PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2013-1045

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

H05H 1/24 (2006.01)
H05H 1/34 (2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.12.2013**

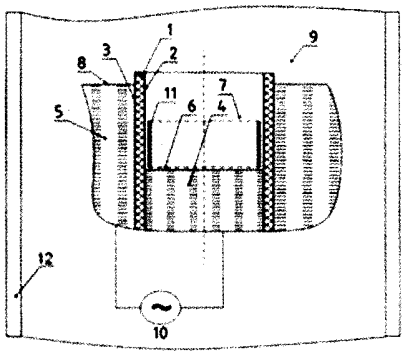
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **20.05.2015**

(Věstník č. 20/2015)

(71) Přihlašovatel:
Masarykova univerzita, Brno, CZ

(72) Původce:
Mgr. David Pavliňák, Hodonín, CZ
Mgr. Dušan Kováčik, Ph.D., Lisková, SK
prof. RNDr. Mirko Černák, CSc., Bratislava, SK
Mgr. Andrej Buček, Ph.D., 977 01 Brezno, SK

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák a Partners s.r.o., Ing. Jiří Sedlák, Husova 5, 370 01 České Budějovice



(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa a zařízení pro provádění tohoto způsobu

(57) Anotace:
Způsob plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa (1), jehož podstata spočívá v tom, že na vnitřní povrch (2) dutého elektricky nevodivého tělesa (1) a/nebo na vnější povrch (3) dutého elektricky nevodivého tělesa (1) se působí vrstvou elektrického plazmatu povrchového dielektrického bariérového výboje generovaného v objemu (7, 9) plynu střídavým nebo impulzním napětím (10) s amplitudou vyšší než 100 V z dvojice kapalných elektrod tvořených vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4) uspořádanou uvnitř dutého elektricky nevodivého tělesa (1) a vnější elektricky vodivou kapalinou (5) uspořádanou vně dutého elektricky vodivého tělesa (1). Elektrické plazma se generuje nad hladinou (6, 8) elektricky vodivé kapaliny (4, 5), kde v objemu (7, 9) plynu vzniká vrstva elektrického plazmatu tvořící prstenec (11) kopírující tvar povrchu (2, 3) dutého elektricky nevodivého tělesa (1), přičemž elektrický odpor mezi kapalnými elektrodami je větší než 10 kOhm. Předmětem vynálezu také je zařízení pro provádění výše uvedeného způsobu plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa (1).

CZ 2013 - 1045 A3

PV2013-1045

Způsob plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa a zařízení pro provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa a zařízení pro provádění tohoto způsobu s využitím nerovnovážného elektrického plazmatu, s výhodou generovaného za atmosférického tlaku, na úpravu vlastností vnějších a vnitřních povrchů dielektrických dutých těles.

Dosavadní stav techniky

V technické praxi je často potřebné upravit vlastnosti vnějších a vnitřních povrchů dutých těles vyrobených z dielektrických materiálů, jako například polymerních materiálů, skla a keramiky, za účelem získání požadovaných povrchových vlastností pro jejich konečné použití.

Mezi takto upravená duté elektricky nevodivá tělesa řadíme například hadice, trubice, láhve, nádoby, zkumavky a kyvety, dutá vlákna a kapiláry, katetry a podobné duté nástroje a pomůcky používané v medicíně, jako jsou krevní sáčky a podobné kontejnery pro medicínské použití.

Mezi komerčně požadované vlastnosti, které mohou být získány povrchovou úpravou, řadíme například hydrofilnost nebo hydrofóbnost, biokompatibilitu, antimikrobiální vlastnosti, elektrickou vodivost, propustnost povrchu pro plyny a kapaliny, sorpční vlastnosti, adhezi a podobně.

Pro uvedené povrchové úpravy se v současnosti obvykle používají tzv. mokré metody. Využitím kapalných rozpouštědel a agresivních roztoků kyselin a zásad je možné dosáhnout například čištění a leptání povrchů, biologickou dekontaminaci, povrchovou aktivaci, vytvoření chemických skupin, pokrytí povrchu tenkými vrstvami jiných materiálů a povrchovou imobilizaci nanočástic.
Podle Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering, D. S. Rickerby a A. Matthews Blackie & Son Limited, Glasgow and London, England 1991,

jsou aplikace mokrých metod povrchových úprav obvykle spojené s environmentálními problémy v důsledku použití toxických a agresivních chemikálií.

Podle Surface Preparation Techniques for adhesive Bonding, Raymond F. Wegman, James Van Twisk, Elsevier 2013, ekologicky a často i ekonomicky výhodnou alternativou k mokrým povrchovým úpravám je použití nerovnovážného elektrického plazmatu.

Elektrické plazma je dostatečně ionizovaný plyn s přibližně stejnou koncentrací kladných a záporných nosičů elektrického náboje. V technické praxi je generované převážně s využitím elektrických výbojů v plynech. Elektrické výboje vznikají v elektrickém poli dostatečným na urychlení elektronů na energie řádově několik eV až desítek eV a odpovídající teplotě 10^4 až 10^5 K. Tyto hodnoty jsou pak dostatečné k ionizaci plynu srážkami jeho molekul s elektrony. Pro povrchové úpravy se s výhodou používá teplotně nerovnovážné plazma, jinak také nazývané neizotermické plazma, kde teplota elektronů dosahuje 10^4 až 10^5 K, zatímco teplota molekul plynu a jiných elektricky neutrálních částic v plazmatu se rovná přibližně teplotě okolí.

Difúzní nerovnovážné plazma vhodné pro povrchové úpravy materiálů se jednoduše generuje při tlacích plynu řádově tisíckrát nižších, než je atmosférický tlak. Aplikace nízkoteplotního plazmatu pro povrchovou úpravu vnějších povrchů dutých těles jsou popsaná v dokumentech US20030098085 a JP20080246099. Úpravy vnitřních povrchů dutých těles nízkotlakým plazmatem jsou popsané v dokumentech US 2008/0248217, US20100034985, US2013129582, US2013118406 a US2012129582, US5521351 a US7967945 v mezinárodní patentové přihlášce WO/2012/097987, a v článku Xiao Qiong Wen a kol.: Vacuum 85(2010) 406-410 a v M.T. Khorasani a H. Mirzadeh: Radiation Physics and Chemistry 76, (2007) 1011–1016.

