



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00618**

(22) Data de depozit: **15/07/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2012** BOPI nr. **1/2012**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **DEMETRESCU IOANA,  
STR. CONSTANTIN DIȘESCU NR. 35BIS,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PÎRVU VALERIU-CRISTIAN,  
STR.CĂRĂBUȘULUI NR.28, BL.145, SC.4,  
ET.4, AP.107, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **POPESCU SIMONA ANDREIA,  
STR. PORUMBACU NR.9, BL.31, SC.2,  
AP.61, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MINDROIU MIHAELA, BD. IULIU MANIU  
NR.184, BL.G, SC.2, AP.141, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MANOLE CLAUDIU CONSTANTIN,  
STR. IERBEI NR.2, AP.27, BL.158,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 6245854 B1; EP 1479733 A1**

(54) **FILME POLIMERICE CU UMECTABILITATE CONTROLATĂ ȘI  
PROCEDEU DE ACOPERIRE A SUPRAFEȚELOR DE TITAN  
CU ASTFEL DE FILME**



1 Inventția se referă la filme polimerice cu umectabilitate controlată, și la un procedeu  
de acoperire a suprafeței titanului cu astfel de filme polimerice pe bază de polipirol și poli-  
3 etilen glicol cu umectabilitate controlată, care variază între hidrofil și super-hidrofil, cu aplicații  
în diverse domenii, precum: implanturile ortopedice, industria autovehiculelor, pile de com-  
5 bustie, acoperirile cu proprietăți catalitice și de self-cleaning (autocurățare).

Sunt cunoscute procedee de acoperire a suprafeței titanului în vederea îmbunătățirii  
7 umectabilității, așa cum reiese dintr-o serie de brevete și publicații [T. Sawase, R. Jimbo,  
K. Baba, Y. Shibata, T. Ikeda, M. Atsuta *Photo-induced hydrophilicity enhances initial*  
9 *cell behavior and early bone apposition*, Clin. Oral Impl. Res. 19 (2008): 491-496; P.  
Eiamchai, P. Chindaudom, M. Horprathum, V. Patthanasettakul, P. Limsuwan, *Design*  
11 *and investigation of photo-induced super-hydrophilic materials for car mirrors*,  
Material&Design, 30 (2009): 3428-3435; R.E. Cohen, D. Lee, M. F. Rubner,  
13 *Superhydrophilic Coatings*, US Patent, AB 32 B 516 FI; D.E. Rodak, Y.T. Cheng, M.  
Cai, M.S. Ruthkosky, Method For Making Super-Hydrophilic And Electrically  
15 Conducting Surfaces For Fuel Cell Bipolar Plates, US 20080076004, 2008; T. Kemmitt,  
N.I. Al-Salim, M. Waterland, V. J. Kennedy, A. Markwitz, *Photocatalytic titania coatings*,  
17 *Current Applied Physics 4* (2004): 189-192; I.P. Parkin, R.G. Palgrave, *Self-cleaning*  
*coatings*, Journal of Material Chemistry, 15 (2005): 1689-1695].

19 Din brevetul US 6245854 B1 se cunoaște o compoziție hidrofilă de acoperire a supra-  
fețelor metalice, care cuprinde un polimer hidrofil care conține fluorocarbon, ce include unități  
21 de monomer hidrofil și comonomer hidrofob care conține fluorocarbon. Compoziția obținută  
are un unghi de contact sub 50°.

23 EP 1479733 A1 dezvăluie o soluție pentru formarea unui film fotocatalitic ultra-hidro-  
fil, care conține o zaharidă și particule fine de oxid de titan, care se aplică pe un substrat din  
25 sticlă, metal sau pe o placă ceramică, și apoi este încălzit la temperaturi ridicate. Filmul astfel  
obținut are un unghi de contact cu apa, în starea în care fotocatalizatorul nu este excitat, mai  
27 mic de 10°.

Toate aceste procedee de acoperire folosesc foto-activarea cu UV a filmului depus  
29 pentru obținerea efectului de super hidrofilicitate care trece, reversibil, de la superhidrofil la  
hidrofil odată cu încetarea fotoactivării.

31 Prezenta invenție presupune acoperirea suprafeței titanului cu filme polimerice pe  
bază de polipirol și polietilen glicol, cu umectabilitate controlată, variind între hidrofil și super-  
33 hidrofil, fără să utilizeze fotoactivarea. Suprafețele rămân super-hidrofile în timp, fără a fi  
influențate de lumină.

35 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor suprafețe de  
titan cu umectabilitate controlată, stabile în timp, fără a se utiliza fotoactivarea.

