tiempo de tratamiento.

Si se aplica un análisis de varianza a los datos medidos de ángulo de contacto (*Anexo 1; 5.2.6.*), se puede decir que el tratar 10, 30 o 60 minutos la película de tela no tejida por la técnica 1 es lo mismo, y que el incremento más notable se da a los 180 minutos de tratamiento.

Tabla 36. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada mediante la técnica de injertos 1.

Tiempo de tratamiento (min)	Ángulo de contacto	γ_s (Dina/cm)
10	54.625	50.38
30	52.666	51.58
60	51.333	52.39
180	35	62.09

La Tabla 37 muestra los resultados obtenidos de la incorporación de injertos de ácido acrílico utilizando la técnica 2, en este caso se varía la concentración de la solución de ácido acrílico utilizada. Al realizar un análisis de varianza (*Anexo 1; 5.2.7.*), se puede decir que la concentración de ácido acrílico en solución, no impacta considerablemente el ángulo de contacto medido, y es lo mismo utilizar una solución de concentración al 5% p/p, 10% p/p ó 20% p/p en acetona, lo cual puede deberse a la poca movilidad del sistema, ya que el solvente se evapora antes de activar la superficie del sustrato, además de que el tiempo de tratamiento por descarga corona es el mismo en todas las muestras, puede esperarse que la concentración de especies activas superficiales formadas sea similar.

Tabla 37. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada mediante la técnica de injertos 2.

Tiempo de tratamiento(min)	Ángulo de contacto	γ_s (Dina/cm)
5	56.25	49.40
10	48.8	53.95
20	47.2	54.93

Comparando las dos técnicas de tratamiento para la incorporación de injertos, es posible obtener resultados similares tratando la película de tela no tejida con una solución de ácido acrílico al 20% p/p en agua por tiempos menores a 60 minutos, que con una solución al 5%p/p en acetona por 0.25 minutos.

6.2.4.3. MICROSCOPIA.

Se analizaron las micrografías de las muestras que presentaron los valores mas altos en la modificación superficial por injertos: Tratamiento por 180 minutos por la técnica 1 (Figura 50.a) y el tratamiento a 20% p/p de ácido acrílico por la técnica 2 (Figura 50.b); éstas muestran que la

activación por tratamiento corona no afectó la estructura de las fibras que componen la película de tela no tejida, esto se debe a que las condiciones de operación son diferentes a las primeras utilizadas en este trabajo: la distancia del electrodo al sustrato es mayor (2cm) y el tiempo de aplicación de la descarga es mas corto (0.25 minutos).

Una vez que la superficie de la película de tela no tejida ha sido activada, se sigue un crecimiento de cadenas de poli (ácido acrílico), formándose un recubrimiento rugoso sobre las fibras expuestas a al tratamiento corona. Se piensa que esta estructura rugosa es causada por la dispersión de los sitios activos generados durante la activación (regiones oxidadas en la superficie de la tela no tejida de polietileno), las cuales inician la polimerización (44); al incrementarse el grado de injerto se incrementa la rugosidad (46; 48).

Esta capa delgada que recubre a las fibras superficiales de la película de tela no tejida presenta mayor afinidad con el agua, solvente principal de las tintas de impresión por inyección; después del tratamiento, en vez de que las tintas se impacten con las fibras de polietileno de alta densidad, ahora encuentran un medio mas adecuado para lograr una mejor calidad de impresión.

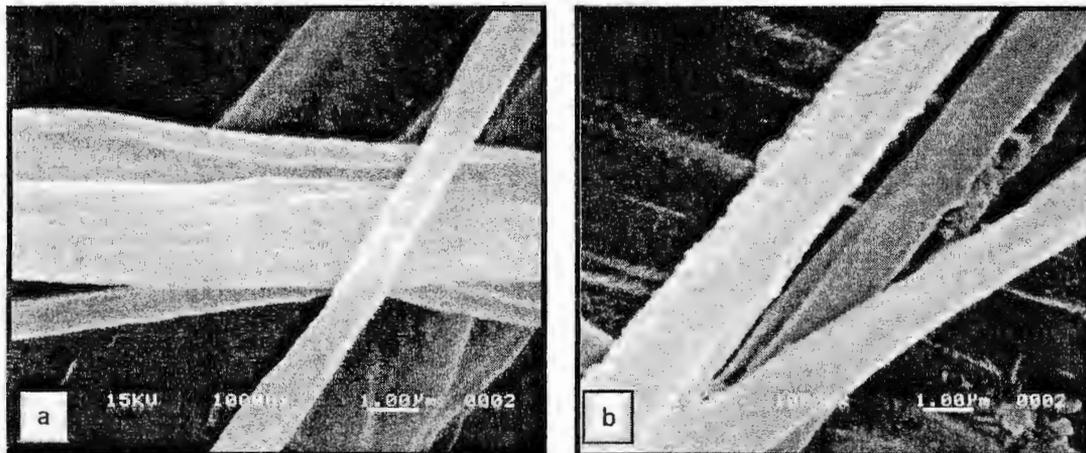


Figura 50. Micrografías de fibra de película de tela no tejida a 1000X tratada por: a) técnica 1 y b) técnica 2.

6.2.4.4. CALIDAD DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA POR INJERTOS DE ÁCIDO ACRÍLICO.

El análisis de calidad de impresión se llevó a cabo comparando el espesor de línea, y las variaciones de color de las muestras escogidas como las mejores en cada una de las técnicas utilizadas. (Se

utilizó únicamente espesor de línea debido a que la consecuencia de ganancia de punto es el incremento del área de caracter y espesor de línea).

La Tabla 38 presenta los estadísticos calculados a partir de las mediciones de espesor de línea impresa, los valores de media son mas pequeños para las muestras injertadas que para la película de tela no tejida sin tratamiento, incluso menores a los planteados como objetivo final (Tabla 20); esto se asocia con el incremento de la energía superficial y a la creación de un recubrimiento de poliácido acrílico en las fibras; estas dos características permiten una buena humectación del sustrato además de facilitar la eliminación del solvente, el secado se lleva a cabo tanto por evaporación como por absorción, sin la existencia de este recubrimiento el secado se daría solamente por evaporación de forma lenta provocando sangrado.

En lo referente a los cambios de color de las muestras tratadas, presentan una diferencia considerable con respecto al objetivo de impresión, cayendo en la categoría de inaceptable como lo demuestran los valores de ΔE^*_{ab} (Tabla 39).

Tabla 38. Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en película de tela no tejida sin tratamiento y con tratamiento por injertos.

Estadístico	Película de tela no tejida	Película de tela no tejida tratada por la técnica 1	Película de tela no tejida tratada por la técnica 2
Media	$\bar{y}_1 = 22.207$	$\bar{y}_2 = 18.07$	$\bar{y}_2 = 18.52$
Varianza muestral	$S_1^2 = 3.08075$	$S_2^2 = 0.19$	$S_2^2 = 2.69$
Desviación estándar	$S_1 = 1.755$	$S_2 = 0.435$	$S_2 = 1.64$

Tabla 39. Variaciones de color obtenidos de impresión en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad modificada por tratamiento por injertos.

	Amarillo	Azul	Verde	Rojo	Negro
ΔE^*_{ab} (Técnica 1: 180 min)	5.4	24.54	11.60	13.54	10.85
ΔE^*_{ab} (Técnica 2: 20% p/p en acetona)	9.32	20.41	10.59	13.30	13.53

Todos los colores, sin importar la técnica de modificación para la incorporación de ácido acrílico, se vuelven más blancos, verdes y amarillentos. El volverse más blancos, implica que el recubrimiento presente, no solo absorbe el solvente de la tinta, sino también los pigmentos, alejándolos de la superficie del sustrato de impresión y provocando una gama de colores limitada; la Figura 51 presenta este fenómeno; (a) si la energía superficial es muy alta y el sustrato es no absorbente del solvente de la tinta, se obtiene como resultado un esparcimiento excesivo de la tinta y una definición de imagen pobre.

Si por el contrario, la energía superficial es muy baja y el sustrato es no absorbente, no hay humectación y las tintas permanecen en la superficie, el secado es muy lento y el resultado es una impresión con sangrado (c), en el caso de que haya una energía superficial apropiada y una capacidad de absorción excesiva por parte del sustrato, se tiene como resultado buena definición pero colores opacos (b).

El objetivo de este estudio es promover la formación de una superficie de buena energía superficial (superior a 50 Dina/cm en el caso de impresión con tintas base agua) y con una capacidad de absorción moderada, que promueva la permanencia de los pigmentos en la superficie y la rápida eliminación del solvente de las tintas. Hasta este punto del estudio, se ha promovido la modificación superficial incrementando en exceso la energía superficial (mediante el tratamiento corona y plasma aire), y creando un recubrimiento hidrófilo que promueve la rápida eliminación de fase acuosa de las tintas (tratamiento por injerto y plasma de ácido acrílico), es necesario utilizar una técnica que reúna ambas propiedades, para así obtener impresiones con características adecuadas (Figura 51.d).

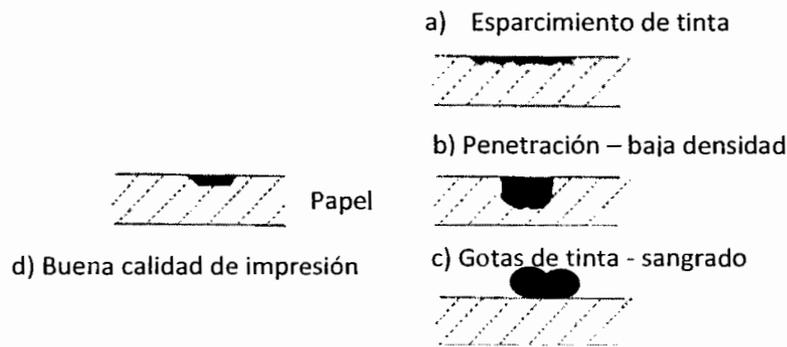


Figura 51. Interacción entre tintas de impresión y sustrato de impresión.

