



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00639**

(22) Data de depozit: **21/08/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

(41) Data publicării cererii:
27/02/2015 BOPI nr. **2/2015**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **STAN GEORGE,**
STR. PROF. DR. GHEORGHE MARINESCU
NR. 14, BÂRLAD, VS, RO;
• **POPA ADRIAN-CLAUDIU,**
BD. IULIU MANIU NR. 79, BL. 1, SC. 1,
AP. 3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

C. C. MARDARE, A. I. MARDARE ET.AL,
"DEPOSITION OF BIOACTIVE
GLASS-CERAMIC THIN-FILMS BY RF
MAGNETRON SPUTTERING", JOURNAL
OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY
23, P.1027-1028, 2003; G. E. STAN, D.
BOJIN, "ADHERENT GLASS-CERAMIC
THIN LAYERS WITH BIOACTIVE
POTENTIAL DEPOSITED BY MAGNETRON
SPUTTERING TECHNIQUES", U.P.B. SCI.
BULL, SERIES B, VOL.72, PP.187-190,
2010; CN 101623513 B

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A UNUI IMPLANT
CU ACOPERIRE DIN STICLĂ BIOACTIVĂ,
PENTRU RESTAURAȚII DENTARE**



1 Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui implant dentar cu osteointegrare
rapidă, pentru restaurații dentare, prin depunerea pe substraturi implantologice cu geometrie
3 tridimensională.

 În prezent, medicina modernă face tot mai des apel la diferite materiale sintetice (denu-
5 mite generic „biomateriale”), pentru a ranforșa, a trata sau a proteza țesuturile vii. Biomaterialele
trebuie să satisfacă simultan o serie de criterii de calitate: mecanice (duritate, rezistență la
7 deformare, șoc sau oboseală), chimice (stabilitate, rezistență la coroziune) și biologice (compati-
bilitate cu țesutul înconjurător). Un domeniu în care s-a investit și se investește foarte mult la
9 nivel mondial este stomatologia și în mod special chirurgia ortopedică, în încercarea de etalare
de noi produse implantologice performante, destinate operațiilor chirurgicale de refacere sau
11 înlocuire a părților și țesuturilor osoase bolnave sau lezate.

 Pe parcursul ultimelor patru decenii, pentru fabricarea implanturilor și dispozitivelor
13 protetice au fost preferate biomaterialele metalice, datorită proprietăților mecanice excelente
ale acestora, însă majoritatea biomaterialelor metalice (oțeluri inoxidabile, aliaje Co-Cr sau
15 aliaje de titan) nu posedă calități chimice și biologice satisfăcătoare din punct de vedere
medical, deoarece prezintă riscul unor reacții biologice adverse pentru un număr mare de
17 biomateriale metalice.

 Chiar și în cazul titanului (Ti) și aliajelor sale de uz medical - materiale implantologice
19 moderne, care cunosc astăzi o răspândire largă la nivel mondial (datorită rezistenței remarcabile
la coroziune, și proprietăților excelente de elasticitate, duritate și rezistență mecanică, raportate
21 la densitatea masică mică ($4,5 \text{ g/cm}^3$), apropiată de a osului), acumulările de ioni metalici în varii
organe, semnalate în cadrul testelor *in vivo* pe model animal, induc incertitudini asupra eficienței
23 lor terapeutice și siguranței în exploatare pe termen lung.

 În plus, suprafața metalică sau pasivată a implanturilor este recunoscută a fi doar
25 biotolerată, neconducând la o osteointegrare rapidă și eficientă a implanturilor în țesuturile
conjunctive dure tip gazdă. Post-operator au fost semnalate foarte frecvent încapsulări cu țesut
27 fibros neaderent, care înconjoară implantul metalic, având ca scop izolarea acestuia de mediul
intern, fapt ce poate împiedica propagarea corectă a tensiunilor biomecanice, și chiar dislocarea
29 implantului.

 În vederea augmentării biocompatibilității și a inducerii unei fixări naturale a implantului
31 în situl de implantare prin procese biomimetice de osteointegrare, s-a introdus conceptul
acoperirii dispozitivelor medicale metalice, posedând proprietățile mecanice optime, cu straturi
33 din alte materiale, cel mai adesea ceramice, cu biocompatibilitate superioară și rol biologic activ.
Un material bioactiv este acela „care induce un răspuns biologic specific, ce culminează cu
35 formarea unei legături puternice între țesut și implant” (**P. Ducheyne, J. Bone Joint. Surg. 76-B (1994) 861**). Materialele bioactive pot astfel conduce, în contact cu mediul intertisular, la
37 stimularea refacerii țesuturilor osoase, și la formarea de structuri conective puternice la interfața
cu osul.

 Hidroxiapatita de calciu cristalină (HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), care este componenta minerală
39 majoritară a țesutului osos, este în prezent cel mai cunoscut material bioactiv, cu o capacitate
41 osteoconductivă dovedită prin teste clinice. În ultimele două decenii, HA a fost aplicată sub
formă de acoperiri groase (sute de micrometri) sintetizate prin plasma spray, în special pentru
43 protezele articulației șoldului (pentru cupa acetabulară sau pentru tija intramedulară femurală).

