



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00939

(22) Data de depozit: 16/11/2017

(41) Data publicării cererii:
30/05/2019 BOPI nr. 5/2019

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ,
FARMACIE, ȘTIINȚE ȘI TEHNOLOGIE DIN
TÂRGU MUREȘ, STR. GH. MARINESCU
NR.38, TÂRGU MUREȘ, MS, RO

(72) Inventatori:
• STRNAD GABRIELA,
STR. NICOLAE BĂLCESCU BL.8, SC.E,
AP.98, TÂRGU MUREȘ, MS, RO;
• JAKAB-FARKAS LASZLO,
STR. BARTOK BELA NR.6/38,
TÂRGU MUREȘ, MS, RO;
• PETROVAN CECILIA, ALEEA CARPAȚI
BL.39A, SC.B, AP.8, TÂRGU MUREȘ, MS,
RO

(54) **SUPRAFAȚĂ MODIFICATĂ CU NANOTUBURI DE OXID
DE TITAN SINTETIZATE PE SUBSTRAT SABLAT ȘI ATACAT
CHIMIC, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o suprafață modificată la nivel micro și nano, constând într-un strat de TiO_2 nanostructurat sub formă de nanotuburi, dezvoltat pe substrat din aliaj $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ microstructurat prin sablare și atac chimic, destinată aplicațiilor pentru implanturi biomedicale în implantologia dentară și ortopedie, și la un procedeu de obținere a acesteia. Suprafața conform invenției este formată din nanotuburi cu diametrul de 50...110 nm care sunt sintetizate peste substratul din aliaj $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ având o topografie microrugooasă de tip SLA, sablată și atacată chimic, cu un relief format din micronegularități de tip dealuri și văi de 20...50 μm cu suprafața întreruptă demicropori/microcratere de 1...5 μm , suprafața prezentând o hidrofilie îmbunătățită având unghiul de contact Θ_{ca} cuprins între 40...50°. Procedul conform invenției are două etape:

1. sablarea substratului cu granule abrazive de SiO_2 sau Al_2O_3 cu dimensiuni medii de 100...150 μm , timp de

5 min la presiune de 2...4 bar și la o distanță duză-substrat de 10...20 mm, urmată de un atac chimic timp de 6 h cu o soluție (1:1), în amestec format din 3,65% acid clorhidric și 4,9% acid sulfuric, la o temperatură de 80°C, și

2. anodizare electrochimică, anodul fiind constituit din substratul din aliaj $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ cu suprafața modificată prin sablare și atac chimic, iar catodul este un disc din Cu electrolitic, electrolitul fiind un amestec (1:1) de acid fosforic 1M și acid fluorhidric 0,4...0,5%, cu următorii parametrii de lucru: distanța anod-catod este cuprinsă între 15...20 mm, tensiunea de anodizare de 20...24 V aplicată cu o rampă de creștere este de 0,08...0,1 V/s, iar durata de menținere a tensiunii de anodizare după atingerea valorii prestabilite este de 30 min.

Revendicări: 4

Figuri: 4



**SUPRAFAȚĂ MODIFICATĂ CU NANOTUBURI DE OXID DE TITAN
SINTETIZATE PE SUBSTRAT SABLAT ȘI ATACAT CHIMIC ȘI PROCEDEUL DE
OBTINERE**

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 00939
Data depozit ...16.11.2017

Invenția se referă la un nou tip de suprafață modificată la nivel micro și nano, constând în strat de oxid de titan (TiO_2) nanostructurat sub formă de nanotuburi dezvoltat pe substrat microstructurat prin sablare și atac chimic, destinată aplicațiilor pentru implanturi biomedicale în implantologia dentară și în ortopedie, și la procedeul care permite obținerea acestui tip de suprafață modificată.

În prezent cele mai utilizate materiale pentru implanturi pentru înlocuirea țesuturilor dure (dinți, oase) sunt materialele metalice pe bază de titan: titanul pur și aliajul Ti6Al4V. O condiție esențială pentru succesul unei operații ce implică implanturi de acest tip este stabilirea unei atașări puternice și durabile între suprafața implantului și os, fenomen ce poartă numele de osteointegrare. Implanturile convenționale se bazează pe auto-vindecare după fixarea implantului și pot să cedeze din multiple motive, în special infecții și slabă integrare osoasă. Fixarea implantului este și mai delicată în condiții de traumă severă a țesutului dur la locul respectiv sau cantitate scăzută de os în zona de implantare, a unei imunități compromise a pacientului sau a altor factori ce țin de stilul său de viață. Osteointegrarea este extrem de importantă pentru implanturile biomedicale, o osteointegrare necorespunzătoare după implantare ducând la pierderea stabilității primare a implantului, necesitând terapie sistemică și operații ulterioare.

Osul uman constă într-o ierarhie de structuri puternic organizate la scară macro, micro și nano. Interacțiunea la nivel macro țesut osos-implant poate fi îmbunătățită prin proiectarea corespunzătoare a formei și geometriei implantului. Mai mult de atât, cercetările și practica clinică au arătat că modificarea suprafeței implanturilor la nivel micro, prin crearea unei morfologii microrugoase, duce la creșterea ariei de contact os-implant (BIC – bone to implant contact area) și are efecte favorabile asupra osteointegrării. Aceste efecte se datorează abilității microtexturii implantului de a îmbunătăți osteoinducția (diferențierea celulelor în noi celule osteoblaste) și osteoconducția (migrarea celulelor osoase în suprafața implantului). Topografiile microrugoase se referă la microneregularități de la 1 la 10 μm prezente pe suprafața implantului și sunt astăzi aproape un standard în practica implanturilor dentare. Studiile au arătat că o topografie microrugoasă optimă implică existența pe suprafața implantului a unor neregularități de tip dealuri și văi largi (aprox. 50 μm) având suprafața întreruptă de micropori/microcratere de 2-10 μm . Metoda cea mai utilizată de obținere a acestui tip de morfologie este sablarea suprafeței cu granule de dimensiuni de ordinul zeci, sute de μm , urmată de atacul chimic al suprafeței sablate cu diferite amestecuri de acizi. Aceste suprafețe sunt denumite suprafețe de tip SLA – sand blasted with large grits and acid etched.