6.2.5. TRATAMIENTO POR APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.

A continuación se presenta la caracterización superficial y las mediciones de variables de calidad de impresión de los recubrimientos preparados que presentaron los mejores resultados, estos son los denominados: R2-A2, R2-C2, R3-A2 y R3-C2 cuya composición se presenta en la Tabla 40.

Los recubrimientos que utilizan elementos como poli (vinil alcohol) y sílice no se mencionan debido a que las propiedades que presentan son muy pobres, la gama de colores obtenida se encuentra muy por debajo de la deseada, esto se atribuye principalmente al uso de partículas de

pigmento muy finas, las cuales presentan una mayor disponibilidad de poros, lo que hace que la tinta y particularmente el colorante sea arrastrado al interior de la estructura del recubrimiento.

Tabla 40. Recubrimientos aplicados sobre película de tela no tejida.

	Polímero 1 (% p/p)	Polímero 2 (% p/p)	Solvente (% p/p)
R2-A2	10 % (PVA 10% p/p en agua)	60 % (IJ 40 R)	30%
R2-C2	10 % (PVA 10% p/p en agua)	60 % (IJ 150)	30%
R3-A2	10 % (PVP 10% p/p en agua)	60 % (IJ 40 R)	30%
R3-C2	10 % (PVP 10% p/p en agua)	60 % (IJ 150)	30%

6.2.5.1. ENERGÍA SUPERFICIAL.

Las mediciones de ángulo de contacto fueron realizadas con tres solventes: agua, etilenglicol y glicerina y los valores de energía superficiales obtenidos se encuentran entre 85 y 91 Dina /cm; éste valor es considerablemente más alto que los obtenidos en los demás tratamientos a los que se sometió la película de tela no tejida, esto se debe a la presencia de polímeros hidrófilos en las formulaciones, que además de presentar una buena humectación superficial tienden a absorber humedad.

Los polímeros hidrófilos son un grupo caracterizado por su solubilidad y afinidad al agua, estas propiedades son resultado de su composición química y estructura molecular; químicamente son convencionales en la estructura de la cadena principal ya que se componen de enlaces C-C y C-H, el alto porcentaje de hidrógeno en la cadena principal y en grupos pendientes así como la presencia de grupos laterales polares resultantes de la presencia de dobles enlaces, de grupos hidroxil, carbonil y carboxil, contribuyen a su naturaleza hidrófila. El oxígeno es altamente electronegativo ya que posee electrones libres que contribuyen a la formación de enlaces de hidrógeno con moléculas vecinas y cuando se pone en contacto con agua el número de interacciones polímero-solvente es relativamente alto resultando, en solubilidad y expansión de las cadenas de polímero. El nitrógeno, también presente en varios polímeros hidrófilos, al igual que el oxígeno, forma enlaces covalentes y posee electrones libres, lo que permite la formación de fuertes enlaces hidrógeno con moléculas vecinas (un enlace de hidrógeno surge de la atracción existente entre una carga positiva neta de átomos de hidrógeno unidos covalentemente y la carga negativa de átomos de moléculas vecinas que surge de pares de electrones no compartidos).

La poli (vinil pirrolidona) contiene nitrógeno y oxígeno, lo cual imparte polaridad y la habilidad de formar enlaces de hidrógeno; el tamaño de la estructura repetitiva a lo largo de la cadena produce volumen libre en el material, resultando en flexibilidad y solubilidad en agua. El poli (vinil alcohol)

es simétrico, debido al tamaño y acomodo de los grupos $-OH$, y exhibe una marcada cristalinidad; la estructura de los polímeros anteriores se muestra en la Figura 52.

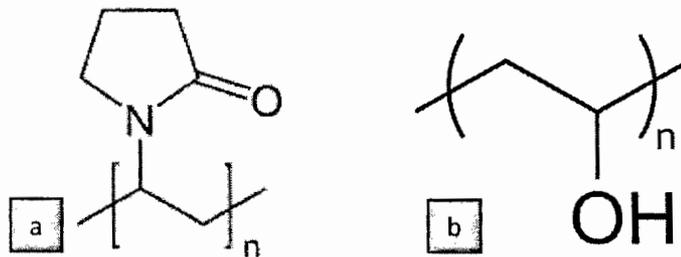


Figura 52. Estructura de: a) poli (vinil pirrolidona) y b) poli (vinil alcohol).

La presencia de grupos laterales polares contribuye a la hidrofiliya del material, pero también a la creación de una gran cantidad de volumen libre entre las moléculas vecinas de polímero debido a su tamaño y flexibilidad; estos dos factores (polaridad y volumen libre) permiten que las moléculas de agua penetren entre las cadenas de polímero promoviendo la hidratación del material. Los recubrimientos que contienen poli (vinil pirrolidona) presentan mayor energía superficial que los fabricados con poli (vinil alcohol) y al incrementar la relación PVA/PVP: PU se observa mayor energía superficial. En el caso de los recubrimientos seleccionados (Tabla 41), los calores son muy similares pero presentan valores mayores a los obtenidos en los tratamientos previos a los que fue sometida la película de tela no tejida.

Tabla 41. Energía superficial de recubrimientos usados en película de tela no tejida.

Tiempo de tratamiento (min)	γ_s (Dina/cm)
R2-A2	85.56
R2-C2	91
R3-A2	88.9
R3-C2	87.67

6.2.5.2. MICROSCOPIA.

La Figura 53 (a) presenta la película de tela no tejida recubierta con poli (vinil alcohol) y la resina de poliuretano con bajo contenido de sílice (R2-A2), en este sistema la alta calidad de impresión, lo mismo que en los otros recubrimientos con bajo contenido de sólidos, se atribuye a la absorción de solvente de la tinta por hinchamiento de la resina cuando se pone en contacto con la humedad; el proceso de secado en estos casos es mas lento que los sistemas con alto contenido de sólidos,

debido a que la resina no solo interactúa con la humedad de la tinta de la impresión, sino también con la del medio ambiente.

La Figura 53 (b) muestra la película de tela no tejida con recubrimiento de poli (vinil pirrolidona) y poliuretano rico en sólidos (R3-C2); en este caso los polímeros recubren las fibras además de adherir a la superficie partículas de carga, fijándolas y definiendo una superficie de interacción. En este caso, las partículas con su gran área superficial, ayudan a la reducción considerable del tiempo de secado, haciendo que las gotas que se impactan en la superficie casi no se deformen mejorando la calidad de impresión.

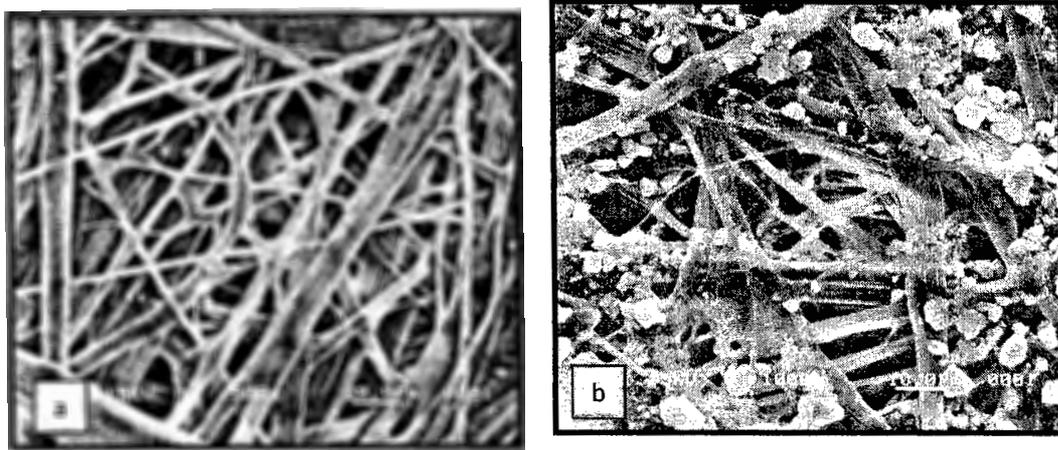


Figura 53. Estructura de película de tela no tejida recubierta con: a) formulación R2-A2 y b) formulación R3-C2.

6.2.5.3. CALIDAD DE IMPRESIÓN EN PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA MODIFICADA POR RECUBRIMIENTOS.

La Tabla 42 se resume las variables de calidad de impresión: área de punto del medio tono, circularidad y espesor de línea de las impresiones en las muestras tratadas con los recubrimientos seleccionados. Comparando éstos valores con los objetivos de impresión planteados en el primer apartado: circularidad (0.4848), área de punto (2580.72 pixel²) y espesor de línea (19.5 mm), se observa que las características del punto impreso del medio tono se acercan considerablemente a los objetivos, es decir, la medición es cercana a la circularidad de un punto impreso en papel y el área de punto es ligeramente mayor, provocando que la impresión obtenida tenga características aceptables; por ejemplo, el espesor de línea se mantiene en valores muy cercanos al objetivo (19.5 mm) y las impresiones obtenidas carecen de sangrado.

Tabla 42. Variables de calidad de impresión en película de tela no tejida modificadas por recubrimientos.

Tiempo de tratamiento (min)	Y_s (Dina/cm)	Área de punto (pixel ²)	Circularidad	Espesor de línea (mm)
R2-A2	85.56	3856.45	0.253	20.16
R2-C2	91	2967.62	0.304	18.8
R3-A2	88.9	4507.53	0.315	21.89
R3-C2	87.67	4906.56	0.416	22.5

La falta de sangrado y de deformación en las impresiones (Figura 54) se debe a que la tinta se distribuye homogéneamente en la superficie, esto también puede deberse a la estructura del recubrimiento, que puede alcanzar un espesor de 5 a 10 micrómetros sobre la superficie, unificando las fibras superficiales del sustrato de impresión. Cuando una gota de tinta impacta la superficie del recubrimiento, el polímero hidrófilo y la carga eliminan inmediatamente el solvente, no dejan tiempo a que la tinta se esparza en exceso y fijan los pigmentos en la superficie.