 Straturile groase sunt însă susceptibile la o aderență redusă și chiar la apariția
45 fenomenelor de delaminare din cauza încărcării mecanice sau oboselii și/sau diferenței dintre
coeficienții de dilatare termică dintre HA și Ti.

Alte inconveniente greu de evitat în cazul acoperirilor de HA groase, fabricate prin plasma spray, sunt fragilitatea, neomogenitatea compozițională (aceasta fiind și cauza unui proces de solubilizare <i>in vivo</i> greu predictibil) și viteza lentă de osteointegrare. Nu se întrevăd îmbunătățiri importante în cercetarea legată de acest material.	1 3
Piața implanturilor cunoaște astăzi o dezvoltare explozivă datorită creșterii speranței de viață și accesibilității la servicii medicale de calitate. De aceea găsirea unor noi materiale, noi modele arhitecturale implantologice și tehnici de depunere ale acestor noi tipuri de structuri reprezintă o obligativitate pentru cercetătorii din domeniul biomaterialelor.	5 7
O soluție alternativă hidroxiapatitei este reprezentată de sticla bioactivă (sau biosticla, BG), compus chimic ce face parte dintr-o familie compozițională recunoscută a avea proprietățile de bioactivitate cele mai bune, fapt demonstrat de realizarea conexiunii cu țesuturile vii într-un interval temporal redus. Biosticlele au o structură reprezentată de o matrice amorfă de SiO ₂ care înglobează în principal atomi de Ca și P, dar și alte elemente, precum Na, Mg, K, F, Zn sau Sr, care vor putea iniția și stimula procesul de biomineralizare (formarea unui strat gros, rugos și cristalin de hidroxiapatită (L.L. Hench, J Am Ceram Soc. 74 (1991) 1487), necesar realizării legăturii dintre implant și țesutul conjunctiv dur (osul)).	9 11 13 15
Până în prezent sticlele bioactive au fost folosite clinic doar sub formă de pulberi sau volume solide, ca suport sau starter regenerativ în cadrul aplicațiilor stomatologice sau ortopedice. În practica medicală nu se găsesc implanturi comerciale bioactive pe bază de acoperiri groase sau filme subțiri de biosticlă.	17 19
Proprietățile mecanice deficitare la interfața BG/Ti, determinate de diferența mare dintre coeficienții de dilatare termică a compozițiilor clasice de BG ($\sim 15...17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (L.L. Hench, J Am Ceram Soc. 74 (1991) 1487) și Ti sau aliaje ale sale $\sim 9,2...9,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), sunt cele care au împiedicat dezvoltarea de aplicații clinice fezabile.	21 23
Însă în perioada recentă au fost realizate progrese remarcabile în domeniul biosticlelor (J.R. Jones, A. Clare, "Bio-glasses: An Introduction", John Wiley & Sons Ltd, 2012; US 4775646 A; US 6482444 B1; 20090208428). Prin realizarea de substituții oxidice (cu MgO, ZnO, SrO, CaF ₂ , B ₂ O ₃ și/sau Ag ₂ O - J.R. Jones, A. Clare, Bio-glasses: An Introduction, John Wiley & Sons Ltd, 2012) în compoziția biosticlei originare (wt. %: 45-SiO ₂ , 24,5-CaO, 24,5-Na ₂ O și 6-P ₂ O ₅ - L.L. Hench, J Am Ceram Soc. 74 (1991) 1487), s-a reușit reducerea semnificativă a coeficienților de dilatare termică, fără modificarea potențialului biologic al biomaterialelor, ceea ce poate deschide calea către dezvoltarea de acoperiri implantologice viabile uzului clinic la scară largă.	25 27 29 31 33
Părintele biosticlei, L.L. Hench, prezintă în premieră în documentul US 4775646 A (" <i>Partial substitution of calcium oxide with calcium fluoride; prosthetic devices</i> ") un procedeu de realizare, prin tehnica clasică de topice-răcire rapidă, a unui nou sistem compozițional de BG, cu substituție controlată de CaO cu CaF ₂ , prezentând proprietăți de bioactivitate excelente atunci când este expus în soluții fiziologice sintetice. Autorii indică faptul că materialele BG sintetizate sunt potrivite pentru fabricarea de acoperiri pentru implanturi cu încărcări mecanice mari.	35 37 39
În documentul US 6482444 B1 (" <i>Silver-containing, sol/gel derived bioglass compositions</i> ") se prezintă o metodă de realizare prin tehnologia umedă sol-gel de biosticle dopate cu ioni de argint (Ag ₂ O: 0,1...12 wt %), capabile să inducă atât o biomineralizare rapidă, cât și o acțiune antimicrobiană.	41 43
De asemenea, în documentul 20090208428 (intitulat " <i>Bioactive glass</i> ") se prezintă o metodă fiabilă de realizare de pulberi de biosticlă prin substituții multiple în formula chimică clasică (SrO, K ₂ O, MgO, ZnO, B ₂ O ₃ , CaF ₂ și Ag ₂ O).	45 47

Documentul **WO 2009081120 A1** ("*Bioactive glass coatings*") prezintă o metodă de realizare de biosticle (familia compozițională propusă conținând: 35...53 mol %; SiO_2 , 2...11 mol %; Na_2O ; cel puțin 2% de CaO , MgO și K_2O ; 0...15 mol % ZnO , 0...2 mol % B_2O_3 și 0...9 mol % P_2O_5) cu coeficienți de dilatare termică compatibili cu cei ai aliajelor de tip Ti6Al4V și Co-Cr. Nu sunt prezentate rezultatele aplicării practice a biosticlelor pentru prepararea de acoperiri implantologice.