37 Prin aplicarea invenției se înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se utili-  
zează pentru acoperire filme polimerice constituite din polipirol și polietilen glicol, în proporție  
39 de 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% sau 5%, raportat la soluția de pirol, cu un unghi de contact în  
domeniul hidrofil până la super-hidrofil cuprins între 32,31 ± 2,11° și 3,15 ± 0,82°, procentele  
41 fiind exprimate volumetric.

43 Procedeu de acoperire a suprafețelor de titan constă în depunerea unor filme poli-  
merice cu umectabilitate controlată pe suprafața de titan pregătită prin polizare, curățare și  
45 tratare cu un amestec volumetric de 1:1 soluție de apă oxigenată (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 0,1 M și hidroxid de  
sodiu (NaOH) 0,1 M prin polimerizare electrochimică, în condiții potențiodinamice, în soluție  
de pirol 0,2 M în acid oxalic 0,2 M, în prezența unor cantități de PEG în proporție de 0,5%,  
47 1%, 2%, 3%, 4% sau 5% volumetric PEG, raportat la volumul de soluție de pirol.

# RO 127065 B1

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:	1
- se obțin suprafețe acoperite cu filme polimerice uniforme, aderente la suprafața titanului, cu umectabilitate controlată, care variază de la hidrofил (unghi de contact $32,31 \pm 2,11^\circ$ pentru un conținut de 0% PEG) la super-hidrofил (unghi de contact $3,15 \pm 0,82^\circ$ pentru un conținut de 5% PEG);	3 5
- procedeul de acoperire este un procedeu ușor de realizat, cu costuri minime, și nu utilizează foto-activarea UV.	7
Se prezintă în continuare 7 exemple de obținere a filmelor polimerice.	
<b>Exemplul 1</b>	9
<i>Pregătirea suprafeței titanului înainte de depunerea filmelor</i>	
Probele de titan de puritate 99,6%, provenind de la Goodfellow Cambridge Ltd., UK, au constat în discuri de 10 mm în diametru și 1 mm grosime. Acestea au fost mai întâi polizate cu hârtie abrazivă SiC, de diferite granulozități, începând cu hârtie tip 320, 800, 1200, 2400 și terminând cu cea de 4000. Odată polizat, substratul a fost curățat prin ultrasonicare într-o baie de acetonă, timp de 10 min, apoi în alcool adus la fierbere, timp de 10 min.	11 13 15
<i>Tratament de suprafață a substratului de titan</i>	
Ulterior etapelor de pregătire prin polizare și curățare, s-a realizat un tratament al suprafeței, într-un amestec volumetric de 1:1 soluție de apă oxigenată ( $H_2O_2$ ) 0,1 M și hidroxid de sodiu (NaOH) 0,1 M. Aceste probe au fost păstrate sub agitare magnetică în soluția sus menționată timp de 30 min.	17 19
<i>Soluția de electropolimerizare</i>	21
Soluția de polimerizare a constat din soluție de acid oxalic 0,2 M în care s-a adăugat pirol într-o concentrație de 0,2 M. Pentru a obține filmele polimerice PPy-PEG, în soluția de electrolit a fost adăugat polietilen glicol (PEG) cu masa moleculară 400, în următoarele concentrații: 0,5%...4% și 5%. Pirolul, ca monomer, provine de la Merck (puritate > 98%) și a fost păstrat la rece. Soluțiile au fost preparate cu apă deionizată Milli-Q.	23 25
<i>Procedeu de acoperire</i>	27
Depunerea filmelor polimerice s-a făcut prin polimerizare potențiodinamică. S-au utilizat un potențiostat Autolab PGSTAT 302 N și o celulă cu trei electrozi: electrodul de referință Ag/AgCl, KCl, un electrod auxiliar de platină și electrodul de lucru care constă din proba de titan pregătită conform metodei descrise mai sus.	29 31
Parametrii utilizați pentru polimerizarea electrochimică au fost:	
- domeniul de potențial: 0...1,1 V;	33
- număr de cicluri de polarizare: 5;	
- viteza de scanare: 0,05 V/s;	35
- pasul de scanare: 0,00244 V.	
<i>Măsurarea unghiului de contact</i>	37
Pentru filmele polimerice nou obținute s-au efectuat măsurători ale unghiului de contact al unei picături de apă depusă pe suprafața filmului. Echipamentul folosit este CAM 100, cuplat la calculator prevăzut cu soft specific de înregistrare a datelor. S-au efectuat câte trei măsurători pentru fiecare probă.	39 41
În celula electrochimică se fixează proba de titan (electrodul de lucru) care a fost polizat, curățat și tratat apoi în amestecul de soluții NaOH 0,1 M și $H_2O_2$ 0,1 M, în raport volumetric de 1:1. Alături de acest electrod de lucru mai sunt necesari electrodul auxiliar (platină) și electrodul de referință (Ag/AgCl). Se adaugă 25 ml soluție de electrolit care, în acest prim caz, constă în pirol adăugat într-o concentrație de 0,2 M în soluție acid oxalic 0,2 M. Astfel, se realizează 5 cicluri de voltametrie ciclică, în timpul cărora au loc polimerizarea și depunerea filmului de polipirol pe suprafața titanului. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de $32,31 \pm 2,11^\circ$ .	43 45 47 49