La Figura 55 muestra el diagrama de color $L^* a^* b^*$ de los cuatro recubrimientos descritos (1: R2-A2, 2: R2-A2, 3: R3-A2, 4: R3-C2) en donde se observa una clara separación de los colores de las formulaciones R2-A2, R3-A2 y R2-A2, R3-C2; esto es, los que contienen resina baja en carga y los segundos con alto contenido de carga; en éstos últimos los colores son mas intensos debido posiblemente a la fijación de los pigmentos en la capa mas superficial de la película tratada y a la presencia de la poli(vinil pirrolidona) que es utilizada frecuente como mordiente.

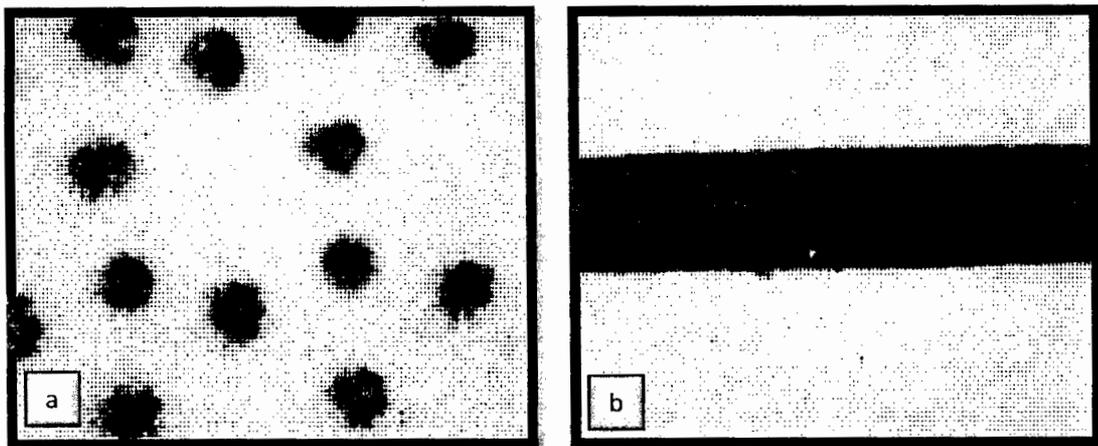


Figura 54. Impresión obtenida en película de tela no tejida con recubrimiento R2-C2: a) punto de medio tono, b) línea.

Comparando el efecto de los recubrimientos con los tratamientos estudiados se observa una mayor energía superficial, la presencia de funcionalidades superficiales hidrófilas que ayudan a la

interacción del sustrato con las tintas, la generación de una estructura porosa que disminuye considerablemente el tiempo de secado, y no afecta las propiedades macroscópicas visuales de la superficie de la película de tela no tejida; la presencia de la carga contribuye con su alta porosidad presente entre y dentro de las partículas, reteniendo los pigmentos en la superficie del sustrato, mejorando la definición de las imágenes y obteniéndose colores mas vivos comparado con los resultados obtenidos en otros tratamientos. Algunas ventajas del uso de recubrimientos sobre los métodos anteriores, son su bajo costo de materiales y equipo, facilidad de preparación y aplicación.

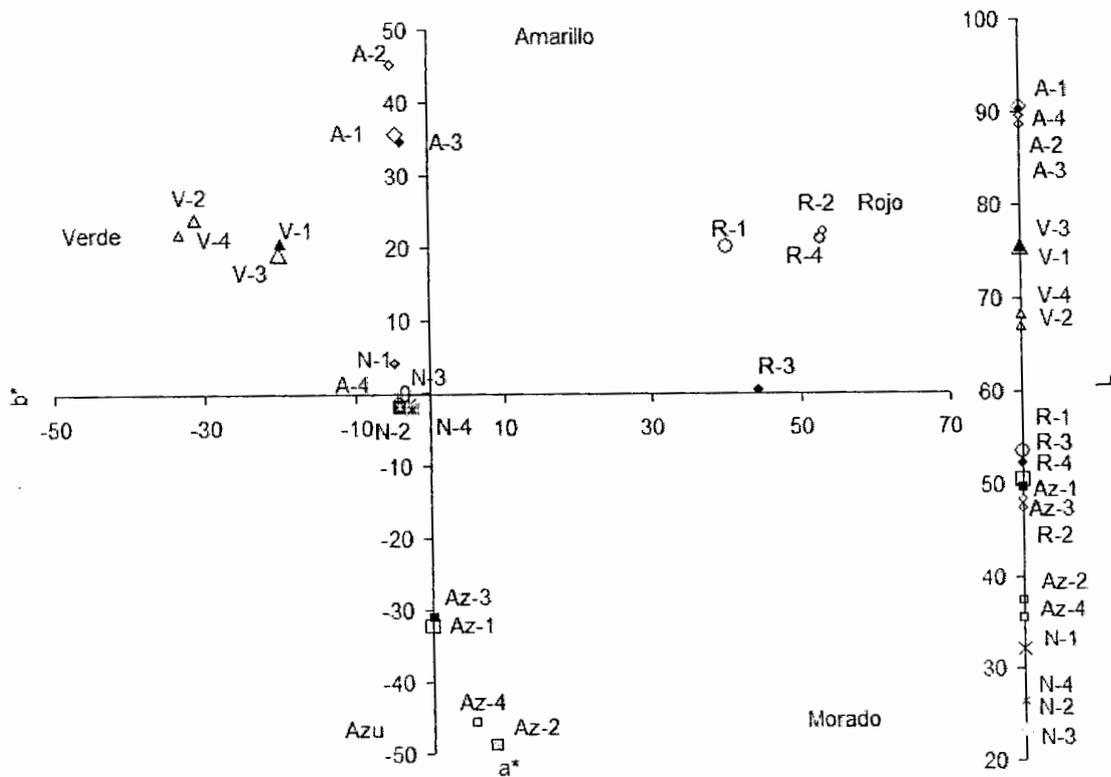


Figura 55. Diagrama de color $L^* a^* b^*$ de películas de tela no tejida modificada por recubrimientos (1: R2-A2, 2: R2-A2, 3: R3-A2, 4: R3-C2).

7. CONCLUSIONES.

1. La formación de funcionalidades polares superficiales tipo carbonilo por medio de técnicas por descarga corona, luz ultravioleta y plasma de aire promueven el incremento de la energía superficial del sustrato, pero no crean un medio de absorción del solvente de las tintas, provocando que la calidad de impresión empeore.

2. La formación de grupos *OH* en la superficie de la película de tela no tejida por métodos de injerto de ácido acrílico y plasma de ácido acrílico provoca, además de una mayor energía superficial que la obtenida por la incorporación de grupos carbonilo, la formación de una capa de poli (ácido acrílico) en la superficie de las fibras, la cual permite una eliminación rápida de solvente. Debido a la creación de esta capa formada, se obtiene que la definición de los caracteres impresos es buena, pero los colores son opacos, obteniéndose en conjunto una calidad de impresión pobre.

3. El uso de un recubrimiento que comprenda un polímero hidrófilo como poli (vinil alcohol), poli (vinil pirrolidona) o poliuretano y el uso de partículas de gran área superficial y eficiente absorción de los solventes de la tinta, los cuales permiten la retención de los pigmentos de la tinta presente en la superficie, origina que la calidad de impresión por inyección de tintas base agua en la película de tela no tejida sea similar a la planteada como objetivo, obteniéndose una buena definición de imagen y amplia gama de colores.

ANEXO 1.

Puede utilizarse una técnica de la inferencia estadística llamada *prueba de hipótesis* (o prueba de significación) para auxiliar al experimentador en la comparación de dos formulaciones o tratamientos. La prueba de hipótesis permite que la comparación de dos formulaciones se haga en términos *objetivos*.

1. CONCEPTOS ESTADÍSTICOS BÁSICOS.

A cada una de las formulaciones del experimento se le llama *corrida*, las corridas individuales difieren, por lo que existen fluctuaciones, o **ruido**, en los resultados. Es común llamar a este ruido el **error experimental** o simplemente **error**. Se trata de un **error estadístico**, lo cual significa que se origina por la variación que no está bajo control y que generalmente es inevitable. La presencia del error o ruido implica que la variable de respuesta, es una **variable aleatoria**. Una variable aleatoria puede ser **discreta** o **continua**. Si el conjunto de todos los valores posibles de la variable aleatoria es finito o contablemente infinito, entonces la variable aleatoria es discreta, mientras que si el conjunto de todos los valores posibles de la variable aleatoria es un intervalo entonces la variable aleatoria es continua.

2. DISTRIBUCIONES DE PROBABILIDAD.

La estructura de la probabilidad de una variable aleatoria, por ejemplo y , se describe mediante su **distribución de probabilidad**. Cuando y es discreta, es común hacer referencia a su distribución de probabilidad, por ejemplo $p(y)$, como la función de probabilidad de y . Cuando y es continua, es común hacer referencia a su distribución de probabilidad, por ejemplo $f(y)$ es la función de densidad de probabilidad de y .