Din lucrarea autorilor: **C.C. Mardare, A.I. Mardare et al.**, "*Deposition of bioactive glass-ceramic thin-films by RF magnetron sputtering*", **Journal of the European Ceramic Society** **23 (2003) 1027-1030**, este cunoscut un procedeu de depunere a unor straturi bioactive tip sticlă bioactivă ceramică din familia: SiO_2 - CaO - MgO - P_2O_5 pe un substrat de titan, prin pulverizare în plasmă în câmp magnetron în regim de radio-frecvență, la o putere de circa 100 W și în atmosferă de Ar, la o presiune de 1 Pa, după depunere probele fiind tratate termic la 950°C.

De asemenea, lucrarea **G.E. Stan, D. Bojin**, "*Adherent glass-ceramic thin layers with bioactive potential deposited by magnetron sputtering techniques*", **U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 72, Iss.2, 2010, pp. 187-190**, prezintă un procedeu de depunere a unor straturi bioactive tip sticlă bioactivă ceramică din familia: SiO_2 - CaO - P_2O_5 - Na_2O pe un substrat de titan, prin pulverizare în plasmă, în câmp magnetron, în regim de radio-frecvență, la o putere de circa 100 W și în atmosferă de Ar cu presiunea de 0,45 Pa, cu o distanță țintă-substrat de 30 mm, și o temperatură de depunere joasă, de până la 150°C, după depunere probele fiind tratate termic la 700°C, iar documentul **CN 101623513 B** prezintă un procedeu de obținere a unei sticle bioactive care conține drept componente principale SiO_2 - CaO - P_2O_5 , la care poate fi adăugat MgO , ZnO etc., aplicabil în particular la acoperirea unui material de restaurare a țesuturilor osoase, sau pentru implanturi osoase de tipul celor dentare.

În cazul utilizării de acoperiri groase micrometrice de sticlă bioactivă există însă riscul real de apariție a micro-mișcărilor implantului *in situ*, care pot conduce implicit și la creșterea riscului de eșec a dispozitivului medical în cauză.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în prezentarea elementelor tehnice de obținere a unui implant dentar (tip șurub Alpha-Bio) cu osteointegrare rapidă, pentru restaurații dentare, prin depunere de straturi subțiri din sticlă bioactivă, care să prezinte o foarte bună aderență la substrat, și capacitate de biomineralizare adecvată.

Procedeul propus, de realizare a unei acoperiri de BG uniforme, aderente și înalt bioactive pe implant dentar, în vederea accelerării procesului de osteointegrare, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că va consta în depunerea de straturi subțiri de BG prin pulverizare magnetron în regim de radiofrecvență, cu utilizarea ca țintă-catod a unui nou sistem compozițional de sticlă bioactivă cu capacitate antimicrobiană, fără oxizi metalici alcalini (SiO_2 - CaO - MgO - P_2O_5 - ZnO - SrO), pentru realizarea de filme subțiri de BG (~500 nm) prin tehnica RF-MS, pe un șurub dentar rotit în timpul depunerii prin pulverizare magnetron cu viteză lentă (1,5 rot/min). Condițiile de depunere sunt: presiune de lucru de 0,45 Pa, putere: 75 W, atmosferă inertă de argon și distanță țintă-substrat de 25 mm.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea unor implanturi dentare cu geometrie tridimensională, acoperite cu filme subțiri BG aderente, cu abateri compoziționale și structurale față de țintă minime, având proprietăți bioactive și antimicrobiene excelente;

- acoperirile de BG subțiri au proprietăți structurale și biologice superioare, pe implanturi dentare (șuruburi) fiind de așteptat să determine osteointegrarea rapidă și să conducă la sporirea confortului pacientului prin scurtarea timpului de vindecare;

- prin introducerea unui design implantologic bazat pe filme biofuncționale BG subțiri se poate spori considerabil siguranța în operare;