V J. R. Roth, Industrial Plasma Engineering, Vol. 2: Applications to Nonthermal PlasmaProcessing, (Inst. of Phys. Publishing, Bristol and Philadelphia, 2001), se uvádí, že v důsledku ekonomické a technické náročnosti čerpacích a vakuových zařízení je současným trendem v průmyslových aplikacích plazmatu pro povrchové

úpravy využití technik umožňující generování plazmatu za atmosférického tlaku nebo při tlacích blízkých atmosférickému. V důsledku vzniku nestabilit v elektrickém plazmatu, generovaném při tlacích přibližně od 10% atmosférického tlaku, vedoucí k filamentarizaci je generování nerovnovážného difúzního plazmatu za atmosférického tlaku známým technickým problémem. V případě aplikace plazmatu při tlacích blízkých atmosférickému tlaku na opracování vnitřních povrchů dutých těles a to hlavně dlouhých dutých těles, je tento technický problém ještě komplikovanější. Další nevýhodou je, že vyžaduje obvykle uložení kovových elektrod nebo celého zdroje plazmatu do vnitřní části těchto těles.

Podle výsledků uvedených v F. Massines a kol., J.Phys. D: Appl Phys. 31 (1998) 3411-3420 a v práci Z. Fang a kol., J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 085204 je známo, že difúzní charakter plazmatu je důležitý pro dosáhnutí rovnoměrného opracování povrchu, dále pro zvýšení účinnosti opracování a pro stálost získaných výsledků.

V článku T. Sato a kol., Plasma Process. Polym. 2008, 5, 606-614 je popsaný způsob sterilizace vnitřního povrchu polymerních trubic a katetrů plazmatem generovaným za atmosférického tlaku. Podstata způsobu sterilizace spočívá ve vložení vnitřní elektrody o malém poloměru křivosti a aplikaci dostatečně vysokého elektrického napětí mezi tuto elektrodu a pomocnou elektrodu umístěnou z vnější strany trubice. Vzniká tak na povrchu elektrody elektrické pole dostatečné na ionizaci plynu a generování plazmatu. Nevýhodou tohoto řešení je technicky komplikované zavedení elektrody do vnitřku duté trubice a nehomogennost tímto způsobem vygenerovaného plazmatu. Další nevýhodou tohoto řešení je, že neumožňuje úpravu vnějšího povrchu trubice.

V článku M. Polák a kol. Plasm. proc. Polym. 2012, 9, 67-76 a také v mezinárodní patentové přihlášce PCT/EP2011/0510 je popsaný způsob generování plazmatu za atmosférického tlaku uvnitř dlouhé trubice s použitím dvojice elektrod spirálovitě uložených na povrchu trubice. Nevýhodou tohoto řešení je jak technicky složitá konstrukce samotných elektrod, tak jejich složitá elektrická izolace. Další technickou nevýhodou tohoto řešení je, že je nutné snížit elektrické napětí potřebné na zapálení

elektrického výboje bez nebezpečí narušení elektrické izolace mezi elektrodami. To je docíleno použitím drahých inertních plynů jako argon (Ar) a helium (He). Další nevýhodou tohoto řešení je, že neumožňuje úpravu vnějšího povrchu trubic.

V US20130189156 je popsané řešení použití dielektrického bariérového výboje na sterilizaci vnitřního povrchu dutých kontejnerů pomocí přiložených dvou vnějších elektrod. Nevýhodou tohoto řešení, stejně jako u podobného řešení popsaného v A. Schwabedissen a kol., Contrib. Plasma Phys. 47 (2007) 551-558 využívající povrchový bariérový výboj, je velmi nehomogenní úprava vnitřního povrchu dutého tělesa.

Základní vlastnosti, geometrie elektrod a způsob napájení povrchového dielektrického bariérového výboje generovaného s použitím kovových elektrod jsou popsané v dokumentu WO2008082297 a v publikacích V.I. Gibalov a G.J. Pietsch J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 2618-2636 a James m. Williamson a kol.: J. Phys. D.: Appl. Phys. 39 (2006) 4400. Jako nevýhody tohoto řešení můžeme uvést nemožnost úpravy vnitřního povrchu dutých těles a použití kovových elektrod, jejichž koroze, eroze nebo odprašování může vést k jejich znefukčnění i ke kontaminaci povrchu.

V James M. Williamson a kol.: J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 4400 byl studovaný povrchový dielektrický bariérový výboj generovaný pomocí střídavého napětí a impulzního napětí s rychlým růstem napěťového impulzu. Bylo pozorováno, že při použití střídavého napětí má povrchový dielektrický bariérový výboj filamentární strukturu. Bylo zjištěno, že vytvoření difúzního plazmatu je možné jenom s použitím rychle rostoucího impulzního napětí, což je ale technologicky velmi náročné.

Úkolem vynálezu je vytvoření způsobu plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa, který by odstraňoval výše uvedené nedostatky, především by snížil nebo omezil možnost poškození elektrod, a zajistil rovnoměrné a snadné ošetření dutých elektricky nevodivých těles na jejich vnitřním i vnějším povrchu. Úkolem vynálezu také je vytvoření zařízení pro provádění tohoto způsobu.

Podstata vynálezu

Tento úkol je vyřešen vytvořením způsobu plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa podle tohoto vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že na vnitřní povrch dutého elektricky nevodivého tělesa a/nebo na vnější povrch dutého elektricky nevodivého tělesa se působí vrstvou elektrického plazmatu povrchového dielektrického bariérového výboje generovaného v objemu plynu střídavým nebo impulzním napětím s amplitudou vyšší než 100 V z dvojice kapalných elektrod tvořených vnitřní elektricky vodivou kapalinou uspořádanou uvnitř dutého elektricky nevodivého tělesa a vnější elektricky vodivou kapalinou uspořádanou vně dutého elektricky vodivého tělesa. Výhoda využití elektricky vodivé kapaliny spočívá v tom, že nedochází ke korozi a erozi takové elektrody. Elektrické plazma se generuje nad hladinou elektricky vodivé kapaliny, kde v objemu plynu vzniká vrstva elektrického plazmatu tvořící prstenec kopírující tvar povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa. Elektrický odpor mezi kapalnými elektrodami a dutým elektricky nevodivým tělesem je větší než 10 kOhm. Elektrické plazma se vytváří nad hladinou kapalné elektrody a při povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa, jehož vnitřní nebo vnější obvod kopíruje. Prstenec elektrického plazmatu se tvoří v objemu plynu nad kapalnou elektrodou. Pokud je nádoba nebo duté těleso kapalnou elektrodou zcela vyplněno, nemůže se nad hladinou této kapalné elektrody prstenec plazmatu vytvořit. Naopak pokud hladina vnitřní a vnější elektricky vodivé kapaliny tvořící kapalné elektrody je přibližně ve stejné výšce a nevyplňuje celý objem reakční nádoby a dutého tělesa, vytvoří se prstenec elektrického plazmatu po vnitřním i vnějším obvodu dutého elektricky nevodivého tělesa.

