



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01170

(22) Data de depozit: 16.11.2011

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI
INFLRP, 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

(54) MODIFICAREA ÎN PLASMĂ DE PRESIUNE ATMOSFERICĂ A SUPRAFEȚEI EXTERIOARE A OBIECTELOR CILINDRICE (TUBURI, FIRE, BARE) REALIZATE DIN POLIMERI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o tehnologie cu plasmă, pentru îmbunătățirea capacității de udare (umectabilitate) a suprafeței exterioare a unor obiecte cilindrice (tuburi, fire, bare, sonde, catetere, fire textile) realizate din polimeri, utilizate în biologie, medicină, chimie, farmacie, știința materialelor și industrie. Dispozitivul de generare a plasmei de radiofrecvență, conform invenției, cuprinde un tub de material dielectric, deschis la ambele capete, prin care obiectul de tratat pătrunde din exterior în interior; la exteriorul tubului de descărcare sunt amplasați doi electrozi metalici de formă inelară, un electrod de putere și un electrod de masă, iar prin extindere, dispozitivul poate utiliza o serie de electrozi polarizați alternativ (putere-masă, putere-masă); în tub este introdus gaz de lucru printr-o inserție amplasată între electrozi, iar acest gaz iese prin capetele tubului, descărcarea fiind prezentă doar la interiorul tubului. Procedul pentru modificarea în plasma de presiune atmosferică a suprafeței exterioare a obiectelor cilindrice cuprinde dispozitivul de generare a plasmei și un sistem de translatăre a obiectului în lungul tubului de descărcare; prin varierea parametrilor generali ai descărcării (putere, gaz folosit, flux de gaz), se poate modifica intensitatea tratamentului, iar prin varierea vitezei de deplasare, se controlează durata trata-

mentului; în urma aplicării procedurii, se modifică hidrofilia, rugozitatea, capacitatea de lipire, și se produce activarea suprafeței polimerilor, iar în prezența precursorilor în gazul de lucru se depun filme subțiri pe suprafață.

Revendicări: 2
Figuri: 3

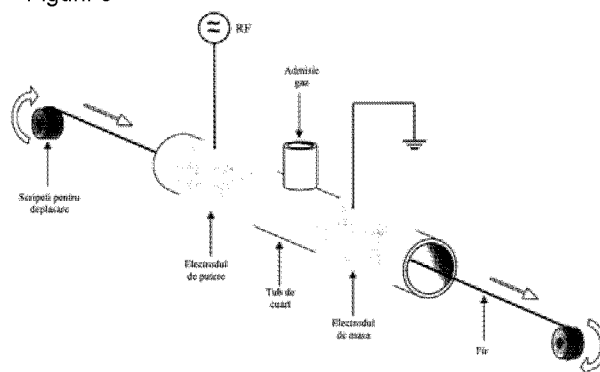


Fig. 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



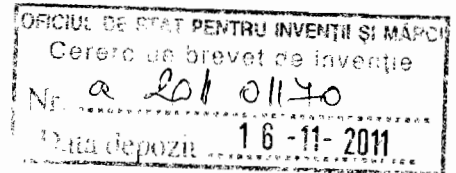
MODIFICAREA ÎN PLASMA DE PRESIUNE ATMOSFERICĂ A SUPRAFETEI EXTERIOARE A OBIECTELOR CILINDRICE (TUBURI, FIRE, BARE) REALIZATE DIN POLIMERI

Autori:

INFLPR: Dinescu Gheorghe, Teodorescu Maximilian, Stancu Elena Claudia

INCERPLAST SA: Grosu Elena, Stănescu Cristian Florian

DESCRIEREA INVENȚIEI



Domeniul invenției

Aceasta invenție se referă la o tehnologie de îmbunătățire a capacității de udare (hidrofiliei) a suprafeței exterioare a unor obiecte cilindrice (tuburi, fire, bare) realizate din polimeri, utilizând plasma rece de radiofrecvență generată la presiune atmosferică în configurație cu barieră de dielectric.