3. MUESTREO Y DISTRIBUCIONES DE MUESTREO.

El objetivo de la inferencia estadística es sacar conclusiones acerca de una población utilizando una muestra de la misma. La mayoría de los métodos suponen que se usan muestras aleatorias. Un **estadístico** se define como cualquier función de las observaciones de una muestra que no contiene parámetros desconocidos. Por ejemplo, suponga que $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$, representa la muestra. Entonces la **media muestral**:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

y la **varianza muestral**:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y - \bar{y})^2}{n - 1}$$

Son estadísticos. Estas cantidades son medidas de la tendencia central y la dispersión de la muestra, respectivamente, en ocasiones se usa $S = \sqrt{S^2}$, llamada **desviación estándar muestral**, como medida de dispersión y se expresa en las mismas unidades que la variable de interés y .

4. PRUEBA DE HIPOTESIS.

El interés se centra en comparar dos formulaciones diferentes, en general estas formulaciones pueden considerarse como dos **niveles del factor** “formulaciones”. Sea que $y_{11}, y_{12}, \dots, y_{1n_1}$ represente las n_1 observaciones del primer nivel del factor y que $y_{21}, y_{22}, \dots, y_{2n_2}$ represente las n_2 observaciones del segundo nivel del factor.

4.1. MODELO DE DATOS.

Con frecuencia los resultados de un experimento se describen con un modelo. Un modelo estadístico simple que describe los datos de dos niveles de factor es:

$$y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \left\{ \begin{array}{l} i = 1, 2 \\ j = 1, 2, \dots, n \end{array} \right\}$$

Donde y_{ij} es la observación j -ésima del nivel i del factor, μ_i es la media que la representa para el nivel i -ésimo del factor y ε_{ij} es una variable aleatoria normal asociada con la observación ij -ésima llamado **error aleatorio** del modelo.

4.2. HIPÓTESIS ESTADÍSTICAS.

Una **hipótesis estadística** es un enunciado o afirmación ya sea acerca de los parámetros de una distribución de probabilidad o de los parámetros de un modelo. La hipótesis refleja una **conjetura** acerca de la situación del problema. Por ejemplo, puede pensarse que las medias de los niveles del factor son iguales; esto puede enunciarse formalmente como:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 = \mu_1 \neq \mu_2$$

Donde μ_1 es la media del nivel 1 y μ_2 es la media del nivel dos; al primer enunciado se le llama **hipótesis nula** y al segundo **hipótesis alternativa**. A la hipótesis alternativa en este caso se le llama **hipótesis alternativa de dos colas** por que sería verdadera si $\mu_1 < \mu_2$ o si $\mu_1 > \mu_2$.

Para probar una hipótesis se proyecta un procedimiento para tomar la muestra aleatoria, calcular un **estadístico de prueba** apropiado para después rechazar o no estar en posición de rechazar la hipótesis nula H_0 . Parte de este procedimiento consiste en especificar el conjunto de valores del estadístico de prueba que llevan al rechazo de H_0 . A este conjunto de valores se le llama **región crítica** o **región de rechazo** de la prueba. Pueden encontrarse dos tipos de errores cuando se prueba la hipótesis. Si la hipótesis nula se rechaza cuando es verdadera ha ocurrido un error del tipo I. Si la hipótesis nula no se rechaza cuando es falsa se ha cometido un error del tipo II. Las probabilidades de estos dos errores se expresan con símbolos especiales:

$$\alpha = P(\text{Error tipo I}) = P(\text{rechazar } H_0 | H_0 \text{ es verdadera})$$

$$\beta = P(\text{Error tipo II}) = P(\text{dejar de rechazar } H_0 | H_0 \text{ es falsa})$$

En ocasiones es más conveniente trabajar con la **potencia** de la prueba:

$$\text{Potencia} = 1 - \beta = P(\text{rechazar } H_0 | H_0 \text{ es falsa})$$

El procedimiento general en la prueba de hipótesis es especificar un valor de la probabilidad de α del error tipo, llamada con frecuencia el **nivel de significación** de la prueba, y después diseñar el procedimiento de prueba de tal modo que la probabilidad β del error tipo II tenga un valor convenientemente pequeño.

4.3. PRUEBA t DE DOS MUESTRAS.

Considerando que las varianzas son iguales, el estadístico de prueba que deberá usarse para comparar las medias de los tratamientos en el diseño completamente aleatorizado es:

$$t_o = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Donde y_1 y y_2 son las medias muestrales y n_1 y n_2 son los tamaños de las muestras, S_p^2 es una estimación de la varianza común $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$ calculada a partir de:

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Y las S son las varianzas muestrales individuales. Para determinar su valor deberá rechazarse H_0 , se comparará t_o con la distribución t con n_1+n_2-2 grados de libertad. Si $|t_o| > t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$, donde $t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$ es el punto porcentual $\alpha/2$ superior de la distribución t con n_1+n_2-2 grados de libertad, entonces se *rechazaría H_0* y se concluiría que las medias de las dos formulaciones difieren (reportado en tablas). Este procedimiento se llama generalmente **prueba t de dos muestras**.

4.3.1. ÁREA DE PUNTO, COMPARACIÓN ENTRE PAPEL Y PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA.

Para ilustrar este procedimiento se toma como ejemplo la comparación entre los puntos impresos sobre papel de oficina y la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad; en la siguiente Tabla se observan los valores de los estadísticos calculados para cada caso:

Papel	Película de tela no tejida
$\bar{y}_1 = 2345.52$	$\bar{y}_2 = 6180.8$
$S_1^2 = 890.1366$	$S_2^2 = 2093.3582$
$S_1 = 792343.26$	$S_2 = 4382148.83$
$n_1 = 25$	$n_2 = 25$

Ya que las desviaciones estándar no son similares, entonces es necesario hacer unas ligeras modificaciones a la prueba t , en este caso el estadístico de prueba es:

$$t_o = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} = \frac{-3835.28}{10.92} = -340.29$$

En este caso, hay $v = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{S_1^2}{n_1-1} + \frac{S_2^2}{n_2-1}} = 32$ grados de libertad, se obtiene que:

$$t_o = -340.29 < -t_{0.025, 32} = -2.0$$

Por lo tanto la hipótesis H_0 de igualdad de medias se rechaza y se concluye que las áreas de punto del medio tono impreso son considerablemente diferentes, y que el tipo de sustrato sí influye en el comportamiento de las tintas de impresión.

4.3.2. CIRCULARIDAD, COMPARACIÓN ENTRE PAPEL Y PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA.

Papel	Película de tela no tejida
$\bar{y}_1 = 0.43802$	$\bar{y}_2 = 0.1266$
$S_1^2 = 0.0255$	$S_2^2 = 0.0053$
$S_1 = 0.1598$	$S_2 = 0.073$
$n_1 = 25$	$n_2 = 25$

En este caso se desea rechazar H_0 únicamente si una de las medias es mayor que la otra; por lo tanto se especificará una **hipótesis alternativa de una cola** $H_1: \mu_1 > \mu_2$ y H_0 solo se rechazará si $t_o > t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$. Si se desea rechazar H_0 sólo si μ_1 es menor que μ_2 , entonces la hipótesis alternativa es $H_1: \mu_1 < \mu_2$, y H_0 se rechazaría si $t_o < -t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$. (El valor $t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$ se obtiene de tablas).

En este caso, se plantean dos hipótesis, H_0 de igualdad de medias y $H_1: \mu_1 > \mu_2$.

$$t_o = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} = 8.871$$

Conociendo que hay $v = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1-1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2-1}} = 42$ grados de libertad, se obtiene que:

$$t_o = 8.871 > t_{0.025, 42} = 2.021$$

Se rechaza la hipótesis de igualdad de medias y se puede decir que los valores de circularidad de las muestras de papel son más altos que los valores presentes en la película de tela no tejida.

4.3.3. CALIDAD DE LÍNEA, COMPARACIÓN ENTRE PAPEL Y PELÍCULA DE TELA NO TEJIDA.

Papel	Película de tela no tejida
$\bar{y}_1 = 17.55$	$\bar{y}_2 = 22.207$
$S_1^2 = 0.223$	$S_2^2 = 3.08075$
$S_1 = 0.4722$	$S_2 = 1.755$
$n_1 = 100$	$n_2 = 100$

Se desea rechazar H_0 sólo si $\mu_1 < \mu_2$, por lo que la hipótesis alternativa es $H_1: \mu_1 < \mu_2$ y H_0 se rechaza si $t_0 < -t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$

$$t_0 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} = -31.21$$

Conociendo que hay $\nu = \frac{(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2})^2}{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} = 113$ grados de libertad, se obtiene que:

$$t_0 = -31.21 < t_{0.025, 113} = -2.0$$

Se rechaza la hipótesis (H_0) de igualdad de medias y se puede decir por lo tanto que los valores de espesor de línea impresa en la tela no tejida son mayores que los de las muestras de papel.

5. ANALISIS DE VARIANZA.

Suponga que se tienen a **tratamientos o niveles** diferentes de **un solo factor** que quieren compararse. La respuesta observada de cada uno de los a tratamientos es una variable aleatoria. Los datos aparecen en una tabla como sigue:

Tratamiento (nivel)	Observaciones	Totales	Promedios
1	$Y_{11} \ Y_{12} \ \dots$	$Y_{1n} \ Y_{1.}$	$\bar{y}_{1.}$
2	$Y_{21} \ Y_{22} \ \dots$	$Y_{2n} \ Y_{2.}$	$\bar{y}_{2.}$
\dots	$\dots \ \dots \ \dots$	$\dots \ \dots$	\dots
n	$Y_{a1} \ Y_{a2} \ \dots$	$Y_{an} \ \bar{y}_{a.}$	$\bar{y}_{a.}$
		$y_{..}$	$\bar{y}_{..}$

Una entrada de la tabla, por ejemplo (y_{ij}) representa la observación j -ésima tomada bajo el nivel del factor o tratamiento i . Habrá en general, n observaciones bajo el tratamiento i -ésimo.