V jednom provedení způsobu podle vynálezu se nejprve duté elektricky nevodivé těleso vloží do reakční nádoby, v dalším kroku se reakční nádoba kolem dutého tělesa vyplní vnější elektricky vodivou kapalinou, která se elektricky uzemní. Následně se vnitřní objem dutého elektricky nevodivého tělesa postupně plní vnitřní elektricky vodivou kapalinou, do níž se přivede střídavé napětí, kterým se nad hladinou vnitřní elektricky vodivé kapaliny generuje prstenec elektrického plazmatu. Hladina vnitřní elektricky vodivé kapaliny se postupně zdvihá, čímž se ošetřuje vnitřní povrch dutého elektricky nevodivého tělesa po celé své délce.

V jiném výhodném provedení se nejprve vyplní vnitřní objem dutého elektricky nevodivého tělesa vnitřní elektricky vodivou kapalinou, která se elektricky uzemní. Následně se reakční nádoba kolem dutého elektricky nevodivého tělesa postupně plní vnější elektricky vodivou kapalinou, do níž se přivede střídavé napětí, kterým se nad hladinou vnější elektricky vodivé kapaliny generuje prstenec elektrického plazmatu a hladina vnější elektricky vodivé kapaliny se postupně zdvihá.

V dalším výhodném provedení se duté elektricky nevodivé těleso vloží do reakční nádoby a následně se reakční nádoba postupně plní vnější elektricky vodivou kapalinou a současně se duté elektricky nevodivé těleso postupně plní vnitřní elektricky vodivou kapalinou. Do jedné kapalné elektrody se přivede střídavé napětí a druhá kapalná elektroda se uzemní. Prstenec elektrického plazmatu se generuje současně nad vnitřní elektricky vodivou kapalinou a nad vnější elektricky vodivou kapalinou.

Elektrické plazma se generuje za tlaku plynu vyššího než 10 kPa a menšího než 200 kPa. Výboj může s výhodou probíhat za atmosférického tlaku plynu. Plyn může být vzduch nebo dusík nebo argon.

Frekvence v čase proměnlivého elektrického napětí přiváděného mezi vnitřní a vnější elektricky vodivou kapalinou je v intervalu 50 Hz až 20 MHz.

Amplituda napětí přiváděného mezi vnitřní elektricky vodivou kapalinou a vnější elektricky vodivou kapalinou je v intervalu 100 V až 200 kV.
Je výhodné, že vnitřní elektricky vodivá kapalina a/nebo vnější elektricky vodivá kapalina obsahuje alespoň 50 % obj. vody.

Ve výhodném provedení vnitřní elektricky vodivá kapalina a/nebo vnější elektricky vodivá kapalina obsahuje alespoň 1 % obj. uhlovodíkových sloučenin. Jedná se všeobecně o všechny chemické látky, které obsahují uhlovodíkový řetězec a jejichž přítomností v kapalině se mění proces ošetřování nebo výsledek ošetřování plazmatem. Například dochází k naroubování nových funkčních chemických skupin, které byly předtím součástí uhlovodíkových sloučenin nebo jejich přímé navázaní na povrch dutého tělesa.

V jiném výhodném provedení obsahuje vnitřní elektricky vodivá kapalina a/nebo vnější elektricky vodivá kapalina dispergované nanočástice. Jako složky elektricky vodivých kapalin pro použití podle vynálezu mohou být s výhodou použité látky, jejichž páry účinkem plazmatu vytváří vysoce reaktivní chemické radikály, které mohou reagovat s povrchem dutého tělesa. Například u molekul vody a vodných roztoků se působením plazmatu vytváří reaktivní OH radikály. Elektricky vodivé kapaliny pro použití podle vynálezu mohou obsahovat navíc organické i anorganické molekuly, které účinkem plazmatu disociují a následně polymerují nebo se jinak deponují na plazmatem upravovaném povrchu.

Předmětem vynálezu také je zařízení pro provádění způsobu plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa. Jeho podstatou je, že zařízení zahrnuje reakční nádobu pro vertikální uložení dutého elektricky nevodivého tělesa a dvě kapalné elektrody, z nichž jedna je tvořena vnitřní elektricky vodivou kapalinou vyplňující objem dutého elektricky nevodivého tělesa a druhá je tvořena vnější elektricky vodivou kapalinou vyplňující reakční nádobu kolem dutého elektricky nevodivého tělesa, a nad hladinou vnitřní elektricky vodivé kapaliny je vnitřní objem plynu a nad hladinou vnější elektricky vodivé kapaliny je vnější objem plynu, přičemž elektrický odpor mezi vnitřní elektricky vodivou kapalinou a vnější elektricky vodivou kapalinou je větší než 10 kOhm a zařízení je opatřeno zdrojem střídavého nebo impulzního elektrického napětí o amplitudě vyšší než 100 V pro vytvoření vrstvy difúzního elektrického plazmatu tvořícího prstenec kopírující tvar dutého elektricky nevodivého tělesa nad hladinou vnitřní elektricky vodivé kapaliny ve vnitřním objemu plynu nebo nad hladinou vnější elektricky vodivé kapaliny ve vnějším objemu plynu.

Vynález ve výhodném provedení zahrnuje zařízení pro postupné nastavení výšky hladiny vnitřní elektricky vodivé kapaliny ve vnitřním objemu dutého elektricky nevodivého tělesa a/nebo zařízení pro postupné nastavení výšky hladiny vnější elektricky vodivé kapaliny ve vnitřním objemu reakční nádoby kolem dutého elektricky nevodivého tělesa. Zařízení může být tvořeno čerpadlem nebo přívodem kapaliny s kohoutem pro netlakové připouštění kapaliny nebo plynu.

Výhodou vynálezu je mimořádně nízké zápalné napětí a tím i jednoduché generování povrchového dielektrického bariérového výboje. Tento pozitivní jev pravděpodobně vzniká důsledkem silného, v čase proměnlivého elektrického pole na linii takzvaných trojných bodů na rozhraní kapaliny, okolního plynu a povrchu opracovávaného dutého tělesa. Další výhodou vynálezu je, že tímto způsobem generovaný výboj napájený střídavým elektrickým napětím může být difúzní, což je velmi výhodné pro rovnoměrné a účinné opracování povrchu dutých těles.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže objasněn pomocí obrázků na výkresech, na nichž znázorňují obr. 1 řez reakční nádobou a dutým elektricky nevodivým tělesem, kdy plazmová úprava probíhá na vnitřním povrchu elektricky nevodivého dutého tělesa, obr. 2 řez reakční nádobou a dutým elektricky nevodivým tělesem, kdy plazmová úprava probíhá na vnějším povrchu elektricky nevodivého dutého tělesa a obr. 3 řez reakční nádobou a dutým elektricky nevodivým tělesem, kdy plazmová úprava probíhá na vnitřním a vnějším povrchu elektricky nevodivého dutého tělesa.