- producerea unor acoperiri bioactive subțiri implică și o reducere semnificativă a timpului de procesare cu consecințe economice pozitive directe.	1
Invenția este prezentată pe larg în continuare, cu referire și la fig. 1...8, ce reprezintă:	3
- fig. 1, captură din timpul procesului de biofuncționalizare a implantului dentar cu acoperire de BG prin pulverizare în câmp magnetron;	5
- fig. 2, imagini ale unui implant dentar (șurub de Ti6Al4V) simplu și ale unui implant dentar biofuncționalizat cu BG;	7
- fig. 3a,b, morfologia suprafeței acoperirii BG evidențiată prin imagini de microscopie electronică de baleiaj (a - vedere panoramică; b - vedere în detaliu);	9
- fig. 4, cartografiere compozițională EDS, realizată pe suprafața filmului BG depus pe implantul dentar;	11
- fig. 5, spectrele FTIR comparative ale țintei catod (sursa) și filmului de BG simplu depus pe substrat metalic;	13
- fig. 6, morfologia suprafeței implantului biofuncționalizat cu BG după imersia timp de 28 de zile, în condiții biomimetice în soluție fiziologică sintetică;	15
- fig. 7, spectrele FTIR comparative ale filmului de BG înainte (linie albastră) și după imersia timp de 28 de zile în condiții biomimetice, în soluție fiziologică sintetică (linie maro). Cu linie magenta este figurat spectrul unei pulberi înalt cristaline de hidroxiapatită;	17
- fig. 8, diagrama de raze X a implantului dentar biofuncționalizat cu BG, înregistrată după 28 de zile de testare <i>in vitro</i> în condiții biomimetice în soluție fiziologică sintetică.	19
Spre deosebire de metodele de depunere concurente, tehnologia de depunere prin pulverizare în câmp magnetron în regim de radio-frecvență (RF-MS) permite sintetizarea de filme uniforme cu aderență foarte bună pe substraturi de dimensiuni mari, având chiar și geometrii complexe tridimensionale. Un alt avantaj al RF-MS este reprezentat de ușurința realizării transferului (scalării) la nivel industrial.	21
Sticlele bioactive fără oxizi alcalini pot elimina o serie de dezavantaje ale sistemelor compoziționale consacrate, prin reducerea coeficientului de dilatare termică până la valori apropiate de Ti și aliajele sale de grad medical, sau a higroscopicității, fără scăderea potențialului osteointegrator.	23
Potrivit invenției, înaintea biofuncționalizării cu straturi de BG, implanturile dentare se degresează în acetonă și apoi se spală prin ultrasonare în alcool izopropilic timp de câte 10 min, și se usucă prin purjare în argon (similar cu soluția din RO 128190 B1).	25
Obiectivul invenției, constând în fabricarea de implanturi dentare biofuncționalizate cu BG prin metoda RF-MS, s-a realizat cu ajutorul unui sistem de depunere tip UVN-75-R1.	27
În cadrul procesului de depunere prin RF-MS s-a utilizat o țintă din pulbere de BG (mol %: 40-SiO ₂ , 34-CaO, 15-MgO, 6-P ₂ O ₅ , 4-ZnO și 1-SrO), sintetizată prin metoda clasică de topire-răcire rapidă, utilizând ca reactivi chimici SiO ₂ , CaCO ₃ , MgCO ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , ZnO și SrCO ₃ . Implanturile dentare sub formă de șurub din super-aliaje Ti6Al4V (producător Alpha-Bio) au fost fixate pe un ax rotitor paralel cu suprafața țintei, aflată la o distanță de 25 mm.	29
Procedura de depunere a început prin realizarea inițial în incinta de lucru a unui vid de 10 ⁻³ Pa, urmată apoi de o etapă de degazare a substraturilor prin încălzirea lor până la 400...500°C cu ajutorul unei lămpi incandescente. Într-o etapă ulterioară a fost introdus gazul de lucru și, înaintea procesului de depunere propriu-zisă, s-a realizat o corodare a substraturilor într-o plasmă de argon produsă de un plasmatron cu filament de wolfram (similar RO 128190 B1), în scopul curățării și activării suprafețelor implanturilor dentare metalice.	31
Implanturile (3D) tip șurub dentar au fost rotite în plasmă magnetron cu o viteză de 1,5 rot/min, în vederea asigurării unei bune calități a stratului de BG de funcționalizare atât din punct de vedere al uniformității compozițional-structurale, cât și al grosimii.	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

Filmele de BG au fost preparate în modul RF (1,78 MHz) la o presiune de argon de 0,45 Pa și putere de 75 W. Temperatura maximă a substraturilor în timpul depunerii a ajuns la maximum 150°C, filmele obținute fiind vitroase.

În fig. 1 este prezentată o captură reprezentativă din timpul procesului de depunere. În fig. 2 este prezentată o fotografie comparativă a unui implant tip șurub de titan biofuncționalizat cu BG, și a unui implant simplu nedepus. În fig. 3 sunt prezentate imagini de microscopie electronică de baleiaj (SEM) tipice acoperirilor BG depuse pe șuruburi de Ti cu suprafața rugoasă, filmul copiind fidel relieful substratului metalic. Un strat de BG cu grosime de 500 nm este suficient pentru acoperirea continuă și omogenă chiar și a unui astfel de profil complex, așa cum au arătat cartografiile elementale EDS (fig. 4).