Las observaciones de un experimento como el anterior son descritas con un modelo:

$$y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

Donde la y_{ij} es la observación ij -ésima, μ_i es la media del nivel del factor o tratamiento i -ésimo y ε_{ij} es un componente del **error aleatorio** que incorpora todas las demás fuentes de variabilidad del experimento, incluyendo las mediciones, la variabilidad que surge de factores no controlados, las diferencias entre las unidades experimentales a las que se aplican los tratamientos y el ruido de fondo general en el proceso (ya sea la variabilidad con el tiempo, los efectos de las variables ambientales, etc.). Es conveniente considerar que los errores tienen una media cero.

El modelo anterior, es llamado **modelo de medias**. Una forma alternativa de escribir un modelo de datos es definiendo: $\mu_i = \mu + \tau_i$. de tal modo que el modelo se convierte en:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

En esta forma de modelo, μ es un parámetro común a todos los tratamientos que se llama la **media global** y τ_i es un parámetro único del tratamiento i -ésimo al que se le llama **efecto del tratamiento i -ésimo**, esta última ecuación se denomina **modelo de efectos**.

Tanto el modelo de medias como el modelo de efectos son **modelos estadísticos lineales**, es decir, la variable de respuesta y_{ij} es una función lineal de los parámetros del modelo. Aún cuando ambas formas del modelo son útiles, el modelo de los efectos se encuentra con mayor frecuencia en la literatura del diseño experimental.

El modelo estadístico anterior describe dos situaciones diferentes con respecto a los efectos de los tratamientos. Primera, los a tratamientos pudieron ser elegidos expresamente por el experimentador. En esta situación requieren probarse las hipótesis acerca de las medias de los tratamientos, y las conclusiones se aplicarán únicamente a los niveles del factor considerados en el análisis. Las conclusiones no pueden extenderse a tratamientos similares que no fueron considerados explícitamente.

5.1 ANALISIS DEL MODELO CON EFECTOS FIJOS.

A continuación se desarrolla el análisis de varianza de un solo factor para el modelo con efectos fijos. Los valores que se calculan son:

Total de observaciones del tratamiento i : $y_{i.} = \sum_{j=1}^n y_{ij}$, $\bar{y}_{i.}/n$ $i = 1, 2, \dots, n$

El gran total de todas las observaciones: $y_{..} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij}$, $\bar{y}_{..} = y_{..}/N$

Donde $N=an$ es el número total de observaciones. Se nota que el subíndice “punto” implica la operación suma sobre el subíndice que reemplaza.

El interés se encuentra en probar la igualdad de las a medias de los tratamientos; es decir $E(y_{ij}) = \mu + \tau_i$, $i=1, 2, \dots, a$. Las hipótesis apropiadas son:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a$$

$$H_1 = \mu_i \neq \mu_j \text{ para al menos un par } (i, j)$$

En el modelo de los efectos, la media del tratamiento i -ésimo se descompone en dos componentes tales $\mu_i = \mu + \tau_i$. Por lo general μ se considera como una media global de tal modo que:

$\frac{\sum_{i=1}^a \mu_i}{a} = \mu$; esta definición implica que $\sum_{i=1}^a \tau_i = 0$. Es decir, los efectos del tratamiento o factor pueden considerarse como desviaciones de la media global.

El nombre **análisis de varianza** se deriva de la partición de la variabilidad total en sus partes componentes. La suma de cuadrados total corregida

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2$$

Se usa como una medida de variabilidad global de los datos. Intuitivamente, esto es razonable, por que si este valor tuviera que dividirse por el número apropiado de grados de libertad, se obtendrá la **varianza muestral**. La varianza muestral, es una medida estándar de variabilidad. La suma de cuadrados total corregida también puede escribirse de la forma:

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 = \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2$$

Esta ecuación establece que puede hacerse la partición de la variabilidad total de los datos, medida por la suma de cuadrados total corregida, en una suma de cuadrados de las diferencias **entre** los promedios de los tratamientos, y el gran promedio, más una suma de cuadrados de las diferencias obtenidas **dentro** de los tratamientos y el promedio de los tratamientos. Entonces, la diferencia de los tratamientos observados y el gran promedio es una medida de las diferencias entre las medias de los tratamientos, mientras que las diferencias de las observaciones dentro de un tratamiento y el promedio del tratamiento pueden deberse únicamente al error aleatorio. Por lo tanto, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$SS_T = SS_{Tratamientos} + SS_E$$

Donde $SS_{Tratamientos}$ se le llama la suma de cuadrados debida a los tratamientos (es decir, entre los tratamientos), y a SS_E se le llama la suma de cuadrados debida al error (es decir, dentro de los tratamientos). Hay $an=N$ observaciones en total; por lo tanto SS_T tiene $N-1$ grados de libertad. Hay a niveles del factor (y medias de tratamientos), de donde $SS_{Tratamientos}$ tiene $a-1$ grados de libertad. Por último, dentro de cualquier tratamiento hay n réplicas que proporcionan $n-1$ grados de libertad con los cuales estimar el error experimental. Puesto que hay a tratamientos, se tienen $a(n-1)=an-a=N-a$ grados de libertad para el error.

A las cantidades

$$MS_{Tratamientos} = \frac{SS_{Tratamientos}}{a - 1}$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{N - a}$$

Se les llama **cuadrados medios**.

5.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

Se investiga ahora como puede llevarse a cabo una prueba formal de la hipótesis de que no hay diferencias en las medias de los tratamientos. Puesto que se ha supuesto que los errores ε_{ij} siguen una distribución normal e independiente con media cero y varianza σ^2 , las observaciones y_{ij} tienen

una distribución normal e independiente con media $\mu + \tau_i$ y varianza σ^2 . Por lo tanto, SS_T es una suma de cuadrados de variables aleatorias con una distribución normal; por consiguiente puede demostrarse que SS_T / σ^2 tiene $N-1$ grados de libertad. Además puede demostrarse que SS_E / σ^2 es una variable con $N-a$ grados de libertad y que $SS_{Tratamientos} / \sigma^2$ es una variable con $a-1$ grados de libertad si la hipótesis nula $H_0: \tau_i = 0$ es verdadera.

Puesto que los grados de libertad de $SS_{Tratamientos}$ y SS_E suman $N-1$, y si la hipótesis nula de que no hay diferencias en las medias de los tratamientos es verdadera, el cociente:

$$F_0 = \frac{\frac{SS_{Tratamientos}}{a-1}}{\frac{SS_E}{N-a}} = \frac{MS_{Tratamientos}}{MS_E}$$

Se distribuye como F con $a-1$ y $N-a$ grados de libertad. La ecuación anterior es el estadístico de prueba para la hipótesis de que no hay diferencias en las medias de los tratamientos.

Si la hipótesis nula deberá rechazarse y concluirse que hay diferencias en las medias de los tratamientos si:

$$F_0 > F_{\alpha, a-1, N-a}$$

Es posible obtener fórmulas para calcular las sumas de cuadrados reescribiendo y simplificando las definiciones de $SS_{Tratamientos}$ y SS_T en la ecuación, la siguiente tabla es la tabla de análisis de varianza para el modelo con un solo factor y efectos fijos:

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Fo
Entre los Tratamientos	$SS_{Tratamientos} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y}_..)^2$	a-1	$MS_{Tratamientos}$	$F_0 = \frac{MS_{Tratamientos}}{MS_E}$
Error (dentro de los tratamientos)	$SS_E = SS_T - SS_{Tratamientos}$	N-a	MS_E	
Total	$SS_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{y}_..)^2$	N-1		

5.2.1. TRATAMIENTO CORONA.

Aplicando el procedimiento anterior al estudio realizado para observar los cambios provocados en el ángulo de contacto al someter la película de tela no tejida a diferentes tiempos de tratamiento corona, es de interés determinar si el tiempo de tratamiento afecta apreciablemente el valor de ángulo de contacto llevando a cabo un experimento completamente aleatorizado. A continuación se presenta la tabla de datos obtenida:

Tiempo de tratamiento (min)	1	2	3	4	5	$y_{i.}$	$\bar{y}_{i.}$
0.083	82	82	75	70	75	384	76.8
0.16	70	84	73	74	77	378	75.6
0.5	47	48	53	55	53	256	51.2
1	40	40	49	50	33	212	42.4
5	29	25	22	34	20	130	26
						1360	54.4
						$y_{..}$	$\bar{y}_{..}$

Se usará el análisis de varianza para probar $H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5$ contra la hipótesis alternativa H_1 : algunas medias son diferentes. Las sumas de cuadrados requeridas se calculan como sigue:

$$SS_T = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{N} = 84140 - \frac{1849600}{25} = 84148 - 73984 = 10156$$

$$SS_{Tratamientos} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^5 y_{i.}^2 - \frac{y_{..}^2}{N} = \frac{1}{5} (417720) - 73984 = 83544 - 73984 = 9560$$

$$SS_E = SS_T - SS_{Tratamientos} = 10156 - 9560 = 956$$

En la siguiente tabla se resume el análisis de varianza:

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Tiempo de tratamiento corona	9560	4	2390	80.2013
Error	956	20	29.8	
Total	10156	24		

De tablas se obtiene que $F_{0.05,4,20} = 2.87$; como $F_o = 80.2013 > 2.87$, se rechaza la hipótesis de igualdad de medias, y se concluye que las medias de los tratamientos difieren entre si. El tiempo de tratamiento corona afecta significativamente el ángulo de contacto medido sobre la superficie de tela no tejida. Para evaluar, en el ejemplo anterior cuales medias difieren mas, se utiliza el **método de contrastes**. Puesto que se rechazó la hipótesis nula, se sabe que algunos tiempos de tratamiento producen efecto sobre el ángulo de contacto medido, pero ¿Cuáles son los que causan en realidad esta diferencia?; en general, un contraste es una combinación lineal de parámetros de la forma:

$$\phi = \sum_{i=1}^a c_i \mu_i$$

Donde los contrastes c_1, c_2, \dots, c_a suman cero; las hipótesis pueden plantearse de la siguiente forma:

$$H_o = \sum_{i=1}^a c_i \mu_i = 0$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^a c_i \mu_i \neq 0$$