## 1 Exemplul 2

În celula electrochimică se fixează proba de titan (electrodul de lucru) care a fost poli-  
3 zat, curățat și tratat apoi în amestecul de soluții NaOH 0,1 M și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1 M, în raport volu-  
metric de 1:1. Alături de acest electrod de lucru mai sunt necesari electrodul auxiliar (platina)  
5 și electrodul de referință (Ag/AgCl). Se adaugă 25 ml soluție de electrolit care conține pirol  
în concentrație de 0,2 M în soluție acid oxalic 0,2 M, și în care se adaugă polietilen glicol cu  
7 masa moleculară 400, în proporție de 0,5%. Se realizează 5 cicluri de voltametrie ciclică, în  
timpul cărora au loc polimerizarea și depunerea filmului polimeric polipirol-polietilen glicol pe  
9 suprafața titanului. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de  
31,45 ± 1,73°, deci mult asemănător valorii unghiului de contact pentru filmul precedent.

## 11 Exemplul 3

În celula electrochimică se fixează proba de titan (electrodul de lucru) care a fost poli-  
13 zat, curățat și tratat apoi în amestecul de soluții NaOH 0,1 M și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1 M, în raport volu-  
metric de 1:1. Alături de acest electrod de lucru mai sunt necesari electrodul auxiliar (platina)  
15 și electrodul de referință (Ag/AgCl). Se adaugă 25 ml soluție de electrolit care conține pirol  
în concentrație de 0,2 M în soluție acid oxalic 0,2 M, și în care se adaugă polietilen glicol cu  
17 masa moleculară 400, în proporție de 1%. Se realizează 5 cicluri de voltametrie ciclică, în  
timpul cărora au loc polimerizarea și depunerea filmului polimeric polipirol-polietilen glicol pe  
19 suprafața titanului. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de  
25,03 ± 1,64°, o valoare care este în descreștere față de filmul anterior, cu un conținut mai  
21 mic de PEG.

## Exemplul 4

23 Se procedează la fel ca la exemplele 2 și 3, doar că se adaugă, în cei 25 ml soluție  
de electrolit, pirol în concentrație de 0,2 M în soluție acid oxalic 0,2 M și polietilen glicol cu  
25 masa moleculară 400, în proporție de 2%. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse  
pe acest film este de 22,86 ± 1,71°.

## 27 Exemplul 5

Se procedează la fel ca la exemplele 2, 3 și 4, doar că se adaugă, în cei 25 ml soluție  
29 de electrolit, pirol în concentrație de 0,2 M în soluție acid oxalic 0,2 M și polietilen glicol cu  
masa moleculară 400, în proporție de 3%. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse  
31 pe acest film este de 19,56 ± 1,58°.

## Exemplul 6

33 Se procedează la fel ca la exemplele 2, 3 și 4, doar că se adaugă, în cei 25 ml soluție  
de electrolit, pirol în concentrație de 0,2 M în soluție acid oxalic 0,2 M și polietilen glicol cu  
35 masa moleculară 400, în proporție de 4%. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse  
pe acest film este de 13,29 ± 0,78°.

## 37 Exemplul 7

Se procedează la fel ca la exemplele 2, 3 și 4, doar că se adaugă, în cei 25 ml soluție  
39 de electrolit, pirol în concentrație de 0,2 M în soluție acid oxalic 0,2 M și polietilen glicol cu  
masa moleculară 400, în proporție de 5%. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse  
41 pe acest film este de 3,15 ± 0,82°, picătura s-a etalat aproape total pe suprafața filmului.

S-a observat că unghiul de contact descrește de la 61°, în cazul suprafeței titanului  
43 neacoperite cu film, la 32°, pentru filmul depus pe titan care conține doar polipirol, și valoarea  
continuă să descrească odată cu creșterea concentrației PEG, până se ajunge la o etalare  
45 aproape totală a picăturii de apă (hidrofilicitate), în ultimul caz, care corespunde unei valori  
de 5% a concentrației PEG adăugat în compoziția filmului de polimer.