Baza invenției

Se cunoaște din literatură că materialele polimerice pot fi utilizate în domenii precum biologia, medicina, chimia, farmaceutica, în știința materialelor cât și în industrii, datorită proprietăților fizice și chimice pe care acestea le posedă, cum ar fi: flexibilitate mecanică, 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.

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

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 trobogene, 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, în particular care să îndeplinească condiția de compatibilitate cu corpul uman. De aceea sunt necesare diverse tratamente de material care să îmbunătățească proprietățile de suprafață a 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, cu 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 scara 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 metoda eficace și nu implică costuri mari deoarece nu necesită echipamente de vid.

Tehnicile de procesare cu plasma rece la presiune atmosferică conform invenției 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 a materialelor polimerice, avantajul utilizării tehnologiei cu plasmă rece la presiune atmosferică constă în faptul că aceasta permite modificarea suprafeței unor obiecte lungi, fără a afecta proprietățile de volum a obiectului tratat.

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

Problema pe care o rezolva invenția constă în îmbunătățirea proprietăților de suprafață, în particular a hidrofiliei, a unor obiecte de formă complexă (cilindrică) și de dimensiuni mici realizate din materiale polimerice prin procesare cu plasmă rece de presiune atmosferică cu mecanism de descărcare de tip barieră cu dielectric.

Se cunoaște din brevetul **US 0145553** o sursă de plasmă cu barieră de dielectric de geometrie cilindrică, cu funcționare la presiune atmosferică ori presiune joasă, utilizată la modificarea proprietăților de suprafață ale particulelor inserate în interiorul descărcării de radiofrecvență. Numărul și poziționarea electrozilor poate varia, cu electrozii poziționați opus diametral pe tubul de descărcare, ori alternativ de-a lungul tubului.

Se mai cunoaște din brevetul **US 0156983** o serie de surse de plasmă cilindrice cu barieră de dielectric și funcționare în radiofrecvență cu utilizare la presiune atmosferică, cu electrozii amplasați la exterior în diferite configurații. Aplicațiile de tip curățare, sterilizare, corodare și depunere de filme subțiri, sunt realizate pe materiale folosind o plasmă de temperatură joasă.

Se mai cunoaște din brevetul **US 0068375** o metodă de depunere cu plasmă folosind surse de geometrii diferite, printre care și una cu configurație cilindrică cu funcționare între 3kHz și 300kHz.

Se mai cunoaște din brevetul **US 0175987** o sursă cilindrică cu barieră de dielectric cu configurație multiplă și electrozi la exterior. Sursa este utilizată în domeniul 0.1-100 kHz la depunerea de straturi subțiri.

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 prim electrod este configurat ca un electrod cavității și al doilea electrod pe care se află un substrat este așezat în fața cavității primului electrod. Sursa de radiofrecvență este conectată la primul electrod.

Sumarul invenției

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea capacității de udare, în particular a hidrofiliei suprafețelor exterioare ale unor obiecte cilindrice (tubulaturi, fire, bare) realizate din polimeri prin trecerea acestor obiecte printr-o descărcare de radiofrecvență generată într-un tub deschis pe care sunt amplasați electrozi inelari. Ca exemplu, suprafețele exterioare ale tubulaturilor din policlorura de vinil (PVC) dedicate uzului medical sunt activate în plasmă prin expunere la speciile reactive obținute în urma descărcării. Astfel, materialele polimerice hidrofobe din fabricație devin mai hidrophile în urma îmbunătățirii umectabilității suprafeței.

Prezentarea pe scurt a figurilor

Figura 1 prezintă o vedere schematică în secțiune longitudinală și o 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.

Figura 2 prezintă o vedere schematică în secțiune longitudinală și o vedere transversală în secțiune a configurației de descărcare cu patru electrozi (electrod de putere, electrod de masă, electrod de putere, electrod de masă).