El interés se encuentra en comparar todos los pares de a medias de tratamientos y las hipótesis nulas que quieren comprobarse son $H_o: \mu_i = \mu_j$ para toda $i \neq j$. En el caso de que el diseño sea balanceado, es decir que cada tratamiento tenga un número igual de observaciones: $n_1 = n_2 = \dots = n_a$, se utiliza el procedimiento de **diferencia mínima significativa**, el cual utiliza la siguiente ecuación:

$$LSD = t_{\frac{\alpha}{2}, N-a} \sqrt{\frac{2MS_E}{n}}$$

Para usar el procedimiento LSD Fisher, simplemente se compara la diferencia observada entre cada par de promedios con la LSD correspondiente, si $|\bar{y}_i - \bar{y}_j| > LSD$, se concluye que las medias poblacionales difieren. En el caso del tratamiento corona, el valor de LSD calculado es: $LSD = 2.086 \sqrt{\frac{2 \cdot 29.8}{5}} = 7.2010$. Por lo tanto, cualquier par de medias que difiera del valor absoluto de 7.2010 implicará que el par correspondiente de medias poblacionales es significativamente diferente. A continuación se presentan las diferencias de las medias:

$\bar{y}_1 - \bar{y}_2 = 1.2$	$\bar{y}_2 - \bar{y}_4 = 33.2 *$
$\bar{y}_1 - \bar{y}_3 = 25.6 *$	$\bar{y}_2 - \bar{y}_5 = 49.6 *$
$\bar{y}_1 - \bar{y}_4 = 34.4 *$	$\bar{y}_3 - \bar{y}_4 = 8.8 *$
$\bar{y}_1 - \bar{y}_5 = 50.8 *$	$\bar{y}_3 - \bar{y}_5 = 25.2 *$
$\bar{y}_2 - \bar{y}_3 = 24.4 *$	$\bar{y}_4 - \bar{y}_5 = 16.4 *$

Se puede decir de éstos resultados que:

- Es lo mismo tratar la película de tela no tejida por 0.083 ó 0.16 minutos (5 o 10 segundos).
- El mayor efecto de tiempo de tratamiento se da a los 0.5 minutos de tratamiento.
- Después de los 0.5 minutos de tratamiento la disminución del ángulo de contacto se da en menor proporción.

5.2.2. TRATAMIENTO PLASMA ÁCIDO ACRÍLICO 20W.

Se obtiene el cuadro de análisis de varianza siguiente:

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Tiempo de tratamiento corona	354.09	3	118.03125	-15.099
Error	-218.875	28	-7.816	
Total	135.21	31		

De tablas se obtiene que $F_{0.05,3,28} = 2.95$; como $F_o = -15.099 < 2.95$, se acepta la hipótesis de igualdad de medias, y se concluye que las medias de los tratamientos no difieren entre si.

5.2.3. TRATAMIENTO PLASMA ÁCIDO ACRÍLICO 40W.

Se obtiene el cuadro de análisis de varianza siguiente:

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Tiempo de tratamiento corona	332.11	2	166.05	10.63
Error	234.16	15	15.61	
Total	566.27	17		

De tablas se obtiene que $F_{0.05,2,15} = 3.68$; como $F_o = 10.63 > 3.68$, se rechaza la hipótesis de igualdad de medias, y se concluye que las medias de los tratamientos difieren entre sí. A continuación se realiza la prueba de contrastes, cuyo valor $LSD = 4.86$:

$$\bar{y}_1 - \bar{y}_2 = 7.833 \quad * \quad \bar{y}_2 - \bar{y}_3 = 2.166$$

$$\bar{y}_1 - \bar{y}_3 = 10 \quad *$$

De estos resultados se puede decir que:

- No hay diferencia en tratar la película por 30 o 60 minutos
- La diferencia más significativa es de 5 a 30 minutos.

5.2.4. TRATAMIENTO PLASMA AIRE 20W.

Se obtiene el cuadro de análisis de varianza siguiente:

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Tiempo de tratamiento corona	1462.031	3	487.343	7.09
Error	1442.208	20	68.67	
Total	2904.239	23		

De tablas se obtiene que $F_{0.05, 3, 20} = 3.10$; como $F_o = 7.09 > 3.10$, se rechaza la hipótesis de igualdad de medias, y se concluye que las medias de los tratamientos difieren entre si. A continuación se realiza la prueba de contrastes, cuyo valor $LSD = 12.18$:

$$\bar{y}_1 - \bar{y}_2 = 1 \quad \bar{y}_2 - \bar{y}_3 = 25 \quad *$$

$$\bar{y}_1 - \bar{y}_3 = 26 \quad * \quad \bar{y}_2 - \bar{y}_4 = 25.5 \quad *$$

$$\bar{y}_1 - \bar{y}_4 = 26.5 \quad * \quad \bar{y}_3 - \bar{y}_4 = 0.5$$

De la tabla anterior se puede decir que:

- El tratamiento plasma de aire a 20W obtiene los mismos resultados a 1 y 5 minutos de tratamiento.
- Considerable disminución del ángulo de contacto se obtiene al tratar 30 minutos el material
- Es lo mismo tratar al material 30 que 60 minutos.

5.2.5. TRATAMIENTO PLASMA AIRE 96W.

Se obtiene el cuadro de análisis de varianza siguiente:

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Tiempo de tratamiento corona	5241.33	2	2620.66	299.09
Error	184	21	8.7619	
Total	5425.33	23		

De tablas se obtiene que $F_{0.05,2,21} = 3.47$; como $F_o = 299.09 > 3.10$, se rechaza la hipótesis de igualdad de medias, y se concluye que las medias de los tratamientos difieren entre sí. A continuación se realiza la prueba de contrastes, cuyo valor $LSD = 3.07$.

$$\begin{array}{l} \bar{y}_1 - \bar{y}_2 = 25.5 * \quad \bar{y}_2 - \bar{y}_3 = 9.5 * \\ \bar{y}_1 - \bar{y}_3 = 35 * \end{array}$$

De estos resultados se puede decir que:

- El mayor efecto de tiempo de tratamiento es a los 5 minutos de tratamiento.
- El menor efecto de disminución de ángulo de contacto es menos significativo a los 10 min respecto a 5 min que el de 5 min a 1 min.

5.2.6. TRATAMIENTO POR INJERTOS TECNICA 1.

Se obtiene el cuadro de análisis de varianza siguiente:

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Tiempo de tratamiento corona	1968.625	3	656.2083	19.055
Error	964.25	28	34.4375	
Total	2932.875	31		

De tablas se obtiene que $F_{0.05, 4, 32} = 2.95$; como $F_o = 19.055 > 2.87$, se rechaza la hipótesis de igualdad de medias, y se concluye que las medias de los tratamientos difieren entre sí. El tiempo de tratamiento de injerto a alta temperatura afecta significativamente el ángulo de contacto medido sobre la superficie de tela no tejida. Aplicando la prueba de contrastes, cualquier par de medias que difiera del valor absoluto de 6.009 es significativamente diferente, las diferencias obtenidas fueron:

$$\begin{array}{l} \bar{y}_1 - \bar{y}_2 = 1.959 \quad \bar{y}_2 - \bar{y}_3 = 1.333 \\ \bar{y}_1 - \bar{y}_3 = 3.292 \quad \bar{y}_2 - \bar{y}_4 = 17.666 * \\ \bar{y}_1 - \bar{y}_4 = 19.625 * \quad \bar{y}_3 - \bar{y}_4 = 47.33 * \end{array}$$

Entonces se puede decir que:

- Tratar el material por 10, 30 o 60 minutos no produce una diferencia significativa de ángulo de contacto.
- La diferencia mas apreciable de ángulo de contacto se da a los 180 minutos de tratamiento.

5.2.7. TRATAMIENTO POR INJERTOS TECNICA 2.

Se obtiene el cuadro de análisis de varianza siguiente:

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo
Tiempo de tratamiento corona	54393.12	2	18131.04	-11.706
Error	-48788.79	21	-2323.27	
Total	5604.33	23		

De tablas se obtiene que $F_{0.05, 2, 21} = 3.47$; como $F_o = -11.706 < 3.47$, se acepta la hipótesis de igualdad de medias, y se concluye que las medias de los tratamientos no difieren entre sí. La concentración de ácido acrílico en solución, utilizando la técnica 2, no modifica el ángulo de contacto medido.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.* a) Colocación de fibras de una tela no tejida, b) Colocación de fibras en una tela tejida
- Figura 2.* Métodos de manufactura de películas de tela no tejida.
- Figura 3.* Proceso de fabricación de películas de tela no tejida por medio de "Air laid".
- Figura 4.* Proceso de fabricación de películas de tela no tejida por medio de "Dry laid".
- Figura 5.* Proceso de fabricación de películas de tela no tejida por medio de "Spunbonded".
- Figura 6.* Proceso de fabricación de películas de tela no tejida por medio de "Electrospinning".
- Figura 7.* Diagrama de sistema continuo de inyección de tintas.
- Figura 8.* Diagrama de sistema de inyección de tintas: a) Térmico, b) Piezoeléctrico.
- Figura 9.* Componentes de tintas de impresión.
- Figura 10.* Interacciones sólido líquido.
- Figura 11.* Diagrama esquemático del arreglo de un tratamiento corona.
- Figura 12.* Energía superficial contra nivel de tratamiento.
- Figura 13.* Factores que impactan el desarrollo de formulaciones de recubrimientos.
- Figura 14.* Mecanismo de incorporación de injertos a una superficie polimérica mediante la activación por irradiación.
- Figura 15.* Algoritmo para la evaluación de variables de calidad de impresión.
- Figura 16.* Proceso de medio tono, el tono continuo (a) es transformado a medio tono (b).
- Figura 17.* Patrón de medio tono modulado por amplitud (AM).
- Figura 18.* Imagen impresa por: a) medio tono AM y b) medio tono FM.
- Figura 19.* a) Ganancia de punto óptica; b) Ganancia de punto física.
- Figura 20.* FTIR-ATR de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad.
- Figura 21.* Regresión lineal de la ecuación de Fowkes de la película de tela no tejida.
- Figura 22.* Micrografía de un campo de película de tela no tejida (1000X).
- Figura 23.* Punto en a) Impresión en papel de oficina; b) Impresión en película de tela no tejida.
- Figura 24.* Distribución de tamaño de punto en a) Impresión en papel de oficina; b) Impresión en película de tela no tejida.
- Figura 25.* Distribución de circularidad de punto en papel de oficina y película de tela no tejida.
- Figura 26.* Línea en a) Impresión en papel de oficina; b) Impresión en película de tela no tejida.
- Figura 27.* Caracter en a) Impresión en papel de oficina; b) Impresión en película de tela no tejida.
- Figura 28.* Diagrama $L^* a^* b^*$ del blanco de impresión en papel (1) y en película de tela no tejida (2); los colores A: amarillo, Az: azul, R: rojo, v: verde, N: negro.