Příklady uskutečnění vynálezu

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů uskutečnění vynálezu na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, které jsou zde speciálně popsány. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících patentových nároků.

Příklad 1

Způsob a zařízení podle vynálezu byly aplikovány na aktivaci vnitřního povrchu **2** kapiláry, představující duté elektricky nevodivé těleso **1**, z křemenného skla o délce 100 cm, průměru 3 mm a tloušťce stěny 0,5 mm před nanesením tenké vrstvy oxidu titaničitého (TiO_2). Vnitřní povrch **2** kapiláry byl opracovaný způsobem ilustrovaným na obrázku 1. Kapilára byla vložena do reakční nádoby **12** o hloubce 110 cm naplněné vnější elektricky vodivou kapalinou **5**, kterou byla běžná pitná voda o elektrické vodivosti 0,3 $mS.cm^{-1}$. Voda v reakční nádobě **12** byla elektricky uzemněna. Do vnitřku kapiláry vyplněné vzduchem o tlaku 0,1 MPa byl vyveden přívod s vnitřní elektricky vodivou kapalinou **4**, kterou byla destilovaná voda s přídavkem chloridu sodného (NaCl) o koncentraci 100 g na kilogram rozpouštědla. Výsledný roztok vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** měl vodivost 130 $mS.cm^{-1}$. Vnitřek kapiláry a přívod pro vnitřní elektricky vodivou kapalinu **4** byl od vnější nádoby elektricky izolován. Do roztoku vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** bylo přivedeno střídavé napětí **10** o amplitudě (špička-špička) 22 kV a frekvenci 20 kHz. Tím bylo nad hladinou **6** vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** při elektrickém výkonu 50 W generováno elektrické plazma, které tvořilo prstenec **11** po vnitřním obvodu kapiláry. Hladina **6** vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** se pohybovala rychlostí 3 $mm.s^{-1}$ vůči vnitřnímu povrchu **2**, přičemž se účinkem plazmatu vnitřní povrch **2** kapiláry čistil od sorbovaných molekul uhlovodíků za současného zvýšení povrchové koncentrace hydroxylových skupin. Po úpravě plazmatem byla kapilára promyta destilovanou vodou. Roztok prekurzoru TiO_2 byl připraven rozmícháním směsi izopropoxidu titaničitého ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$) s roztokem etanolu a kyseliny octové. Plazmatem upravený vnitřní povrch **2** kapiláry byl propláchnut roztokem prekurzoru TiO_2, který na stěně kapiláry vytvořil tenkou vrstvu. Následně byla kapilára vyžíhána po dobu 1 hod. na teplotu 400 °C, čímž se na povrchu vytvořila 75 nm silná kompaktní vrstva TiO_2 s výbornou adhezí k povrchu skla. Křemenná kapilára pokrytá vrstvou TiO_2 byla následně úspěšně použita při průtokových experimentech fotokatalytického rozkladu fenolu ve vodě.

Příklad 2

Způsob a zařízení podle vynálezu byly aplikovány pro aktivaci vnitřních povrchů **2** 50 cm dlouhého svazku sta dutých polypropylenových vláken, představujících duté elektricky nevodivé těleso **1**, o vnitřním průměru 0,5 mm a tloušťce stěny 0,1 mm před následným neelektrolytickým pokrytím mědí. Výsledný produkt má potenciál pro

použití v tepelných výměnících. Svazek vláken byl vložen do reakční nádoby **12** o hloubce 50 cm naplněné vnější elektricky vodivou kapalinou **5**, kterou byla běžná pitná voda s elektrickou vodivostí 0,3 $mS.cm^{-1}$. Do vnitřní části dutých vláken vyplněných vzduchem o tlaku 0,1 MPa byl vyveden přívod vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4**, kterou byla destilovaná voda s přídavkem chloridu sodného (NaCl) o koncentraci 100 g na kilogram rozpouštědla a o vodivosti 130 $mS.cm^{-1}$. Vnější elektricky vodivá kapalina **5** v reakční nádobě **12** byla elektricky uzemněna a zároveň elektricky izolována od vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4**, na kterou bylo přivedeno střídavé elektrické napětí **10** o amplitudě (špička-špička) 22 kV a frekvenci 20kHz. Tímto způsobem bylo nad hladinou **6** vodného roztoku NaCl uvnitř dutých vláken při výkonu 300 W generováno difúzní elektrické plazma tvořící prstenec **11** po vnitřním obvodu vláken. Hladina **6** vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** se pohybovala uvnitř dutých vláken rychlostí 3 $mm.s^{-1}$, čímž se zajistila efektivní aktivace a hydrofilizace vnitřního povrchu **2** polypropylenových dutých vláken v celé jejich délce. Po úpravě plazmatem byl svazek dutých vláken důkladně z vnějšku i zevnitř promyt destilovanou vodou a následně byl vnitřek dutých vláken rovnoměrně pokoven vrstvou mědi s dobrou adhezí podle následujícího postupu.

Postup pokovení:

1) Propláchnutí roztokem kyseliny chlorovodíkové (HCl) s přídavkem smáčedla
2) Propláchnutí roztokem chloridu palladnatého ($PdCl_2$) o koncentraci 50 ÷ 200 $mg.l^{-1}$, chloridu cínatého ($SnCl_2$) o koncentraci 5 ÷ 20 $g.l^{-1}$ a HCl o koncentraci 100 - 200 $ml.l^{-1}$ při teplotě 25 °C po dobu 2 minut.
3) Urychlení reakce v roztoku HCl o koncentraci 80 ÷ 100 $ml.l^{-1}$ při teplotě 35 °C po dobu 2 minut.
4) Pokovení ve vodném roztoku po dobu 20 minut a teplotě 45 °C obsahující síran měďnatý ($CuSO_4$) o koncentraci 8 ÷ 10 $g.l^{-1}$, kyselinu ethylendiamintetraoctovou (EDTA) o koncentraci 24 ÷ 30 $g.l^{-1}$, hydroxid sodný (NaOH) o koncentraci 6 ÷ 8 $g.l^{-1}$ a formaldehyd o koncentraci 5 ÷ 7,5 $ml.l^{-1}$.