Spectrele IR (fig. 5) ale filmelor de BG au prezentat o alură similară materialului utilizat ca țintă catod, caracterizate prin prezența unei benzi centrale largi (specifice unui material cu un grad înalt de dezordine), având două maxime pronunțate, poziționate la $\sim 921 \text{ cm}^{-1}$ (mod de întindere a legăturilor Si-O în unitățile structurale Q^2) și $\sim 1003 \text{ cm}^{-1}$ (mod de întindere a legăturilor Si-O în unitățile structurale Q^3), dar și un umăr de mică intensitate situat la $\sim 855 \text{ cm}^{-1}$ (corespunzând vibrațiilor de întindere a legăturilor Si-O din unitățile structurale Q^1).

Dominanța benzilor de vibrație aparținând grupărilor silicat Q^2 (cu 2 atomi de oxigen nepunctați) demonstrează gradul puternic de depolimerizare al rețelei biosticlei, datorat prezenței unei concentrații mari de modificatori de rețea în structură. O astfel de structură este benefică unei bioactivități sporite [J.R. Jones, A. Clare, **Bio-glasses: An Introduction**, John Wiley & Sons Ltd, 2012; WO 2009081120 A1].

Se observă excelența similitudine a structurii filmului BG cu cea etalată de spectrul pulberii țintă (fig. 5), atât din punct de vedere al raportului Q^2/Q^3 , cât și al poziției benzilor de vibrație. Este indicată astfel o foarte bună replicare a compoziției și structurii materialului sursă în cadrul algoritmului tehnologic propus.

Varierea parametrilor principali de lucru (de exemplu, presiune de depunere, compoziție, atmosferă de lucru) conduce la modificări controlabile ale compoziției și structurii filmelor BG depuse.

Testarea aderenței filmelor BG (0,45 Pa argon) a fost realizată pe structuri depuse pe plăcuțe de Ti6Al4V prin metoda „pull-out test”, conform standardelor (ASTM D4541-09e1 și ISO 4624). Valori mai mari de 60 MPa, deci superioare celor impuse de standardele internaționale, au fost obținute pentru acoperirile implantologice (ISO 13779-2:2009).

Bioreactivitatea implanturilor funcționalizate cu BG a fost investigată prin imersie în soluții fiziologice sintetice (simulated body fluid, SBF), cu următoarea concentrație ionică (în mMol): 142 Na^+ , 5 K^+ , 2,5 Ca^{2+} , 1,5 Mg^{2+} , 147,8 Cl^- , 4,2 HCO_3^- , 1,0 HPO_4^{2-} și 0,5 SO_4^{2-} . pH-ul soluției a fost ajustat la 7,4 cu *tris*-hidroximetil-aminometan și soluție de HCl (standardul ISO/FDIS 23317:2007). Testele de evaluare a capacității de biomineralizare, realizate conform standardului ISO/FDIS 23317:2007, au fost efectuate prin imersarea probelor timp de 28 de zile.

Identificarea modificărilor survenite în urma testării *in vitro* în condiții biomimetice a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie în IR cu transformată Fourier în modul reflexie totală atenuată (FTIR-ATR, rezoluție 4 cm^{-1} , scanare între $4000\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$) și difracție de raze X în incidență razantă (GIXRD, unghi de incidență de 2° , în fascicul paralel, radiație CuK_α , $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$, scanare în intervalul $20\text{...}50^\circ$, pas $0,04^\circ$).

Acoperirile biofuncționale implantologice BG trebuie să prezinte capacitatea de biomineralizare *in vitro* ori *in vivo*, prin procese de degradare controlată și inducerea creșterii de straturi de hidroxiapatită (L.L. Hench, **J Am Ceram Soc.** 74 (1991) 1487), concomitent cu regenerarea de os nou.

După testarea *in vitro* în SBF, morfologia suprafeței implanturilor biofuncționalizate a fost modificată radical (fig. 6), fiind convertită la un aspect rugos, compus dintr-o pătură de grăunți aciculari alungiți. Acest tip de creștere este specific depunerilor de hidroxiapatită realizate în condiții biomimetice (L.L. Hench, J Am Ceram Soc. 74 (1991) 1487).

După 28 de zile de testare *in vitro* analizele FTIR (fig. 7) au relevat noi benzi IR intense și bine definite, specifice modurilor de vibrație tip întindere simetrică ν_1 și asimetrică ν_3 a grupărilor de fosfat într-o structură de tip apatitic (M. Markovic et al., J Res Natl Inst Stand Technol 109 (2004) 553), cu maximele poziționate la următoarele numere de undă: 961, 1026 și 1090 cm^{-1} . Aspectul îngust al acestor benzi de vibrație este un indicator al cristalizării structurii apatitice, fapt ce va fi confirmat ulterior și de analizele de difracție (fig. 8). A fost remarcată de asemenea și prezența unei benzi de vibrație de intensitate mai mică, centrată la $\sim 871 \text{ cm}^{-1}$, corespunzând cel mai probabil suprapunerii modurilor de deformare ν_2 ale grupărilor carbonat și vibrațiilor ionilor acid fosfat, ceea ce demonstrează pe de o parte că în timpul proceselor de structurare și cristalizare stratul de fosfat de calciu încorporează diferite structuri moleculare/ioni aflate pe interfața lichid-solid, dar și că acesta prezintă un grad un anumit grad de dezordine structurală, stratul crescut în condiții biomimetice conținând și domenii neapatitice hidratate (L.L. Hench, J Am Ceram Soc. 74 (1991) 1487).

