



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01170**

(22) Data de depozit: **16/11/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2018** BOPI nr. **2/2018**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2013 BOPI nr. **6/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **DINESCU GHEORGHE, STR. BARCA
NR. 17, BL. M8, AP. 17, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TEODORESCU MAXIMILIAN,
STR. GENERAL M. VLĂDESCU NR. 3,
BL. 34, SC. B, AP. 36, TÂRGOVIȘTE, DB,
RO;**
• **STANCU ELENA CLAUDIA,
STR. ION URDAREANU NR. 2, BL. P22,
SC. 1, AP. 27, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **GROSU ELENA, STR.ALMAȘUL MARE
NR.13, BL.57, SC.2, ET.2, AP.24,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STANESCU CRISTIAN FLORIAN,
BD. CONSTRUCTORILOR NR. 31, BL. 31,
SC. A, AP. 12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**ELENA CLAUDIA STANCU,
REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT,
"APLICAȚII ALE PLASMEI ÎN BIOLOGIE,
MEDICINĂ ȘI MEDIU", CAP. II-V,
UNIVERSITATEA BUCUREȘTI,
FACULTATEA DE FIZICĂ, 2010;
RO 116972 B; EP 0727508 (A1)**

(54) **DISPOZITIV DE GENERARE A PLASMEI
PENTRU PROCESAREA SUPRAFEȚEI EXTERIOARE
A OBIECTELOR CILINDRICE REALIZATE DIN POLIMERI**



RO 128576 B1

1 Invenția se referă la un dispozitiv de generare a plasmei cu operare în argon sau
amestec argon-precursor, pentru procesarea obiectelor cilindrice (tuburi, fire, bare) realizate din
3 polimeri, prin activarea suprafețelor acestora în condiții de încălzire redusă a substratului,
utilizând plasma rece de radiofrecvență generată la presiune atmosferică în configurație cu
5 barieră de dielectric.

Se cunoaște din literatură că materialele polimerice pot fi utilizate în domenii precum
7 biologie, medicină, chimie, farmacie, în știința materialelor, cât și în industrii, datorită
proprietăților fizice și chimice pe care acestea le posedă, cum ar fi: flexibilitate mecanică,
9 rezistență la rupere, capacitatea de a fi țesute, precum și datorită faptului că aceste materiale
se pot obține sub diferite forme și cu diverse proprietăți, sunt ușor de prelucrat și au costuri mici.

11 Din brevetul **RO 116972 B** se cunoaște un dispozitiv pentru tratarea în condițiile plasmei
reci a unui material nețesut, stratificat, de formă tubulară, și care este de forma unui vas cilindric
13 din sticlă, în atmosferă de aer, azot sau oxigen, la o presiune de 2...5 torr, prevăzut cu doi
electrozi, unul de formă inelară, așezat în exteriorul vasului, și având o mișcare de du-te-vino
15 paralelă cu axul longitudinal al acestuia, și altul situat în interiorul vasului, în centrul deschis al
materialului care urmează a fi tratat, ce are o mișcare de rotație, și unde se produce o
17 descărcare electrică de înaltă frecvență.

Se cunoaște, din documentul de brevet **EP 0727508 (A1)**, o metodă pentru tratarea
19 substratului unei suprafețe, unde o plasmă de gaz inert (argon) este produsă printr-o descărcare
luminiscentă a unui catod tubular în atmosferă vidată la o presiune de lucru de 0,1...10 mbar,
21 și este îndreptată spre substratul care urmează a fi tratat. Un curent cu gaz reactiv este
îndreptat prin flux sau difuzie între catod și către substrat. Fluxul de plasmă și/sau livrarea
23 plasmei de gaz inert sunt conduse astfel încât să nu fie posibilă nicio reacție între gazul reactiv
și materialul catodului.

25 Se mai cunoaște, din brevetul **US 5113790**, un aparat pentru tratarea suprafețelor într-o
plasmă de descărcare susținută de o tensiune furnizată de o sursă de radiofrecvență, al cărei
27 prim electrod este configurat ca un electrod cavitat, și al doilea electrod pe care se află un
substrat este așezat în fața cavității primului electrod. Sursa de radiofrecvență este conectată
29 la primul electrod.

Exemple de dispozitive medicale realizate din materiale polimerice (ca, de exemplu:
31 policlorura de vinil (PVC), politetrafluoroetilena (PTFE), polietilena (PE), polietilen tereftalat
(PET) etc.) sunt valve cardiace, pacemaker, grefe vasculare, dispozitive pentru dializă renală
33 etc.