Příklad 3

Způsob a zařízení podle vynálezu byly aplikovány na aktivaci vnějšího povrchu **3** polyuretanového katetru o délce 100 mm, vnitřním průměru 1,4 mm a vnějším průměru 1,78 mm před následným pokrytím vrstvou chitosanu s antimikrobiálními účinky. Katetr, duté elektricky nevodivé těleso **1**, byl nejdříve v celé délce naplněn vnitřní elektricky vodivou kapalinou **4** tvořenou roztokem chloridu sodného (NaCl) v destilované vodě o koncetraci 100 g na kilogram rozpouštědla a vodivosti 130 $mS.cm^{-1}$. Po té do něj byla vložena uzemněná elektroda. Katetr spolu s uzemněnou elektrodou byl umístěn do reakční nádoby **12** o hloubce 10 cm takovým způsobem, aby byla zajištěna elektrická izolace mezi vnitřní a vnější elektricky vodivou kapalinou **4**, **5**. Do reakční nádoby **12** byla pomalu připouštěna vnější elektricky vodivá kapalina **5** tvořená roztokem NaCl o stejném složení jako v případě vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4**. Do vnější elektricky vodivé kapaliny **5** bylo přivedeno střídavé elektrické napětí **10** o amplitudě (špička-špička) 22 kV a frekvenci 20 kHz. Tímto způsobem bylo na vnější stěně **3** katetru, nad hladinou **8** vnější elektricky vodivé kapaliny **5**, při elektrickém výkonu 30 W generováno difúzní elektrické plazma, tvořící prstenec **11** kolem vnějšího obvodu katetru. Hladina **8** vnější elektricky vodivé kapaliny **4** v reakční nádobě **12** plynule stoupala rychlostí 3 $mm.sec^{-1}$ vůči povrchu katetru, přičemž jeho vnější povrch **3** byl vlivem plazmatu postupně aktivován v celé své délce a vznikly na něm volné radikály. Byl připraven 0,1 M roztok chitosanu o stupni deacetylace 75 až 85 %. Katetr s aktivovaným vnějším povrchem **3** byl ponořen na jednu minutu do takto připraveného roztoku, čímž došlo k navázání jednotek chitosanu a jeho dobré adhezi na povrch katetru. Přebytečné homopolymery chitosanu byly z povrchu katetru odstraněny očištěním v ultrazvukové lázni naplněné destilovanou vodou.

Příklad 4

Způsob a zařízení podle vynálezu byly aplikovány na imobilizaci nanočástic oxidu titaničitého (TiO_2) s antimikrobiálními účinky na vnějším povrchu **3** polyuretanového katetru, představujícího duté elektricky nevodivé těleso **1**, o délce 100mm, vnitřním průměru 1,4 mm a vnějším průměru 1,78 mm. Do katetru, který byl naplněn v celé délce vnitřní elektricky vodivou kapalinou **4**, roztokem chloridu sodného (NaCl) v destilované vodě o koncentraci 100 g na kilogram rozpouštědla a vodivosti 140 $mS.cm^{-1}$ byla vložena uzemněná elektroda. Katetr spolu s uzemněnou elektrodou byl umístěn do reakční nádoby **12** o hloubce 10 cm takovým způsobem,

aby byla zajištěna elektrická izolace mezi vnitřní a vnější elektricky vodivou kapalinou 4, 5. Reakční nádoba 12 byla naplněna do výšky 2 cm ode dna vnější elektricky vodivou kapalinou 5 se stejným složením jako vnitřní elektricky vodivá kapalina 4, obsahující navíc 0,5% hm. suspenze nanočástic TiO_2. Do vnitřní elektricky vodivé kapaliny 4 bylo přivedeno střídavé elektrické napětí 10 o amplitudě (špička-špička) 22 kV a frekvenci 20 kHz. Tím bylo nad hladinou 8 u vnější stěny katetru při elektrickém výkonu 30 W generováno difúzní elektrické plazma tvořící prstenec 11 na vnějším obvodu katetru. Hladina 8 vnější elektricky vodivé kapaliny 5 v reakční nádobě 12 plynule stoupala rychlostí 3 $mm.sec^{-1}$ vůči vnějšímu povrchu 3 katetru, přičemž jeho vnější povrch 3 byl vlivem plazmatu postupně aktivován a současně na něm se uložila tenká kompaktní vrstva nanočástic TiO_2 s dobrou adhezí k vnějšímu povrchu 3 katetru.

Příklad 5

Způsob a zařízení podle vynálezu byly aplikovány na aktivaci vnějšího povrchu 3 dutého elektricky nevodivého tělesa 1 tvořeného polytetrafluoretylenovou (PTFE) trubicí o délce 1 m, vnějším průměru 8 mm a tloušťce stěny 0,5 mm pro následné pokrytí takto aktivovaného povrchu 3 vrstvou polymeru kyseliny akrylové. Vnější povrch 3 trubice byl aktivován způsobem ilustrovaným na obr. 2. Trubice byla zcela naplněna vnitřní elektricky vodivou kapalinou 4, kterou představoval roztok chloridu sodného (NaCl) v destilované vodě o koncentraci 100 $g.kg^{-1}$ a vodivosti 130 $mS.cm^{-1}$. Do vnitřní části trubice byla připevněna elektroda pro střídavé vysoké napětí. PTFE trubice pak byla umístěna do reakční nádoby 12 o výšce 110 cm naplněné ode dna vnější elektricky vodivou kapalinou 5 o stejném chemickém složení jako u výše uvedené vnitřní elektricky vodivé kapaliny 4. Trubice byla do reakční nádoby 12 umístěna takovým způsobem, aby byla zachována elektrická izolace vnější a vnitřní elektricky vodivé kapaliny 4, 5. Do vnějšího elektricky vodivého roztoku byla vložena elektricky uzemněná elektroda a do vnitřní části trubice přivedeno střídavé napětí 10 o amplitudě (špička-špička) 22 kV, frekvenci 20 kHz a výkonu 50 W. Tím bylo nad hladinou 8 vnější elektricky vodivé kapaliny 5 na vnějším povrchu 3 dutého elektricky nevodivého tělesa 1 generováno difúzní elektrické plazma tvořící prstenec 11 po vnějším obvodu tělesa 1. Pozvolným napouštěním reakční nádoby 12 vnější elektricky vodivou kapalinou 5 se začala zvedat její hladina 8 rychlostí 1,5 $mm.s^{-1}$, čímž se docílilo homogenního ošetření plazmatem a aktivace vnějšího povrchu 3