Difractogramele GIXRD ale implanturilor biofuncționalizate testate *in vitro* în SBF (fig. 8) au relevat, pe lângă maximele dominante corespunzând substratului (Ti, ICDD: 00-044-1294), și linii de difracție suplimentare, largi și de intensitate mai redusă, aparținând unei faze de hidroxiapatită dezordonată și slab cristalizată (ICDD: 00-009-0432), cu intensitatea liniei (002) semnificativ crescută comparativ cu fișa de referință, demonstrând tendința de creștere preferențială c-axis a cristalitelor de HA, în acord cu observațiile SEM (fig. 6) care au relevat că stratul crescut chimic este compus din grăunți nanometrici aciculari.

Astfel, invenția arată că acoperiri subțiri aderente de BG cu structură și compoziție controlabilă, și cu capacitate excelentă de biomineralizate probată, pot fi fabricate cu succes prin pulverizare în câmp magnetron pe implanturi cu geometrie complexă tridimensională, ceea ce deschide drumul către o gamă mare de aplicații medicale de reconstrucție osoasă, cu performanțe superioare.

RO 130068 B1

Revendicare

Procedeu de realizare a unui implant cu acoperire din sticlă bioactivă, pentru restaurații dentare, care constă în depunerea unor straturi înalt bioactive pe un substrat metalic din titan sau aliaj de titan, prin pulverizare în plasmă în câmp magnetron în regim de radio-frecvență, în gaz de lucru tip argon 100%, sub formă de filme subțiri, amorfe, submicrometrice, de circa 500 nm, continui și uniforme, cu compoziția și structura complexă a unui material-sursă ales tip sticlă bioactivă fără elemente alcaline, din familia compozițională $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$, cu coeficient de dilatare termică apropiat de al titanului și al aliajelor sale, și cu o bună aderență la substratul metalic tridimensional, **caracterizat prin aceea că**, pentru creșterea aderenței la substrat, materialul-sursă de depunere, tip sticlă bioactivă, mai conține ZnO și SrO, iar depunerea straturilor subțiri pe substrat are loc la o presiune de 0,45 Pa, cu o putere de 75 W, o distanță țintă-substrat de 25 mm și la o temperatură de depunere joasă, mai mică de 150°C.

(51) Int.Cl.

C23C 14/10 (2006.01);

C23C 14/35 (2006.01);

A61C 8/00 (2006.01)

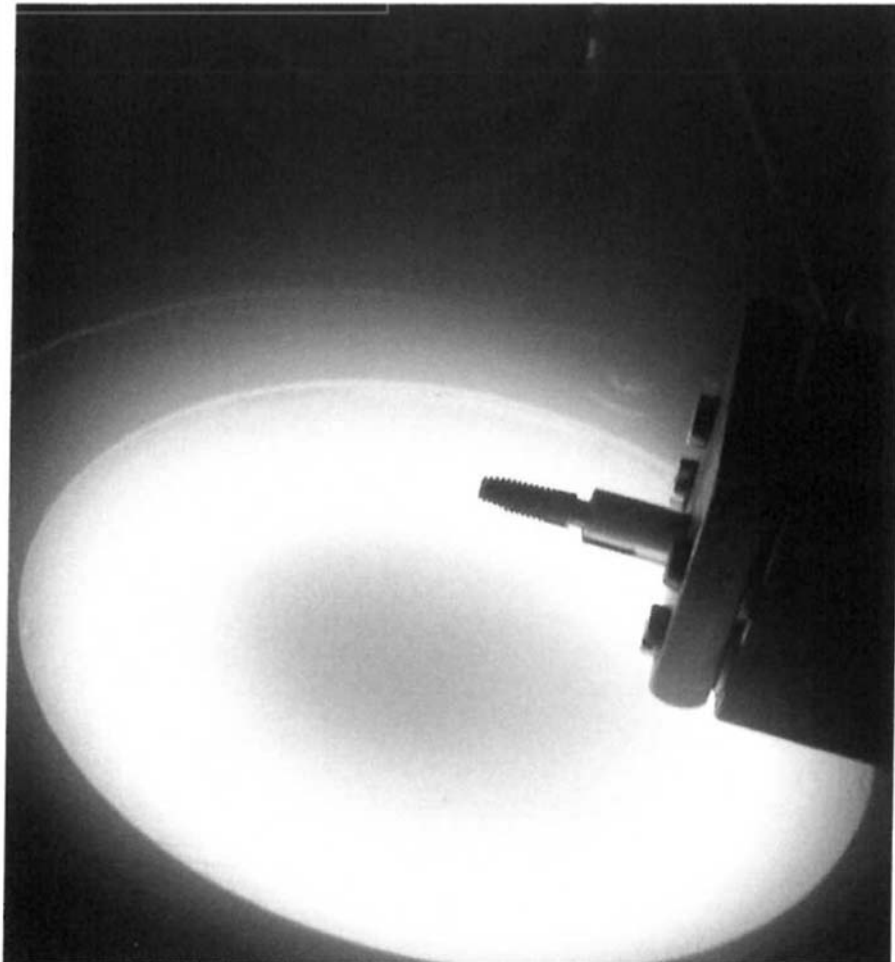


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C23C 14/10 (2006.01);

C23C 14/35 (2006.01);

A61C 8/00 (2006.01)



Fig. 2

(51) Int.Cl.