35 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea proprietăților de
suprafață a unor obiecte cu formă complexă, din materiale sensibile la temperatură. Ca
exemplu, suprafețele exterioare ale tubulaturilor din policlorură de vinil (PVC), dedicate uzului
37 medical, sunt activate în plasmă prin expunere la speciile reactive obținute în urma descărcării.
Astfel, materialele polimerice hidrofobe din fabricație devin mai hidrofile în urma îmbunătățirii
39 umectabilității suprafeței.

41 Dispozitivul de generare a plasmei, cu operare în argon sau amestec argon-precursor,
pentru procesarea obiectelor cilindrice prin activarea suprafețelor acestora, înlătură
43 dezavantajele menționate mai sus prin faptul că va cuprinde un tub dielectric de cuarț **1** cu
diametru interior de 4 mm și cel exterior de 6 mm, deschis la ambele capete, prin care obiectul
de tratat pătrunde din exterior în interior, care conține 2 sau mai mulți electrozi metalici din inox
45 **3 și 4** de formă cilindrică, amplasați la exteriorul tubului dielectric, la o distanță de 5 mm față de
intrarea pentru gaz **2**, gazul de lucru din interiorul tubului argon, heliu cu sau fără adaosuri de
47 precursor, este introdus în tub printr-o inserție amplasată între electrozi, și iese prin capetele
tubului.

RO 128576 B1

Materialele polimerice dedicate realizării dispozitivelor medicale pentru contactul prelungit cu corpul uman trebuie să îndeplinească anumite cerințe importante, printre care proprietatea de biocompatibilitate. Aceste materiale polimerice nu trebuie să producă modificări în țesutul cu care vin în contact, cum ar fi reacții trobogenice, alergice și toxice. Proprietatea de biocompatibilitate a materialului polimeric în contact cu corpul uman depinde de factori precum caracteristicile polimerului (rugozitatea și porozitatea materialului, umectabilitatea suprafeței, reacțiile chimice, proprietățile de coroziune, toxicitatea acestuia), dar și de alți factori, cum ar fi starea generală de sănătate a pacientului, vârsta.

Prin urmare, biocompatibilitatea este strict legată de proprietățile suprafeței materialului. De exemplu, din literatură se cunoaște că unele celule/proteine preferă suprafețe hidrofile, și că adeziunea celulară poate fi favorizată de creșterea rugozității materialului.

Din procesul de fabricare, cea mai mare parte a materialelor polimerice dedicate dispozitivelor medicale nu au proprietățile de suprafață potrivite pentru aplicații medicale, care să îndeplinească în particular condiția de compatibilitate cu corpul uman. De aceea sunt necesare diverse tratamente de material care să îmbunătățească proprietățile de suprafață ale acestora.

De asemenea, în general materialele polimerice sunt hidrofobe și prezintă dificultăți de vopsire și lipire. De aceea este necesară creșterea hidrofiliei lor, de exemplu, în relație cu utilizarea materialelor polimerice în industria textilă.

Din punct de vedere al complexității formei obiectelor (forma cilindrică, având diverse orificii și canale), cât și al dimensiunii mici a acestora, se impun anumite cerințe privind metoda de tratament. De exemplu, tratamentele uniforme ale suprafețelor polimerice plane, cu plasmă reci, generate la presiune joasă, sunt destul de comune și dezvoltate la scară industrială. În schimb, realizarea tratamentului obiectelor cu forme complexe, cu raport mare între lungime și lățime, sau de mici dimensiuni, necesită utilizarea unor configurații de surse de plasmă rece, generate la presiune atmosferică, deoarece au avantajul tratării locale, și pot pătrunde în concavități. Mai mult, sursele de plasmă la presiune atmosferică sunt ușor de manevrat, putând fi integrate cu diverse sisteme de scanare. În plus, tehnologia cu plasmă rece la presiune atmosferică este o metodă eficientă și nu implică nici costuri mari, deoarece nu necesită echipamente de vid.

Tehnicile de procesare cu plasmă rece, la presiune atmosferică, în conformitate cu invenția, permit modificarea naturii suprafețelor materialelor polimerice la nivel molecular, prin reacția specifică a radicalilor, și prin bombardamentul superficial al suprafeței cu electroni, ioni și fotoni din plasmă, conducând la creșterea sau scăderea adeziunii, suprafeței, modificarea energiei de suprafață, cu efect asupra capacității de udare a suprafeței, modificarea morfologiei materialului, obținerea unor proprietăți de conductivitate, sau ancorarea unor grupări/molecule de interes pe suprafață.