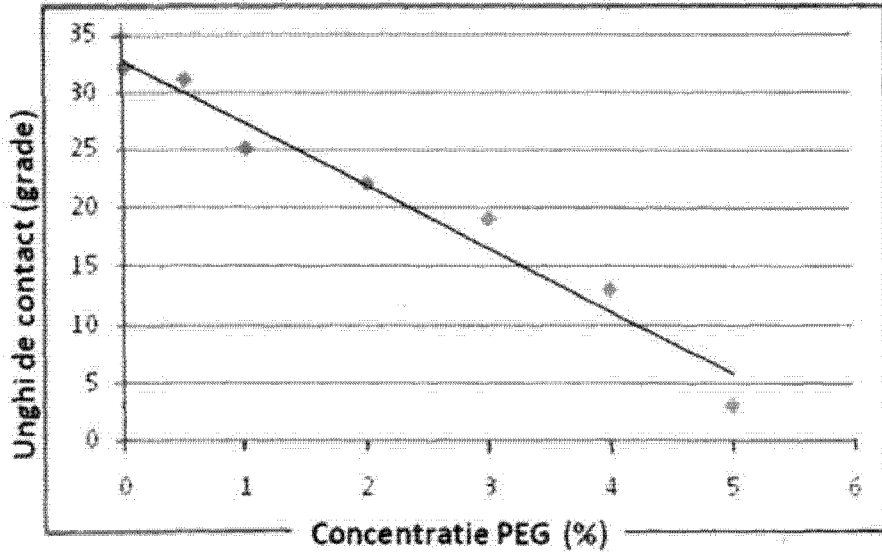
# RO 127065 B1

Din măsurătorile de unghi de contact s-a putut deduce o dependență liniară între valoarea unghiului de contact și concentrația PEG-ului.

$$Y = - 5,46x + 32,95 \quad R = 0,9589$$

unde y - unghi de contact, x - concentrația PEG.

În graficul de mai sus este prezentată variația unghiului de contact în funcție de concentrația polietilen glicolului adăugat în soluția de polimerizare.



Proba	Ti	Ti_PPy	Ti_PPy + PEG Concentrația PEG					
			0,5	1	2	3	4	5
Unghi contact	61,02 ± 3,12	32,31 ± 2,11	31,45 ± 1,73	25,03 ± 1,64	22,86 ± 1,71	19,56 ± 1,58	13,29 ± 0,78	3,15 ± 0,82

# RO 127065 B1

## Revendicări

1

3

1. Film polimeric cu umectabilitate controlată, **caracterizat prin aceea că** este constituit din polipirol și polietilen glicol în proporție de 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% sau 5%, raportat la soluția de pirol, cu un unghi de contact în domeniul hidrofil până la super-hidrofil cuprins între

5

32,31 ± 2,11 și 3,15 ± 0,82°, procente fiind exprimate volumetric.

7

2. Procedeu de acoperire a unei suprafețe de titan cu filmul polimeric, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

9

- pregătirea specifică a suprafeței titanului prin polizare, curățare și tratare cu un amestec volumetric de 1:1 soluție de apă oxigenată 0,1 M și hidroxid de sodiu 0,1 M;

11

- depunerea filmului polimeric prin polimerizare electrochimică, în condiții potențio-

13

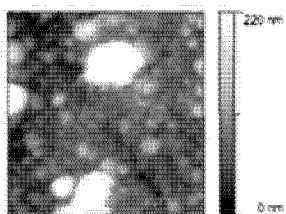
ționale, într-o soluție de pirol 0,2 M în acid oxalic cu adăugare de polietilen glicol în proporție de 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% sau 5%, raportat la soluția de pirol, procente fiind exprimate volumetric.

(51) Int.Cl.

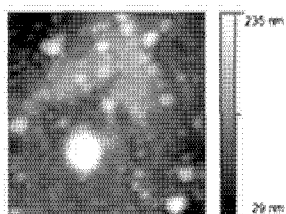
*C09D 139/04* (2006.01),

*C09D129/10* (2006.01),

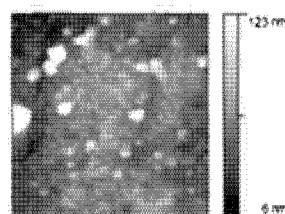
*C25D 9/02* (2006.01)



a) 0 % PEG



b) 1 % PEG



c) 5% PEG



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 423/2016