Figura 29. Espectros de infrarrojo de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con luz ultravioleta.

Figura 30. Punto impreso en película de tela no tejida tratada en luz ultravioleta por 15 minutos

Figura 31. Distribución de área de punto impreso en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con luz ultravioleta por 15 minutos.

Figura 32. Distribución de circularidad de punto en película de tela no tejida sin tratamiento, y tratada con luz ultravioleta.

Figura 33. Micrografía de (a) línea y (b) carácter impreso en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con luz ultravioleta (15 minutos).

Figura 34. Espectros de infrarrojo de película de tela no tejida tratada con descarga corona.

Figura 35. Identificación de grupos oxidados en película de tela no tejida tratada con descarga corona.

Figura 36. Variación de ángulo de contacto medido de película de tela no tejida tratada con descarga corona a diferentes tiempos.

Figura 37. Micrografía de película de tela no tejida a) Tratada por 0.083 min (5 seg) a una magnificación de 100X; b) Tratada por 0.083 min a una magnificación de 1000X; c) Tratada por 0.5 min (30 seg) a una magnificación de 100X; d) Tratada por 0.5 min a una magnificación de 1000X.

Figura 38. Impresión en película de tela no tejida tratada con descarga corona por 0.5 min.

Figura 39. Distribución de área de punto de impresión en película de tela no tejida tratada con descarga corona por 0.5 min.

Figura 40. Circularidad de punto en tela no tejida tratada con descarga corona (0.5 min).

Figura 41. Impresiones de: a) línea y b) carácter en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratado por 0.5 minutos con descarga corona.

Fig. 42 Variación de color de muestras de tela no tejida tratadas. 1) papel; 2) película de tela no tejida sin tratamiento, 3) tela no tejida tratada con luz ultravioleta; 4) tela no tejida tratada con descarga corona.

Figura 43. Espectros de infrarrojo de películas de tela no tejida sometidas a tratamiento plasma de aire: a) 1 minuto (20W), b) 30 minutos (20W), c) 60 minutos (20W), d) 10 minutos (96W).

Figura 44. Espectros de infrarrojo de películas de tela no tejida sometidas a tratamiento plasma de ácido acrílico: a) 5 minutos (20W), b) 30 minutos (20W), c) 60 minutos (20W), d) 90 minutos (20W).

Figura 45. Micrografías de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad sometido a tratamiento plasma de: a) ácido acrílico 20 W (5min), b) ácido acrílico 20 W (60 min), c) ácido

acrílico 20 W (90 min), d) aire 20 W (1min), e) aire 20 W (5 min), f) aire 20 W (60 min), a una magnificación de 1000X.

Figura 46. Micrografías de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad sometido a tratamiento plasma de: a) aire 20 W (30min), b) aire 96 W (10 min), c) ácido acrílico 20 W (5 min), d) ácido acrílico 420 W (30min).

Figura 47. Espectro de infrarrojo de muestras de película de tela no tejida tratada por la técnica 1 para la incorporación de injertos de ácido acrílico.

Figura 48. Espectro de infrarrojo de muestras de película de tela no tejida tratada por la técnica 1 y por el método 2 para la incorporación de injertos de ácido acrílico.

Figura 49. Mecanismo de injerto de ácido acrílico en la superficie de película de tela no tejida tratada por la técnica 1.

Figura 50. Micrografías de fibra de película de tela no tejida a 1000X tratada por: a) técnica 1 y b) técnica 2.

Figura 51. Interacción entre tintas de impresión y sustrato de impresión.

Figura 52. Estructura de: a) poli (vinil pirrolidona) y b) poli (vinil alcohol).

Figura 53. Estructura de película de tela no tejida recubierta con: a) formulación R2-A2 y b) formulación R3-C2.

Figura 54. Impresión obtenida en película de tela no tejida con recubrimiento R2-C2: a) punto de medio tono, b) línea.

Figura 55. Diagrama de color $L^* a^* b^*$ de películas de tela no tejida modificada por recubrimientos (1: R2-A2, 2: R2-A2, 3: R3-A2, 4: R3-C2).

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificaciones de las películas de tela no tejida.

Tabla 2. Clasificación de fibras.

Tabla 3. Propiedades características de las fibras de polioleofinas.

Tabla 4. Comparación de los procesos tradicionales de impresión.

Tabla 5. Componentes principales de una tinta basada en solventes acuosos.

Tabla 6. Componentes usados para la determinación de energía superficial.

Tabla 7. Recubrimientos Poli (vinil alcohol)- dióxido de silicio.

Tabla 8. Recubrimientos Poli (vinil alcohol)-Poliuretano.

Tabla 9. Recubrimientos Poli (vinil pirrolodona)-Poliuretano.

Tabla 10. Cálculos para la obtención de la energía superficial de la película de tela no tejida.

-
- Tabla 11.** Valores promedio de diámetro de fibra de tres campos de película de tela no tejida.
- Tabla 12.** Resultados de esfuerzo a la ruptura de película de tela no tejida.
- Tabla 13.** Resultados de resistencia al rasgado trapezoidal de película de tela no tejida.
- Tabla 14.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de área de punto en papel y película de tela no tejida.
- Tabla 15.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de circularidad en papel y película de tela no tejida.
- Tabla 16.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en papel y película de tela no tejida.
- Tabla 17.** Variaciones de color obtenidos de impresión en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad.
- Tabla 18.** Relación de ΔE_{ab}^* con la percepción del ojo humano.
- Tabla 19.** Variables de calidad de impresión de la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad.
- Tabla 20.** Variables de calidad de impresión que se desean obtener a imprimir la película de tela no tejida de polietileno de alta densidad una vez que se ha sometido a alguna técnica de modificación superficial.
- Tabla 21.** Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con luz ultravioleta.
- Tabla 22.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de área de punto en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con luz ultravioleta por 15 minutos.
- Tabla 23.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de circularidad en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con luz ultravioleta.
- Tabla 24.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en película de tela no tejida sin tratamiento y con tratamiento ultravioleta (15 minutos).
- Tabla 25.** Variaciones de color obtenidas en impresión de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con luz ultravioleta (15 minutos).
- Tabla 26.** Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con corona.
- Tabla 27.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de área de punto en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con corona por 0.5 minutos.
- Tabla 28.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de circularidad en película de tela no tejida sin tratamiento y tratada con descarga corona por 0.5 minutos.
- Tabla 29.** Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en película de tela no tejida sin tratamiento y con tratamiento corona (0.5 min).

Tabla 30. Variaciones de color obtenidos de impresión en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad modificada por tratamiento con descarga corona (0.5 min)

Tabla 31. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con plasma de ácido acrílico a 20 W.

Tabla 32. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con plasma de ácido acrílico a 40 W.

Tabla 33. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con plasma de aire a 20 W.

Tabla 34. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada con plasma de aire a 96 W.

Tabla 35. Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en película de tela no tejida sin tratamiento y con tratamiento plasma de aire y ácido acrílico.

Tabla 36. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada mediante la técnica de injertos 1.

Tabla 37. Cálculo de energía superficial de película de tela no tejida de polietileno de alta densidad tratada mediante la técnica de injertos 2.

Tabla 38. Estadísticos obtenidos de las mediciones de línea en película de tela no tejida sin tratamiento y con tratamiento por injertos.

Tabla 39. Variaciones de color obtenidos de impresión en película de tela no tejida de polietileno de alta densidad modificada por tratamiento por injertos.

Tabla 40. Recubrimientos aplicados sobre película de tela no tejida.

Tabla 41. Energía superficial de recubrimientos usados en película de tela no tejida.

Tabla 42. Variables de calidad de impresión en película de tela no tejida modificadas por recubrimientos.