C23C 14/10 (2006.01);

C23C 14/35 (2006.01);

A61C 8/00 (2006.01)

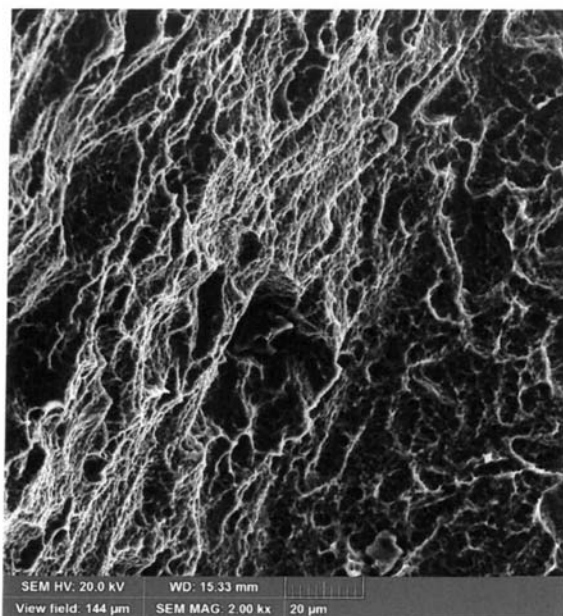


Fig. 3a

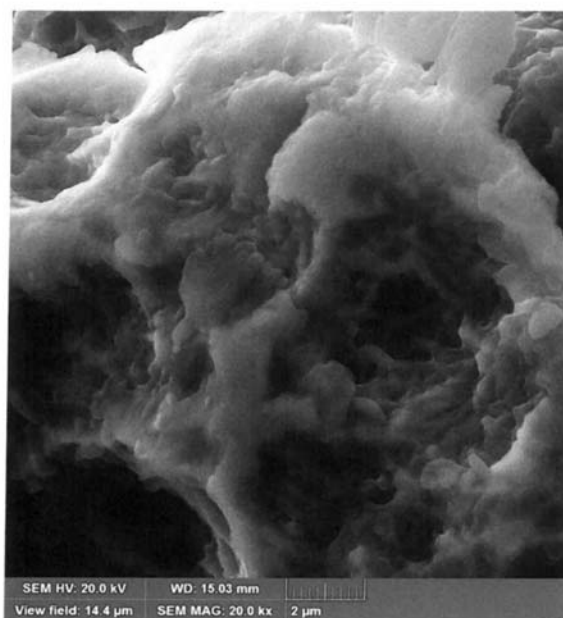


Fig. 3b

(51) Int.Cl.

C23C 14/10 (2006.01);

C23C 14/35 (2006.01);

A61C 8/00 (2006.01)