PTFE trubice v celé její délce. Na vnějším povrchu **3** PTFE trubice se účinkem plazmatu vytvořily volné radikály a vnější povrch **3** se stal hydrofilním. Byl připraven 20% hm. vodný roztok kyseliny akrylové (MERC Ltd.). Roztok byl nejprve po dobu 20 minut probubláván dusíkem. Do takto připraveného roztoku byla ponořena aktivovaná PTFE trubice. Roztok i s trubicí se následně nechal reagovat v uzavřené nádobě při teplotě 60°C po dobu 1 hodiny. Po vyjmutí z nádoby byla PTFE trubice promyta destilovanou vodou a osušena. Tímto způsobem se na vnějším povrchu vytvořila 200 nm silná naroubovaná a neporézní vrstva kyseliny polyakrylové s dobrou adhezí k povrchu trubice. Povrch PTFE trubice upravený podle uvedeného postupu má vynikající smáčitelnost.

Příklad 6

Způsob a zařízení podle vynálezu byly aplikovány na pokrytí vnějšího povrchu **3** PTFE trubice, představující duté elektricky nevodivé těleso **1**, o délce 1 m, vnějším poloměru 8 mm a tloušťce stěny 0,5 mm biokompatibilním hydrogelem. PTFE trubice byla zcela naplněna vnitřní elektricky vodivou kapalinou **4**, kterou představoval roztok chloridu sodného (NaCl) v destilované vodě o koncentraci 100 $g.kg^{-1}$ a vodivosti 130 $mS.cm^{-1}$. Následně byla upevněna do válcové reakční nádoby **12** o délce 110 cm a průměru 5 cm takovým způsobem, aby byla zajištěna elektrická izolace mezi vnější a vnitřní elektricky vodivou kapalinou **4**, **5**. Dno reakční nádoby **12** bylo naplněno do výšky 1 cm vnější elektricky vodivou kapalinou **5**, kterým byl 30% obj. vodný roztok organických látek obsahující 70 % akrylamidu, 29 % kyseliny akrylové a 1 % *N,N*-metylen-bis-akrylamidu. Vnější elektricky vodivá kapalina **5** byla elektricky uzemněna, zatímco do vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** bylo přivedeno záporné pulzní elektrické napětí **10** o amplitudě 100 kV, šířce náběhové hrany pulzu 20 ns, pološířce pulzu 2 μs a frekvenci 100 Hz generované pomocí rotujícího jiskřiště. Tím způsobem bylo nad hladinou **8** vnější elektricky vodivé kapaliny **5** při vnějším povrchu **3** generováno difúzní elektrické plazma tvořící prstenec kolem vnějšího obvodu dutého tělesa **1**. Pozvolným napouštěním reakční nádoby **12** vnější elektricky vodivou kapalinou se začala zvedat její hladina rychlostí 1 $mm.s^{-1}$, čímž se docílilo homogenního ošetření plazmatem PTFE trubice v celé její délce. Na jejím vnějším povrchu působením plazmatu došlo k nanesení hydrogelu kopolymeru výše uvedených monomerů.

Příklad 7

Způsob a zařízení podle vynálezu byly aplikovány na hydrofilizaci vnitřního povrchu **2** dutého elektricky nevodivého tělesa **1**, komerčního plastového sáčku na krev, který byl vyroben z měkčeného PVC. Sáček byl nejdříve zcela naplněn vnitřní elektricky vodivou kapalinou **4**, kterou byla destilovaná voda s přídavkem chloridu sodného o koncentraci 100 $g.kg^{-1}$ a vodivosti 130 $mS.cm^{-1}$. Po té byl umístěn do reakční nádoby **12** s vnější elektricky vodivou kapalinou **5**, kterou byla běžná pitná voda o elektrické vodivosti 0,3 $mS.cm^{-1}$. Mezi vnější a vnitřní elektricky vodivou kapalinu **4**, **5** bylo vloženo střídavé elektrické napětí **10** o amplitudě (špička-špička) 15 kV a frekvenci 50 kHz a zároveň byl do sáčku přiváděn plynný argon takovým způsobem, aby ze sáčku postupně vytlačel vnitřní elektricky vodivou kapalinu **4**. Přívod argonu a tím i pokles hladiny **6** vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** vůči stěnám sáčku byl nastaven na rychlost přibližně 5 $mm.s^{-1}$. Tímto způsobem bylo nad hladinou **6** vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** ve směsi argonu a vodních par při stěnách sáčku generováno difúzní elektrické plazma. Účinkem plazmatu se vnitřní povrch **2** sáčku hydrofilizoval, což je výhodné z hlediska jeho hematologické kompatibility. Měřením zeta potenciálu a in vitro měřením buněčných kultur bylo zjištěno, že v porovnání s původním povrchem je vnitřní povrch **2** opracovaný plazmatem více záporně nabitý, čímž se významně snižuje záchyt buněk fibroblastů. Zařízení pro postupné nastavení výšky hladiny **6** vnitřní elektricky vodivé kapaliny **4** a hladiny **8** vnější elektricky vodivé kapaliny **5** je tvořeno přívodem argonu.

Průmyslová využitelnost

Způsob plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa a zařízení pro provádění tohoto způsobu lze využít především ve výrobních procesech a v technické praxi, kde je často potřebné upravit vlastnosti vnějších a vnitřních povrchů produktů vyrobených z dielektrických materiálů, jako například polymerních materiálů, skla a keramiky, za účelem získání požadovaných povrchových vlastností pro jejich konečné použití.