REFERENCIAS

1. **Reichert, Marimargaret.** *Sterilization Technology for the Health Care Facility.* s.l. : Jones and Bartlett Publishers, 1997.
2. **Chatterjee, P.K.** *Absorbent Technology.* s.l. : Elsevier Science, 2002.
3. **Joseph, Marjory L.** *Essentials of Textiles.* s.l. : Holt, Rinehart and Winston, 1984.
4. **Russell, S.** *Handbook of Nonwovens.* s.l. : Taylor & Francis, 2007.
5. **Yang, H.H.** *Aromatic High Strength Fibers.* s.l. : Wiley Interscience, 1989.
6. **Miravete, Antonio.** *Materiales Compuestos.* s.l. : Reverté, 2000.
7. **Wilhelm, Albrecht.** *Nonwoven Fabrics Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Properties.* s.l. : Wiley, 2006.
8. **Hutten, I.M.** *Handbook of Nonwoven Filter Media.* s.l. : Elsevier, 2007.
9. **Ramakrishna, Seeram.** *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers.* s.l. : World Scientific, 2005.
10. **Capilla, J.P. Pascual.** *Fundamentos de Colorimetría.* s.l. : Universidad de Valencia, 2002.
11. **Bonk, A.C.** *Image Quantization, Halftoning and Printing.* s.l. : Academic Press, 2005.
12. **Flynn, W.J. and Seaman, Kelly.** *Scientific Examination of Questioned Documents.* s.l. : CRC Press, 2006.
13. **Barmfield, P.** *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry.* s.l. : Royal Society of Chemistry , 2001.
14. **Kipphan, H.** *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods .* s.l. : Springer, 2001.
15. **Gamota, D.** *Printed Organic and Molecular Electronics .* s.l. : Springer, 2004.
16. **Svanholm, E.** *Printability and Ink-Coating Interactions in Inkjet Printing.* s.l. : Karlstad University, Sweden, 2007.
17. **Oliver, John F., D'Souza, Errol and Hayes, Robert E. .** International Conference on Digital Printing Technologies. 2002. Vol. 18.
18. **ROth, R.J.** *Industrial Plasma Engineering: Application to Nonthermal Plasma.* s.l. : CRC Press, 2001.
19. **Borch, R.M. Jens.** *Handbook of Physical Testing.* s.l. : CRC Press, 2001.
20. **Ponisseril, S.** *Encyclopedia of Science and Colloidal Science.* s.l. : CRC Press, 2006.
21. *Advanced Polymer Science.* **Shorjal, M.** 2004, Vol. 169. 231-239.
22. **Ebnesajjad, Cyrus F.** *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding.* s.l. : William Andrew, 2006.
23. **Petrie, E.M.** *Handbook of Adhesives and Sealants.* s.l. : Mc Graw Hill, 1999.

-
24. *Mechanism of Corona Treatment on Polyolefin Films.* **Zhang, Dong, Sun, Qin and Wadsworth, Larry C.** 6, s.l. : Polymer Engineering and Science, 1998, Vol. 38. 965-970.
 25. *Corona-Induced Autohesion of Polyethylene.* **Kim, C.Y., Evans, J. and Goring, D.A.I.** s.l. : Journal of Applied Polymer Science, 1971, Vol. 15. 1365-1375.
 26. *Infrared Study of Oxgenated Groups Formed in Polyethylene During Oxidation.* **Luongo, J.P.** s.l. : Journal of Polymer Science, 1960, Vol. 62. 139-150.
 27. *Oxidative Degradation of Polyethylene.* **Beachell, Harold C. and Nemphos, Spero P.** s.l. : Journal of Polymer Science , 1956, Vol. 21. 125-138.
 28. *Mechanism of Corona-Induced Self-Adhesion of Polyethylene Film .* **Owens, D.K.** s.l. : Journal of Applied Polymer Science, 1975, Vol. 19. 265-271.
 29. *The Action of Oxygen Corona and Ozone on Polyethylene.* **Cooper, Glenn D.** s.l. : Journal of Polymer Science , 1960, Vol. 64. 397-409.
 30. *Wettability of Nonwoven Fabrics. 1. Effect of Fluorochemical Finishes on Water Repellency.* **Sarmadi, A. Majid, Ah Kwon, Young and Young, Raymond A.** s.l. : Industrial Engineering Chemistry Research, 1993, Vol. 32. 279-287.
 31. *Corona Treatment of Polyoleofin Films- A Review.* **Sun, Christine (Quin) and Zhang, Dong.** s.l. : Advances in Polymer Technology, 1999, Vol. 18. 171-18'.
 32. **D'Agostino, R.** *Advanced Plasma Technology.* s.l. : Wiley-VCH , 2008.
 33. *Atmospheric Air-Plasma Treatments of Polyester Textile Structures.* **Leroux, F., et al., et al.** 9, s.l. : Journal of Adhesion Science Technologies, 2006, Vol. 20. 939-957.
 34. *Polymer Matrix of Polyethylene Porous Films Functionalized by Electrical Discharge Plasma.* **Nóvak, I., et al., et al.** s.l. : European Polymer Journal, 2008, Vol. 44. 2702-2707.
 35. *Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment.* **Drnovska, H. and Lapcik, L.** 11, s.l. : Colloid and Polymer Science, 2003, Vol. 281. 1025-1033.
 36. *Effect of Surface Modification of HDPE by DC and RF Glow Discharge on Wetting and Adhesion Characteristics.* **Bhowmik , S. and Chaki, T.K.** s.l. : Journal of Metallurgical and Materials, 2004, Vol. 35 A. 865-877.
 37. *Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Structurally Well-Defined Polyacrylic Acid Films .* **Ward, L.J.** s.l. : Chem. Mater. , 2003, Vol. 15. 1466-1469.
 38. *Structure and Surface Properties of Plasma .* **Dong, Cho L.** s.l. : Journal of Applied Polymer Science, 1990, Vol. 41. 1373-1390.
 39. **Goldschmidt, A.** *BASF Handbook on Basics of Coating Technology .* s.l. : William Andrew Inc. , 2003.

-
40. *Adsorption of Poly(vinyl alcohol) onto Hydrophobic Substrates. A General Approach for Hydrophilizing and Chemically Activating Surfaces.* **Kozlov, Mikhail.** 6054-6059, s.l.: Macromolecules, 2003, Vol. 36.
41. *Effect of Polymeric Thickeners on Pigment Coatings.* **El-Sherbiny.** 14, s.l.: Journal of Materials Science, 2004, Vol. 39. 4487-4493.
42. **Vikman, K.** *Studies on Fastness properties of Inkjet Prints on Coated Papers.* Espoo, Finland : Report Series AB1 , 2004.
43. **Advincula, Rigoberto C.** *Polymer Brushes: Synthesis Characterization, Applications.* s.l.: Wiley-VCH, 2004.
44. *Surface structure of Low Density Polyethylene Films Grafted with Acrylic Using Corona Discharge.* **Lei, JingXin, Lao, Xia and Gao , Jun.** 8, s.l.: Journal of Adhesion and Science Technologies, 2001, Vol. 15. 993-999.
45. *Patterned Grafting of Acrylic Acid onto Polymer Substrates.* **Kim, Dong-Ki, et al., et al.** s.l.: Polym. Adv. Technol. , 2009, Vol. 20. 173-177.
46. *Radiation Grafting of Acrylic Acid onto Poly (ethylene terephthalate) Fabric.* **Gupta, Bhuvanesh, Grover, Navdeep and Singh, Harpal.** s.l.: Journal of Applied Polymer Science, 2009, Vol. 112. 1199-1208.
47. *Surface Modification of Synthetic Fiber Nonwoven Fabrics with Poly(acrylic acid) Chains Prepared by Corona Discharge induced Grafting.* **Seto, Fusako, Muroaka, Yoichiro and Sakamoto , Nobuyuki.** s.l.: Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999, Vol. 266. 56-62.
48. *Surface Modification of Polypropylene Non-Woven Fabrics by Atmospheric-Pressure Plasma Activation Followed by Acrylic Acid Grafting.* **Cernáková, L. and Kováčik, D.** 4, s.l.: Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, Vol. 25. 428-437.
49. *Measuring the Imperfect Dot.* **Doyle, Marguerite.** s.l.: IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies, 2000, Vol. 16. 640-642.
50. *Analysis of Print Attributes of Amplitude Modulated (AM) vs Frequency Modulated (FM) Screening of Multicolor Offset.* **Dharavath, Naik.** 3, s.l.: Journal of Industrial Technology, 2005, Vol. 21.
51. **Axelsson, P.E.** *Quality Measures of Halftoned Images (A Review).* s.l.: Thesis. Linköping University, 2003.
52. *The Importance of Objective Analysis in Image Quality Evaluation.* **Wolin , Dave, Johnson, Kate and Kipman, Yair.** s.l.: IS&T's NIP14: International Conference on Digital Printing Technologies, 1998, Vol. 14. 603-606.

-
53. *Distinctness of Image (DOI) of Inkjet Photo Papers*. **Tse, Ming-Kai and Briggs, John C.** s.l. : Journal of Imaging Society of Japan , 2005, Vol. 44. 505-513.
54. *Using Machine Vision Based System for Benchmarking Various Printing Plate Surfaces*. **Langlais, Eugene, Adudola, Shiva and Mehta, Prashant.** s.l. : IS&T's NIP19: International Conference on Digital Printing Technologies, 2003, Vol. 19. 595-597.
55. **Vogt, B.** *Stability Issues and Test Methods for Ink-jet Materials*. s.l. : Tesis. University of Applied Science; Departament of Image Engineering, 2001.
56. *Digital Color Imaging*. **Gaurav, Sharma and Trusell, H.Joel.** 7, s.l. : IEEE Transactiones on Image Processing, 1997, Vol. 6. 901-932.
57. **Begleiter, Steven.** *The Art of Color Infrared Photography*. s.l. : Amherst Media Inc. , 2001.
58. **Nassau, Kurt.** *Color for Science, Art and Technology* . s.l. : Elsevier, 1998.
59. **Rabek, J.F.** *Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods*. s.l. : Springer, 1995.
60. *Structure and Surface Properties of Plasma Polymerized Acrylic Acid Layers*. **Cho , Dong L., Claesson, Per M. and Gölander, Carl-Gustaf.** s.l. : Journal of Applied Polymer Science, 1990, Vol. 41. 1373-1390.
61. *Ultraviolet light treatment of thin high-density polyethylene films monitored with a quartz crystal microbalance*. **Kihlman, S.** 5, s.l. : Journal of Applied Polymer Science, 2004, Vol. 92. 2833-2839.