Deși se cunosc diverse procedee de modificare a proprietăților de suprafață ale materialelor polimerice, avantajul utilizării tehnologiei cu plasmă rece, la presiune atmosferică, va consta în faptul că aceasta permite modificarea suprafeței unor obiecte lungi, fără a afecta proprietățile de volum ale obiectului tratat.

Una dintre condițiile tratării materialelor polimerice este prevenirea încălzirii, astfel că tehnologia cu plasmă rece oferă avantajul de a modifica suprafața materialelor sensibile la temperatură, fără deteriorarea acestora.

Urmează prezentarea pe scurt a figurilor:

- fig. 1, vedere schematică, în secțiune longitudinală, și vedere transversală, în secțiune, a configurației de descărcare generatoare de plasmă, cu doi electrozi inelari (electrod de putere, electrod de masă) montați pe tub. Este figurat și obiectul de tratat, care este deplasat în lungul axei tubului;

RO 128576 B1

1 - fig. 2, vedere schematică, în secțiune longitudinală, și vedere transversală, în secțiune,
a configurației de descărcare cu patru electrozi (electrod de putere, electrod de masă, electrod
3 de putere, electrod de masă);

- fig. 3, vedere de ansamblu a configurației de descărcare cu doi electrozi, împreună cu
5 obiectul de tratat (cateter, fir) la interior, și figurarea sistemului de transport al obiectului.

În general, termenii tehnici sau frazele care apar sunt folosite ca atare, dar, pentru o mai
7 bună înțelegere a acestora, au fost selectate definiții, după cum urmează.

Plasma: se referă la un mediu gazos ionizat, ce conține purtători liberi de sarcină
9 (electroni și ioni) și particule neutre excitate (atomi, molecule, radicali). Datorită prezenței
purtătorilor liberi de sarcină, plasma este puternic conductivă, prezintă un grad ridicat de
11 interacțiune între constituenții săi și, în plus, răspunde la acțiunea câmpurilor electrice și
magnetice. Mai mult, datorită interacțiunii chimice și fizice a atomilor excitați, moleculelor,
13 radicalilor, ionilor, electronilor, fotonilor cu suprafețe, proprietățile chimice și fizice ale acestora
se modifică.

Unghi de contact: se referă la unghiul de la interfața lichid-solid, și este o măsură a
15 capacității de udare a suprafeței. Unghiul de contact este indicat cu simbolul (θ). Pentru valori
mici ale unghiului de contact, spunem că suprafața este hidrofilă; pentru valori mari ale acestuia
17 (peste 90°), se consideră că suprafața este hidrofobă.

Capacitatea de udare a suprafeței (umectabilitatea): se referă la abilitatea unui solid de
19 a fi udat, umezit cu apă sau alte lichide. Capacitatea de udare este determinată de proprietățile
termodinamice, ca energia de suprafață sau tensiunea superficială. Capacitatea de udare este
21 indicată de unghiul de contact (θ) format din punctul de contact al celor trei faze (solid, lichid,
vapori) ale unei picături de lichid cu suprafața materialului. Spunem că un lichid umectează
23 perfect suprafața dacă unghiul de contact are o valoare de 0° .

Hidrofilic: se referă la un material ce are o afinitate mare la lichide. Acest fenomen are
25 loc datorită predominanței grupărilor polare în material, dar poate fi cauzat și de alți factori.
Materialele hidrofilice sunt ușor udate de apă.

Hidrofobic: se referă la un material ce are o afinitate scăzută sau chiar inexistentă la
29 lichide. Acest fenomen are loc datorită predominanței grupărilor nepolare în material, dar poate
fi cauzat și de alți factori.

Biocompatibilitate: se referă la proprietatea unui biomaterial de nu a induce reacții
31 adverse în contact cu organismul viu. Reacțiile adverse cuprind inflamarea, infecția, formarea
de țesut fibrotic, moartea celulelor sau tromboza.

PVC: este acronimul pentru policlorura de vinil. Policlorura de vinil este unul dintre cele
35 mai utilizate materiale în aplicații medicale, deoarece este compatibilă cu țesuturile, fluidele
biologice, și are multe proprietăți convenabile: flexibilitate, rezistență la îndoire, compactitate,
37 rezistență chimică și biologică, se sterilizează cu oxid de etilenă, radiații gamma sau prin
autoclavare.