Figura 3 prezintă o vedere de ansamblu a configurației de descărcare cu doi electrozi împreună cu obiectul de tratat (cateter, fir) la interior și figurarea sistemului de transport a obiectului.

Definiția termenilor

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

Plasma: se referă la un mediu gazos ionizat ce conține purtători liberi de sarcină (electroni și ioni) și particule neutre excitate (atomi, molecule, radicali). Datorită prezentei purtătorilor liberi de sarcină, plasma este puternic conductivă, prezintă un grad ridicat de interacție între constituenții săi și, în plus, răspunde la acțiunea câmpurilor electrice și magnetice. Mai mult, datorită interacției chimice și fizice a atomilor excitați, moleculelor, 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 capacității de udare a suprafeței. Unghiul de contact se indică cu simbolul (θ). Pentru valori mici ale unghiului de contact spunem ca suprafața este hidrofilă; pentru valori mari ale acestuia (peste 90 grade) se consideră ca suprafața este hidrofobă.

Capacitatea de udare a suprafeței (umectabilitatea): se referă la abilitatea unui solid de 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 indicată de unghiul de contact (θ) format din punctul de contact al celor trei faze (solid, lichid, vapori) a unei picături de lichid cu suprafața materialului. Spunem ca un lichid umește perfect suprafața dacă unghiul de contact are o valoare de 0 grade.

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

Hidrofobic: se referă la un material care are o afinitate scăzută sau chiar deloc la 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 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 mai utilizate materiale în aplicații medicale, deoarece este compatibilă cu țesuturile, fluidele biologice și are multe proprietăți convenabile: flexibilitate, rezistență la îndoire, compactitate, rezistență chimică și biologică, se sterilizează cu oxid de etilenă, radiații gamma sau prin autoclavare.

Prezentarea detaliată a invenției

Obiectul invenției îl constituie dezvoltarea unei tehnologii de tratare bazată pe expunerea suprafețelor exterioare a obiectelor din materiale polimerice de forma cilindrică la plasma rece generată într-o descărcare de radiofrecvență la presiune atmosferică, în configurație cu barieră de dielectric, care conduce la modificarea capacității de udare, în particular la îmbunătățirea hidrofiliilor suprafețelor polimerice procesate. Exemple de obiecte cilindrice din materiale 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 unidimensionale.

Tehnologia, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- Afectează numai câteva straturi ale suprafeței; nu modifică proprietățile de volum ale materialului;
- Poate trata o mare varietate de materiale cu geometrii cilindrice ori unidimensionale;
- Îndepărtează impuritățile reziduale organice și legăturile slabe cu agenții organici de contaminare;
- Pregătește suprafețele pentru prelucrare ulterioară (de ex. ancorarea unor molecule prin grefare);
- Îmbunătățește capacitatea de acoperire cu vopseluri a suprafeței;
- Crește capacitatea de lipire, îmbunătățește aderența între două suprafețe;
- Modifică 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.

Obiectivele invenției constau în:

1. Elaborarea unei configurații electrodice de descărcare compatibile cu procesarea obiectelor cilindrice, activarea suprafeței și încălzirea redusă a substratului.

2. Elaborarea unei metode de procesare în plasma la presiune atmosferică a obiectelor de forma cilindrică.

Aceste obiective sunt îndeplinite prin aducerea suprafețelor polimerice în contact cu plasmă de radiofrecvență la presiune atmosferică, funcționând în flux de argon, în absența sau prezența unor cantități mici de vapori ai unor monomeri.

Exemple:

Exemplul 1. Configurații electrodice de descărcare:

Configurațiile construite au fost realizate din tuburi de cuarț, sticlă, ceramică cu diametre interioare de la 2 la 8 mm și exterioare de la 4 la 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.

a) Prima configurație (descrisă de Figura 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.

b) A doua configurație (Figura 2) are o geometrie foarte asemănătoare cu precedenta, diferența venind de la prezența a 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.