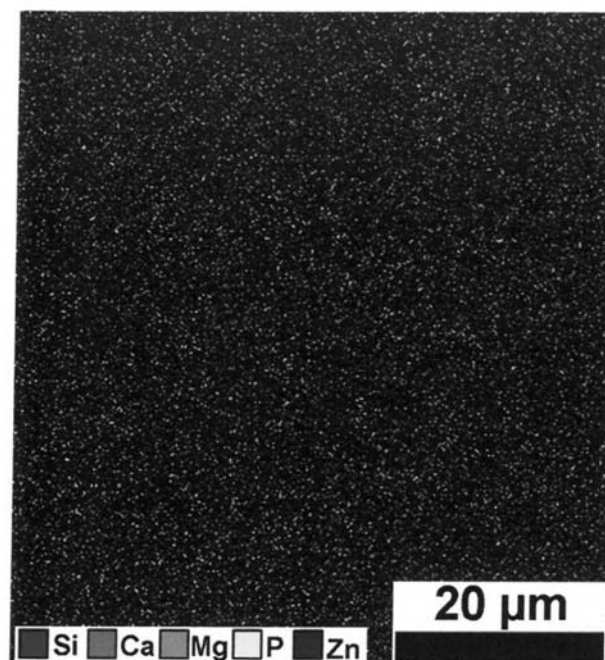


Fig. 4

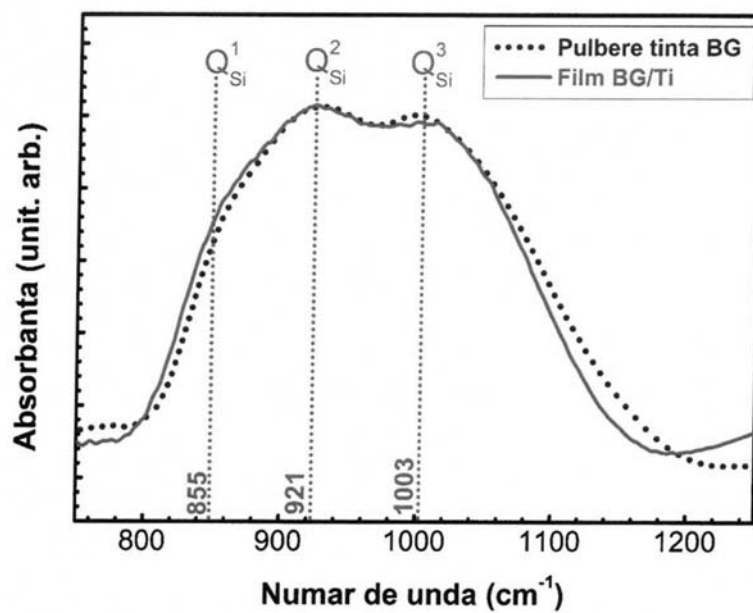


Fig. 5

(51) Int.Cl.

C23C 14/10 (2006.01);

C23C 14/35 (2006.01);

A61C 8/00 (2006.01)



Fig. 6

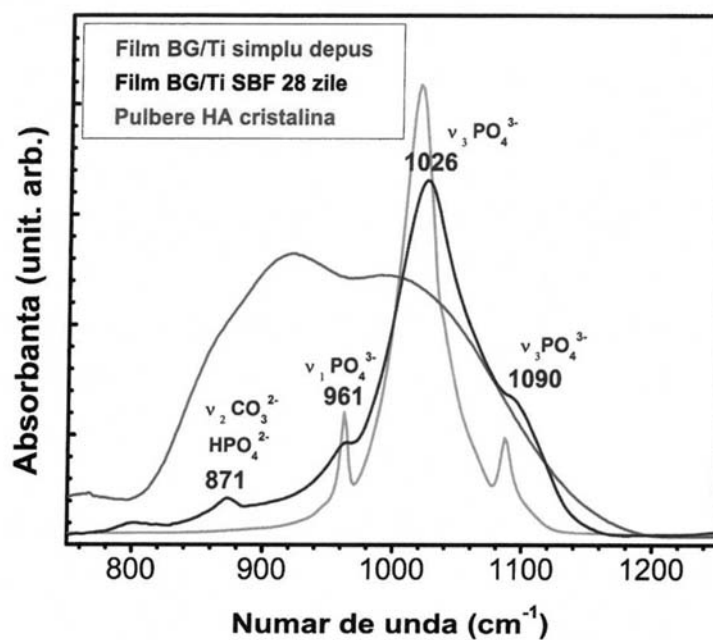


Fig. 7

(51) Int.Cl.

C23C 14/10 (2006.01);

C23C 14/35 (2006.01);

A61C 8/00 (2006.01)

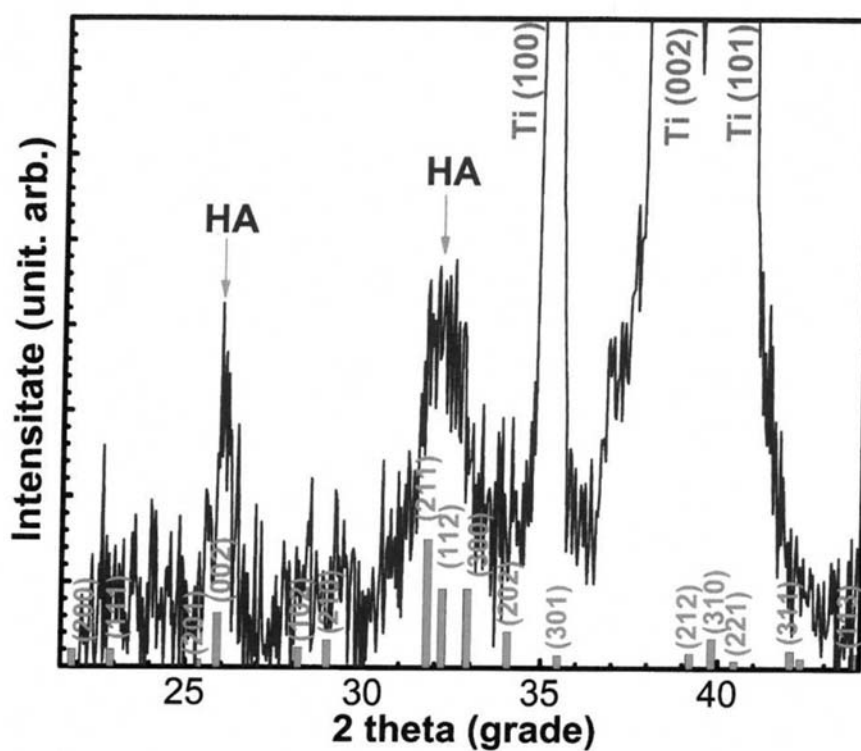


Fig. 8



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 256/2020