Obiectul invenției îl constituie dezvoltarea unei tehnologii de tratare bazată pe expunerea
39 suprafețelor exterioare a obiectelor din materiale polimerice de formă cilindrică, la plasmă rece,
generată într-o descărcare de radiofrecvență la presiune atmosferică, în configurație cu barieră
41 de dielectric, ce conduce la modificarea capacității de udare, în particular, la îmbunătățirea
hidrofiliei suprafețelor polimerice procesate. Exemple de obiecte cilindrice din materiale
43 polimerice dedicate aplicațiilor medicale sunt catetere, sonde de drenaj sau alte dispozitive
tubulare ce implică biomateriale; pentru industria textilă sunt firele pentru țesături; și alte obiecte
45 unidimensionale.

Tehnologia conform invenției prezintă următoarele avantaje:

47 - afectează numai câteva straturi ale suprafeței; nu modifică proprietățile de volum ale
materialului;

49 - poate trata o mare varietate de materiale cu geometrii cilindrice ori unidimensionale;

RO 128576 B1

- îndepărtează impuritățile reziduale organice și legăturile slabe cu agenții organici de contaminare; 1
 - pregătește suprafețele pentru prelucrare ulterioară (de exemplu, ancorarea unor molecule prin grefare); 3
 - îmbunătățește capacitatea de acoperire cu vopseluri a suprafeței; 5
 - crește capacitatea de lipire, îmbunătățește aderența între două suprafețe; 7
 - modifică astfel capacitatea de umectare, pentru a se obține o suprafață hidrofilă sau hidrofobă, depinzând de parametrii de descărcare și de introducerea unor precursori adecvați în gazul de lucru. 9
- Se prezintă în continuare 2 exemple de realizare a invenției.
- Exemplul 1** 11
- Configurațiile construite au fost realizate din tuburi de cuarț, sticlă, ceramică, având diametre interioare de 2...8 mm și exterioare de 4...10 mm, și lungimi de 100...200 mm, cu electrozi plasați la exterior. Descărcările au fost realizate la presiune atmosferică, folosind argon. Descărcarea a fost aprinsă și întreținută în toate cazurile folosind un generator de radiofrecvență (RF, 13,56 MHz) cuplat cu o cutie de adaptare a impedanței. 13 15
- a) Prima configurație (descrisă de fig. 1) este realizată dintr-un tub de cuarț **1** de diametru interior de 4 mm și exterior de 6 mm, cu electrozii din inox **3, 4** de formă cilindrică, amplasați la exterior, la o distanță de 5 mm față de intrarea pentru gaz **2**. Unul dintre electrozi este utilizat ca electrod de putere, al doilea, ca electrod de masă. Puterea de lucru folosită variază în domeniul 30...70 W, iar fluxul de argon este în domeniul 1500...6000 sccm. Datorită geometriei configurației, descărcarea la interiorul tubului este uniformă, asigurând un tratament uniform la exteriorul obiectului. 17 19 21 23
- b) A doua configurație (fig. 2) are o geometrie foarte asemănătoare cu precedentă, diferența venind de la prezența mai multor electrozi amplasați la exterior. Electrozii sunt amplasați intercalat **3, 4, 3, 4**, respectiv, unul de putere, altul de masă, secvența repetându-se până la un număr de ori (mai mare ca 2), ceea ce asigură generarea unei coloane lungi de plasmă. Ca și în cazul sursei discutate anterior, fluxul de gaz este în domeniul 1500...6000 sccm, la puteri RF de 60...70 W. 25 27 29
- Exemplul 2**
- Pentru a putea avea un randament bun în timpul tratării, cateterul ori obiectul de geometrie filiformă este deplasat prin descărcare cu ajutorul unui sistem de translație (fig. 3). Obiectele de formă cilindrică se fixează la capete pe un sistem de translație format din doi rulmenți și două motoare pas cu pas. Acestea din urmă sunt reglate sincron, pentru a deplasa obiectul cu aceeași viteză la interiorul tubului de descărcare. Viteza de deplasare poate fi variată în funcție de cerințele tratamentului, de la aproximativ 5 mm/s până la 30 mm/s, realizându-se astfel selecția duratei de expunere la plasmă. În cazul unor obiecte de lungime redusă ori cu flexibilitate scăzută, se apelează la deplasarea prin interiorul tubului de descărcare într-un sens apoi în celălalt, repetat de un număr de ori. Scanarea se face pe toată lungimea obiectului. 31 33 35 37 39
- La finalul procesului de tratare, descărcarea este întreruptă, pentru a putea îndepărta obiectul de tratat din interiorul tubului de descărcare. 41
- În cazul unui cateter realizat din PVC de uz medical, se parcurg următoarele etape: 43
- i) cateterul se fixează la capete pe sistemul de translație înainte-înapoi;
 - ii) plasma este inițiată la o valoare a puterii de radiofrecvență de 40 W, la un flux de 3000 sccm argon;
 - iii) se programează și se realizează deplasarea: pentru un tub de PVC cu diametrul de 4 mm sunt necesare 2 treceri prin zona de plasmă de aproximativ 4 cm, cu o viteză de 2 cm/s;
 - iv) descărcarea este întreruptă, se retrage cateterul din dispozitiv și se măsoară unghiul de contact - acesta scade de la valoarea inițială de 96° la valoarea de 82°.