Exemplul 2. Procedura de tratare a obiectelor polimerice de forma cilindrică

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 (Figura 3). Obiectele de forma 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 sau 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.

La finalul procesului de tratare, descărcarea este întreruptă, pentru a putea îndepărta obiectul de tratat din interiorul tubului de descărcare.

În cazul unui cateter realizat din PVC de uz medical se parcurg următoarele etape:

- 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 circa 4 cm, cu o viteză de 2 cm/sec.
- iv) Descărcarea este întreruptă, se retrage cateterul din dispozitiv și se măsoară unghiul de contact – acesta scade de la valoarea inițială de 96 grade la valoarea de 82 grade.

REVENDICĂRI:

1. Configurație de generare a plasmei compatibilă cu procesarea obiectelor cilindrice prin activarea suprafețelor acestora cu o încălzire a substratului foarte redusă.

Geometria configurației cuprinde un tub dielectric deschis la ambele capete prin care obiectul de tratat pătrunde din exterior în interior. Electrozii sunt metalici, de formă inelară, și sunt amplasați la exteriorul tubului de descărcare. Gazul de lucru (argon, heliu fără sau cu adaosuri mici de precursor) este introdus în tub printr-o inserție amplasată între electrozi și iese prin capetele tubului. Configurația conține doi electrozi, unul de putere, altul de masă, sau conține o serie de câte doi electrozi (putere, masa) distribuiți de-a lungul tubului de descărcare pe o lungime prestabilită. Descărcarea este prezentă doar la interiorul tubului.

2. Procedeu pentru modificarea în plasma de presiune atmosferică a suprafeței exterioare a obiectelor cilindrice (tuburi, fire, bare) realizate din polimeri.

Procedeu se bazează pe utilizarea unei configurații de generare a plasmei conform cu Revendicarea 1 și un sistem de translatare a obiectului în plasma generată, în lungul tubului de descărcare. Prin varierea parametrilor generali ai descărcării (putere, gaz folosit, flux de gaz) se poate modifica intensitatea tratamentului, iar prin centrul vitezei de deplasare se controlează durata tratamentului. În urma aplicării procedurii se modifică hidrofilia, rugozitatea, capacitatea de lipire, se produce activarea suprafeței polimerilor. În prezența precursorilor în gazul de lucru se depun filme subțiri pe suprafață. Procedura este aplicabilă și la alte materiale dielectrice (sticlă, ceramică etc) și poate fi folosită și pentru curățarea reziduurilor organice de la suprafață.

FIGURI:

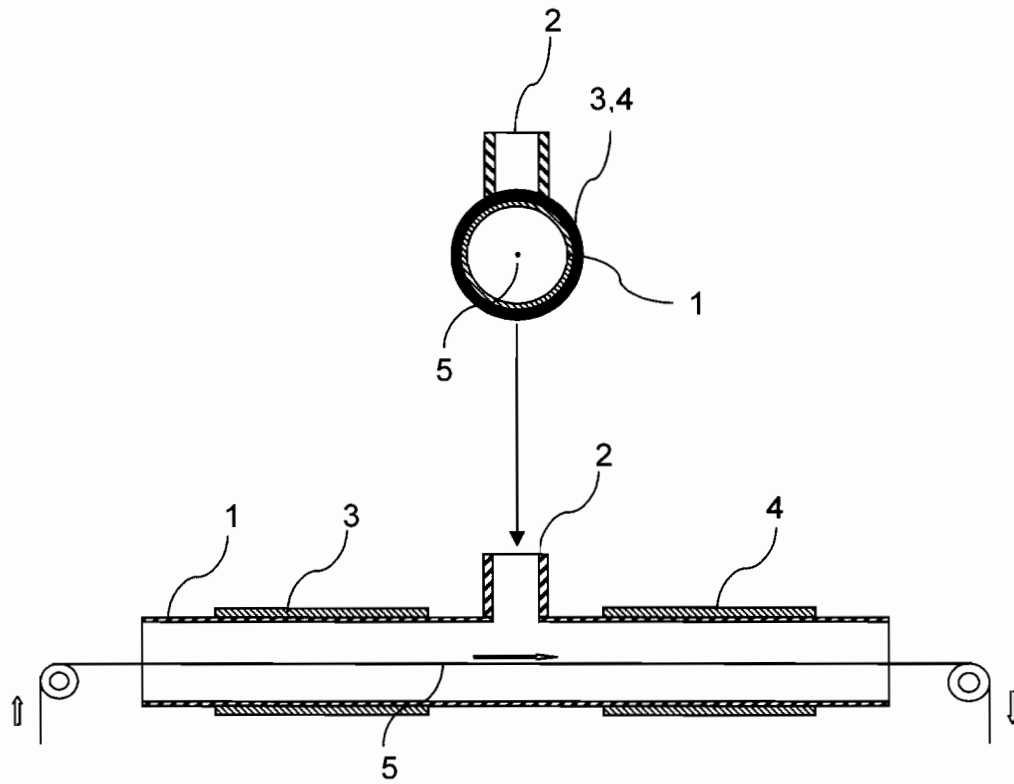


Figura 1

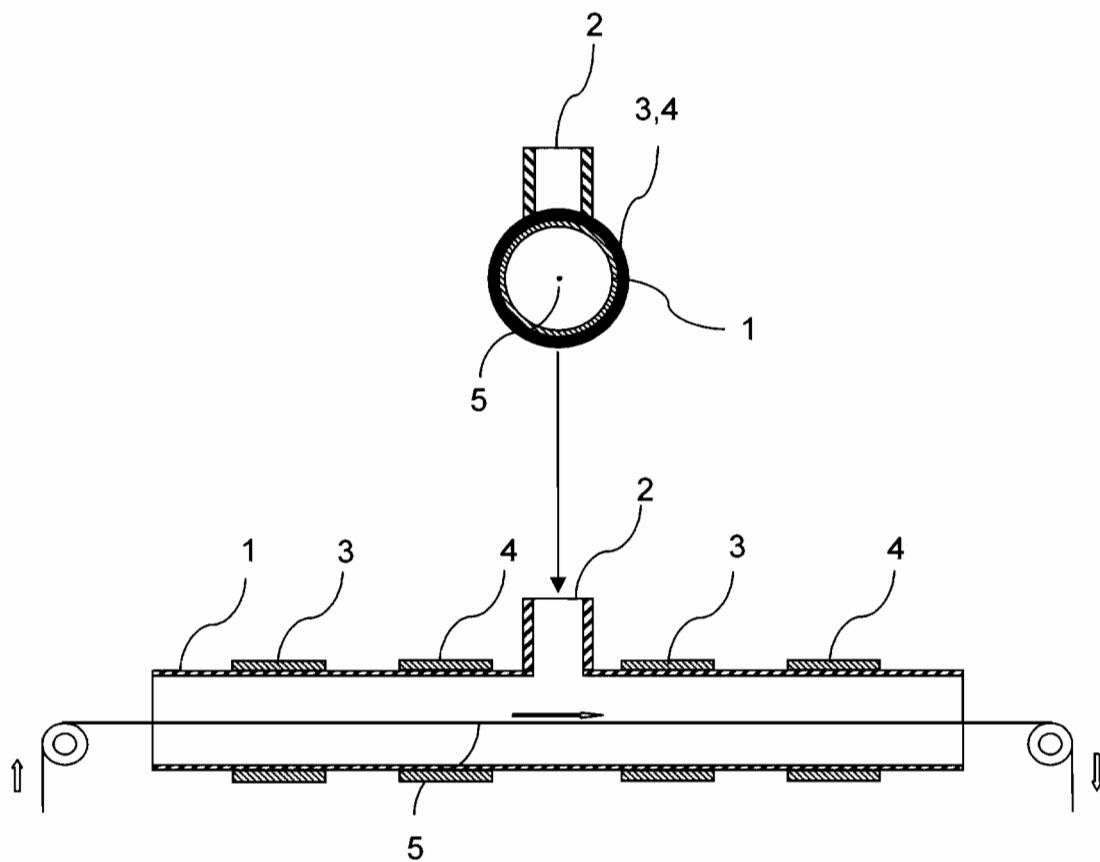