Přehled vztahových značek

Seznam vztahových značek

1 elektricky nevodivé duté těleso

2 vnitřní povrch elektricky nevodivého dutého tělesa

3 vnější povrch elektricky nevodivého dutého tělesa

4 vnitřní elektricky vodivá kapalina

5 vnější elektricky vodivá kapalina

6 hladina vnitřní elektricky vodivé kapaliny

7 vnitřní objem plynu

8 hladina vnější elektricky vodivé kapaliny

9 vnější objem plynu

10 v čase proměnlivé elektrické napětí

11 prstenec elektrického plazmatu

12 reakční nádoba

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa (1), **vyznačující se tím, že** na vnitřní povrch (2) dutého elektricky nevodivého tělesa (1) a/nebo na vnější povrch (3) dutého elektricky nevodivého tělesa (1) se působí vrstvou elektrického plazmatu povrchového dielektrického bariérového výboje generovaného v objemu (7, 9) plynu střídavým nebo impulzním napětím (10) s amplitudou vyšší než 100 V z dvojice kapalných elektrod tvořených vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4) uspořádanou uvnitř dutého elektricky nevodivého tělesa (1) a vnější elektricky vodivou kapalinou (5) uspořádanou vně dutého elektricky vodivého tělesa (1), přičemž elektrické plazma se generuje nad hladinou (6, 8) elektricky vodivé kapaliny (4, 5), kde v objemu (7, 9) plynu vzniká vrstva elektrického plazmatu tvořící prstenec (11) kopírující tvar povrchu (2, 3) dutého elektricky nevodivého tělesa (1), přičemž elektrický odpor mezi kapalnými elektrodami je větší než 10 kOhm.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nejprve se duté elektricky nevodivé těleso (1) vloží do reakční nádoby (12), v dalším kroku se reakční nádoba (12) kolem dutého tělesa (1) vyplní vnější elektricky vodivou kapalinou (5), která se elektricky uzemní a následně se vnitřní objem dutého elektricky nevodivého tělesa (1) postupně plní vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4), do níž se přivede střídavé napětí (10), kterým se nad hladinou (6) vnitřní elektricky vodivé kapaliny (4) generuje prstenec (11) elektrického plazmatu, a hladina (6) vnitřní elektricky vodivé kapaliny (4) se postupně zdvihá, čímž se ošetřuje vnitřní povrch (2) dutého elektricky nevodivého tělesa (1) po celé své délce.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se nejprve vyplní vnitřní objem dutého elektricky nevodivého tělesa (1) vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4), která se elektricky uzemní, následně se reakční nádoba (12) kolem dutého elektricky nevodivého tělesa (1) postupně plní vnější elektricky vodivou kapalinou (5), do níž se přivede střídavé napětí (10), kterým se nad hladinou (8) vnější elektricky vodivé kapaliny (5) generuje prstenec (11) elektrického plazmatu a hladina (8) vnější elektricky vodivé kapaliny (5) se postupně zdvihá.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se duté elektricky nevodivé těleso (1) vloží do reakční nádoby (12) a následně se reakční nádoba (12) postupně plní vnější elektricky vodivou kapalinou (5) a současně se duté elektricky nevodivé těleso (1) postupně plní vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4), přičemž do jedné kapalné elektrody se přivede střídavé napětí (10) a druhá kapalná elektroda se uzemní, a prstenec (11) elektrického plazmatu se generuje současně nad vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4) a nad vnější elektricky vodivou kapalinou (5).

5. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že plazma se generuje za tlaku plynu vyššího než 10 kPa a menšího než 200 kPa.

6. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že frekvence v čase proměnlivého elektrického napětí (10) přiváděného mezi vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4) a vnější elektricky vodivou kapalinou (5) je v intervalu 50 Hz až 20 MHz.

7. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že amplituda napětí (10) přiváděného mezi vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4) a vnější elektricky vodivou kapalinou (5) je v intervalu 100 V až 200 kV.

8. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že vnitřní elektricky vodivá kapalina (4) a/nebo vnější elektricky vodivá kapalina (5) obsahuje alespoň 50 % obj. vody.

9. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že vnitřní elektricky vodivá kapalina (4) a/nebo vnější elektricky vodivá kapalina (5) obsahuje alespoň 1 % obj. uhlovodíkových sloučenin.

10. Způsob podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že vnitřní elektricky vodivá kapalina (4) a/nebo vnější elektricky vodivá kapalina (5) obsahuje dispergované anorganické nanočástice.
11. Zařízení pro provádění způsobu plazmové úpravy vnitřního a/nebo vnějšího povrchu dutého elektricky nevodivého tělesa (1) podle nároků 1 až 10,

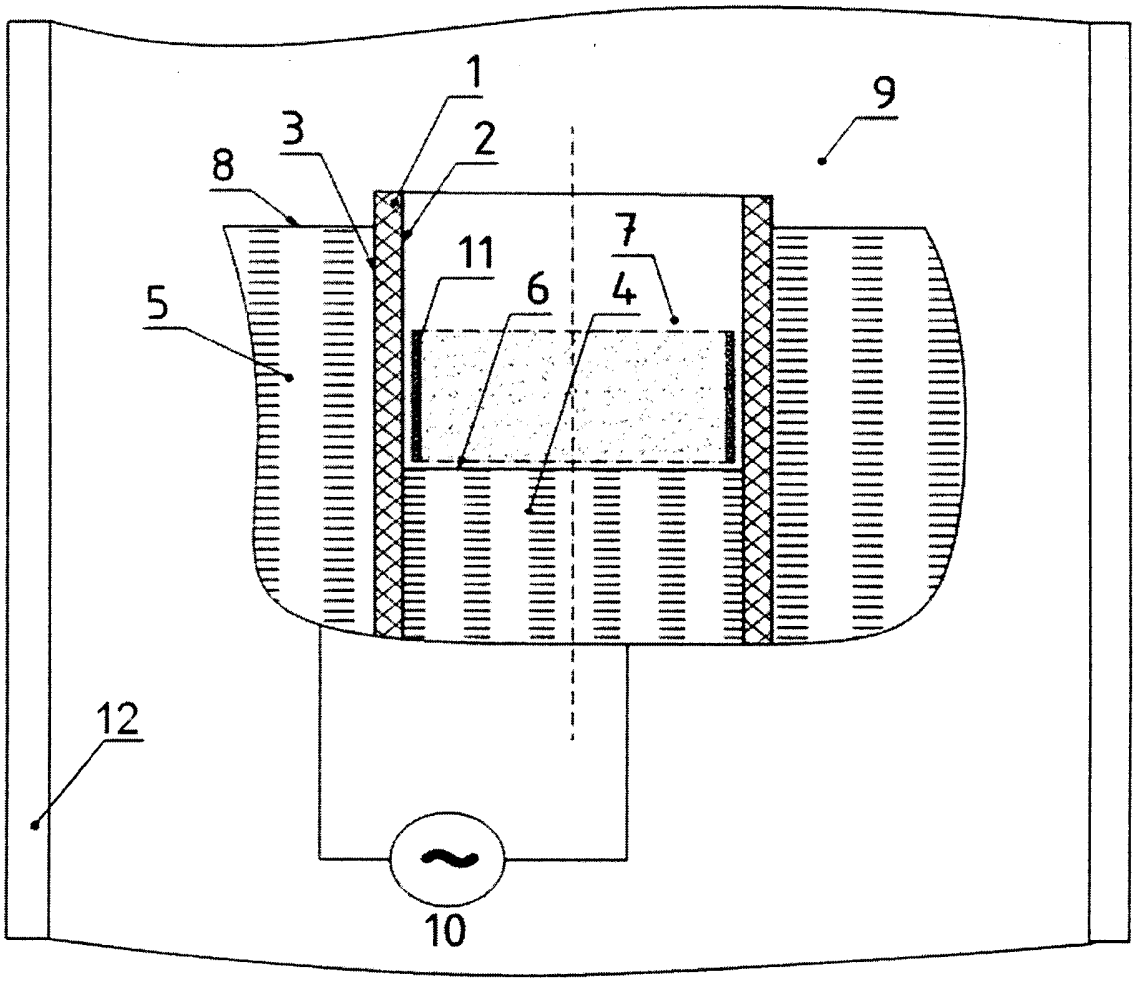
vyznačující se tím, že zařízení zahrnuje reakční nádobu (12) pro vertikální uložení dutého elektricky nevodivého tělesa (1) a dvě kapalné elektrody, z nichž jedna je tvořena vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4) vyplňující objem dutého elektricky nevodivého tělesa (1) a druhá je tvořena vnější elektricky vodivou kapalinou (5) vyplňující reakční nádobu (12) kolem dutého elektricky nevodivého tělesa (1), a nad hladinou (6) vnitřní elektricky vodivé kapaliny (4) je vnitřní objem (7) plynu a nad hladinou (8) vnější elektricky vodivé kapaliny (5) je vnější objem (9) plynu, přičemž elektrický odpor mezi vnitřní elektricky vodivou kapalinou (4) a vnější elektricky vodivou kapalinou (5) je větší než 10 kOhm a zařízení je opatřeno zdrojem střídavého nebo impulzního elektrického napětí (10) o amplitudě vyšší než 100 V pro vytvoření vrstvy difúzního elektrického plazmatu tvořícího prstenec (11) kopírující tvar dutého elektricky nevodivého tělesa (1) nad hladinou (6) vnitřní elektricky vodivé kapaliny (4) ve vnitřním objemu plynu (7) nebo nad hladinou (8) vnější elektricky vodivé kapaliny (5) ve vnějším objemu plynu (9).