RO 128576 B1

Revendicări

1

3

1. Dispozitiv de generare a plasmei cu operare în argon sau amestec argon-procesor, pentru procesarea obiectelor cilindrice prin activarea suprafețelor acestora, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde un tub dielectric de cuarț (**1**) cu diametru interior de 4 mm și cel exterior de 6 mm, deschis la ambele capete, prin care obiectul de tratat pătrunde din exterior în interior, care conține 2 sau mai mulți electrozi metalici din inox (**3 și 4**), de formă cilindrică, amplasați la exteriorul tubului dielectric, la o distanță de 5 mm față de intrarea pentru gaz (**2**), gazul de lucru din interiorul tubului argon, heliu cu sau fără adaosuri de precursor, este introdus în tub printr-o inserție amplasată între electrozi, și iese prin capetele tubului.

5

7

9

11

2. Dispozitiv conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** puterea de lucru folosită variază în domeniul 30...70 W, iar fluxul de argon este în domeniul 1500...6000 sccm.

(51) Int.Cl.

H01J 37/32 (2006.01);

C08L 27/06 (2006.01)

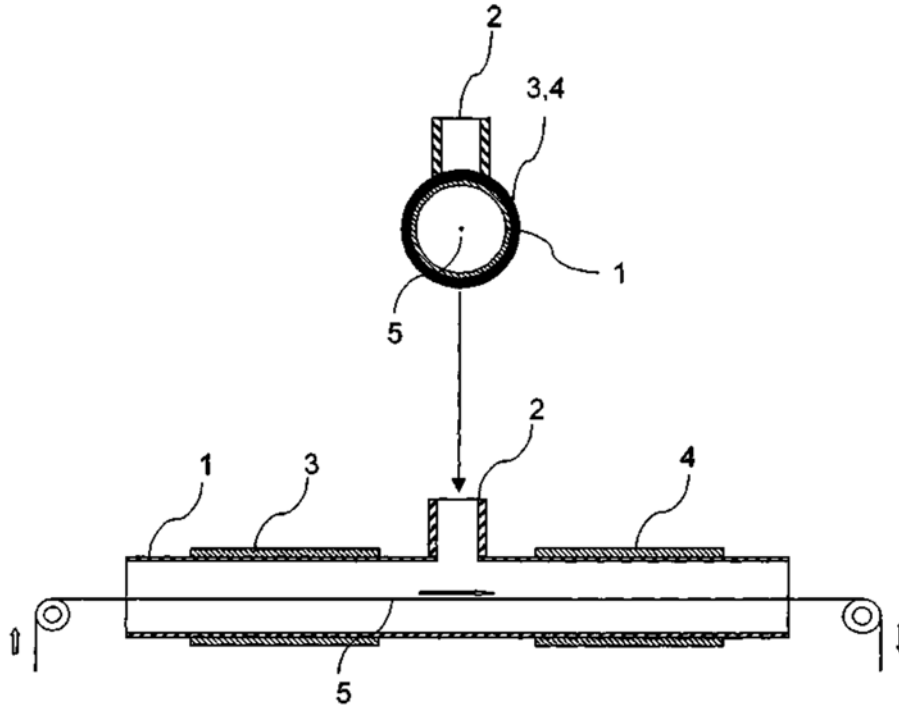


Fig. 1

(51) Int.Cl.