Figura 2

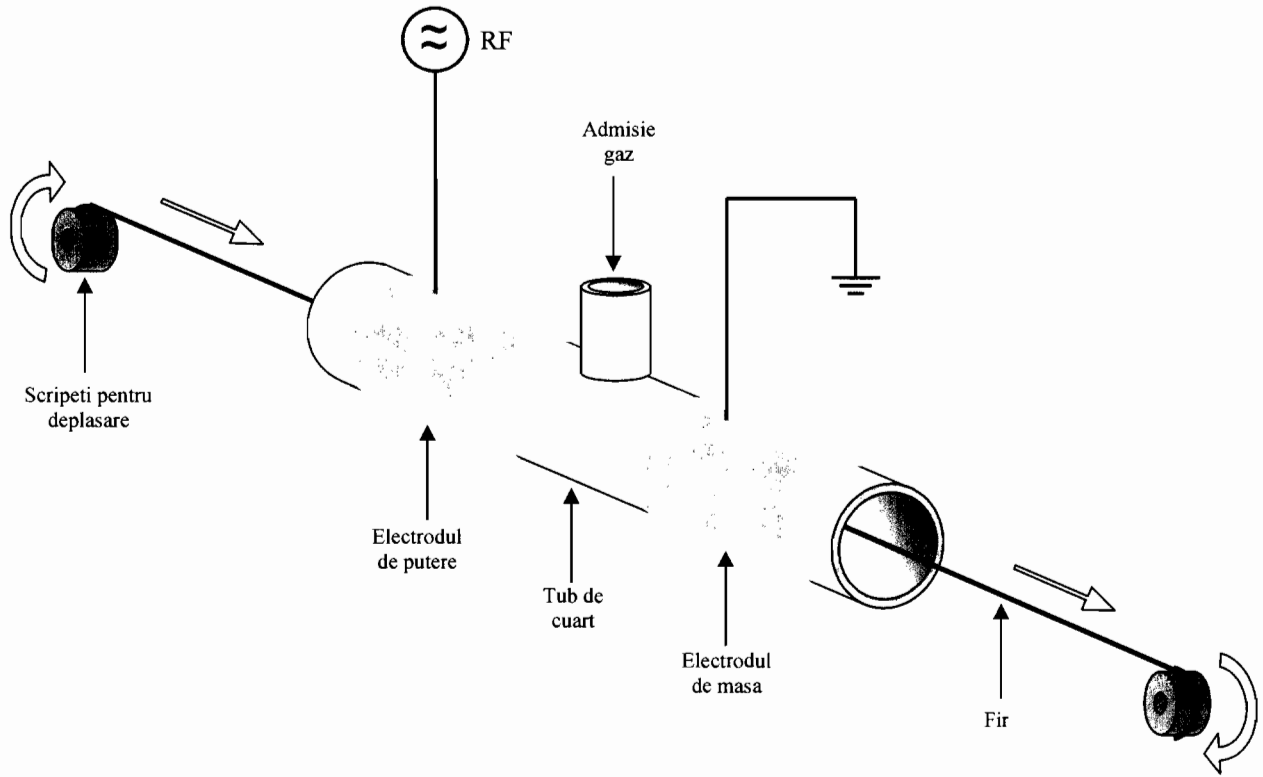


Figura 3