12. Zařízení podle nároku 11 **vyznačující se tím**, že zahrnuje zařízení pro postupné nastavení výšky hladiny (6) vnitřní elektricky vodivé kapaliny (4) ve vnitřním objemu dutého elektricky nevodivého tělesa (1) a/nebo zařízení pro postupné nastavení výšky hladiny (8) vnější elektricky vodivé kapaliny (5) ve vnitřním objemu reakční nádoby (12) kolem dutého elektricky nevodivého tělesa (1).

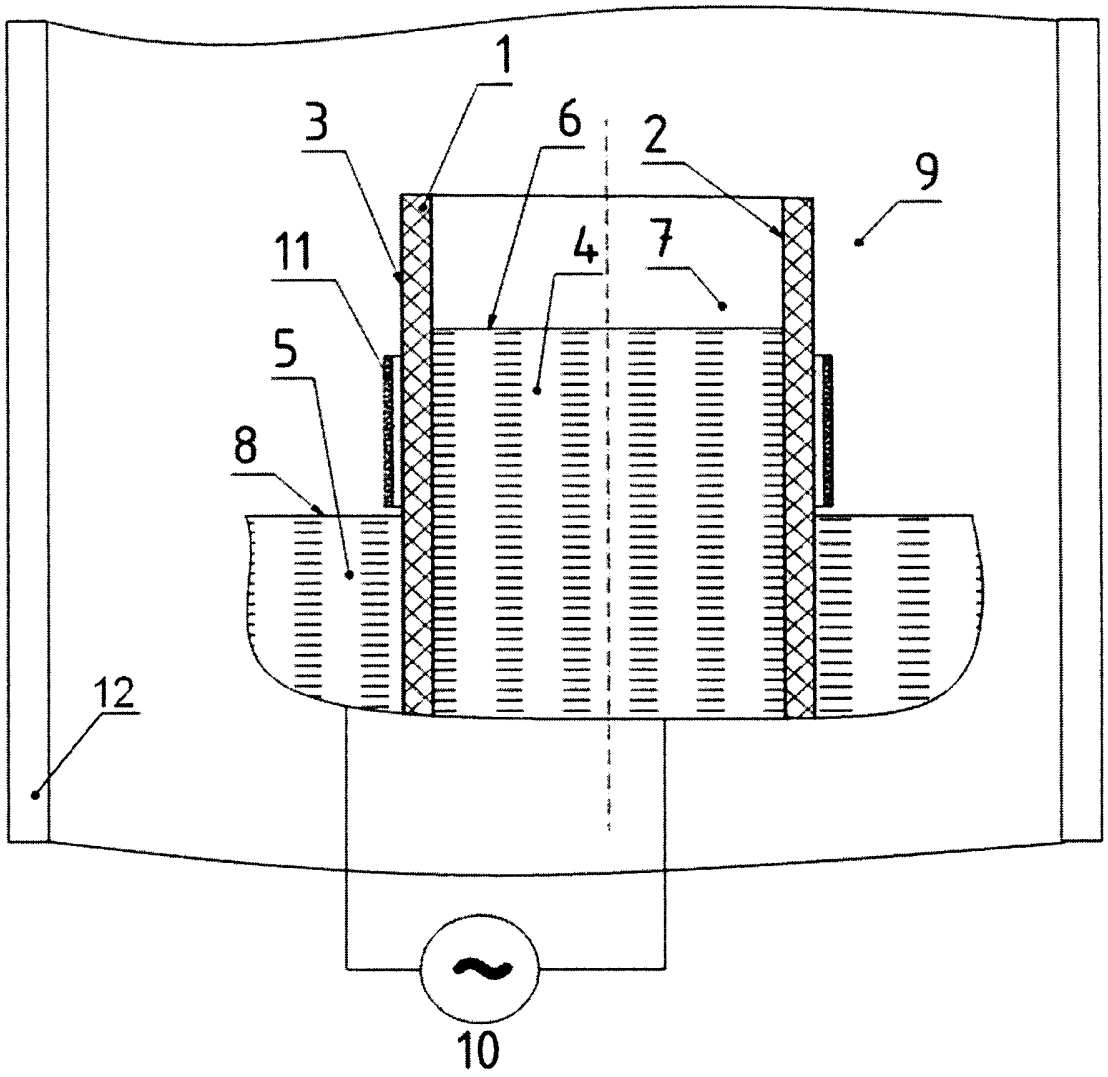
PV 2013 - 1045

19.12.13

OBR.1



OBR.2



OBR.3