H01J 37/32 (2006.01);

C08L 27/06 (2006.01)

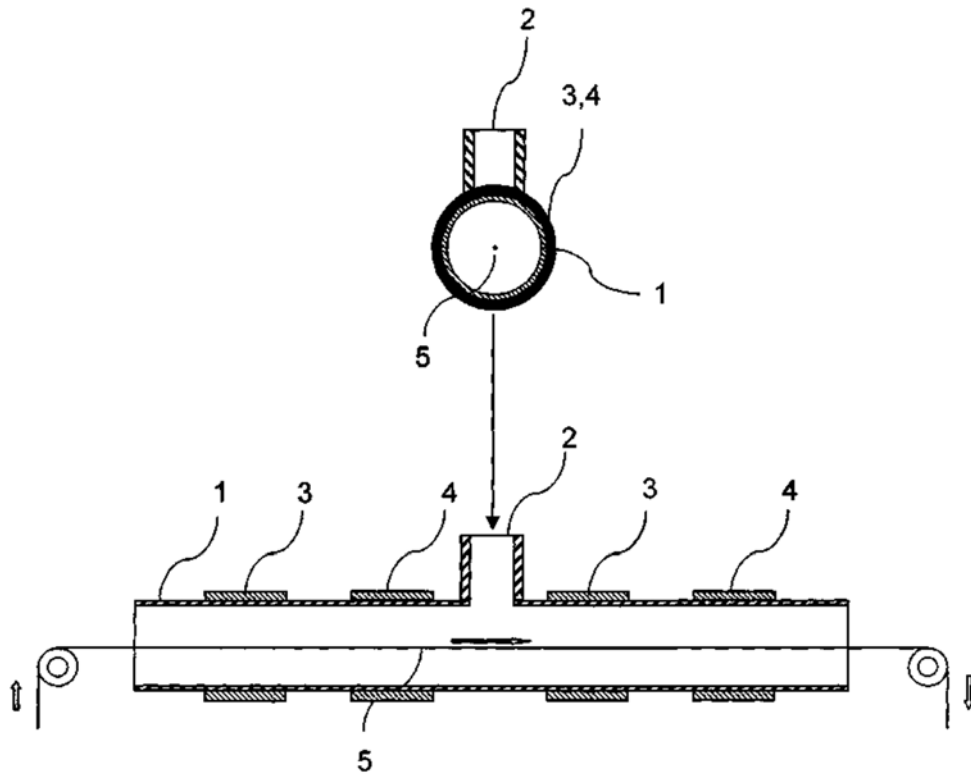


Fig. 2

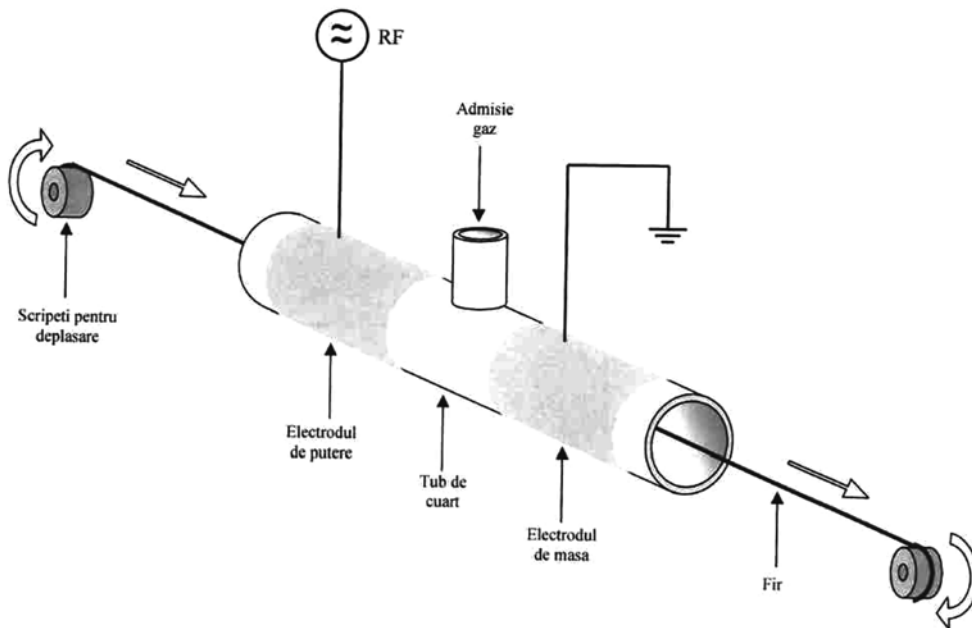


Fig. 3