În ultimii ani atenția cercetătorilor s-a îndreptat înspre modificarea la nivel nano a suprafețelor materialelor pe bază de titan. Astfel au fost sintetizate suprafețe nanostructurate care constau în oxid de titan dezvoltat sub formă de nanopori/nanotuburi cu diametre de 10-



100 nm. Cercetările au arătat că aceste suprafețe facilitează absorbția proteinelor la suprafața implantului și adeziunea celulelor ostoblaste, îmbunătățind osteointegrarea. În plus nanotuburile pot fi funcționalizate prin încărcarea cu biomolecule active, factori de creștere, substanțe antibacteriale, substanțe anticancerigene.

Nanotuburile din oxid de titan pot fi sintetizate prin tehnologia anodizării electrochimice. Procesul de creștere a nanotuburilor este unul auto organizat și are loc doar în condițiile optimizării parametrilor de proces ai anodizării electrochimice și al unui control perfect al condițiilor din celula de anodizare.

Din brevetul US9376759B2 se cunoaște un procedeu de obținere a suprafețelor structurate la nivel nano cu nanotuburi de oxid de titan, substratul fiind de tip folie. Sinteza nanotuburilor are loc prin anodizare electrochimică în etilenglicol sau propilenglicol în amestec cu fluorură de amoniu, fluorură de argint sau fluorură de calciu. Durata procesului de anodizare este de 4-16 ore. Catodul utilizat în celula de anodizare este din platină, rodiiu, paladiu, ruteniu sau aur.

Din brevetul EP2495356A1 se cunoaște un procedeu de obținere a implanturilor dentare cu suprafață nanostructurată ce are loc prin anodizare electrochimică în diferiți electroliți apoși sau organici. Substratul pe care se realizează depunerea este folie de titan, substrat care are suprafața polisată. Procedul constă în anodizare în electrolit dimetil sulfoxid sau N-metilformamidă în amestec cu acid fluorhidric sau fluorură de amoniu, cu o durată de 12-24 ore, sau anodizare în electrolit fluorură de potasiu în amestec cu sulfat de potasiu, cu o durată 6-12 ore. Catodul utilizat în celula de anodizare este din platină sau titan.

Din brevetul WO2006104644A2 se cunoaște un implant cu nanotuburi și metoda de producere. Invenția se referă la sinteza nanotuburilor pe suprafața unui implant care este prelucrată avansat prin lustruire/polisare cu pastă de diamant. Anodizarea electrochimică are loc în soluție acidă ce conține acid fluorhidric. Durata procesului de anodizare este de 20 minute. Catodul utilizat în celula de anodizare este din grafit.

Toate aceste soluții se referă la dezvoltarea de straturi de oxid de titan nanostructurat pe suprafețe extra lustruite de tip folie sau suprafețe polisate avansat. Deasemenea, procedeele folosesc catodi din platină sau alte materiale inerte, care au dezavantajul de a fi costisitoare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a propune un nou tip de suprafață modificată care combină modificarea la nivel micro cu cea la nivel nano prin suprapunerea morfologiei nanotubulare a oxidului de titan obținută prin anodizare electrochimică peste suprafața microrugooasă obținută prin sablare și atac chimic și stabilirea condițiilor de a obține această suprafață.

Invenția înlătură dezavantajul menționat anterior referitor la faptul că nanostructurile de tip nanotuburi/nanopori au fost dezvoltate pe suprafețe lustruite/polisate.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- propune un nou tip de suprafață modificată care combină avantajele structurării la nivel micro a suprafețelor materialelor folosite pentru implanturi biomedicale cu cele ale aduse de dezvoltările din domeniul nanotehnologiei care permit structurarea materialelor la nivel nano prin procese cu auto organizare;



- prin dezvoltarea nanotuburilor pe suprafețe microrugozase aria de contact țesut osos-implant este mult crescută, fapt ce este benefic din punct de vedere al osteointegrării;
- suprafața modificată are hidrofilie îmbunătățită, condiție necesară implanturilor biomedicale;
- procedeul de obținere a acestei suprafețe conține o etapă de anodizare electrochimică care, prin optimizarea propusă de invenție, asigură sinteza facilă și în timp scurt, în condiții de auto organizare, a nanotuburilor de oxid de titan;
- în procesul de sinteză a nanotuburilor se utilizează catod din cupru electrolitic, material mult mai ieftin decât platina sau alte materiale care se utilizează drept catozi.

În continuare invenția este descrisă în detaliu cu referire și la figurile 1-4 care reprezintă:

- fig. 1 - suprafața modificată cu nanotuburi de oxid de titan sintetizate pe substrat sablat și atacat chimic; imagine de microscopie electronică cu baleiaj (SEM) la mărire de 20000X, top view pentru vizualizarea nanotuburilor;
- fig. 2 - suprafața modificată cu nanotuburi de oxid de titan sintetizate pe substrat sablat și atacat chimic; imagine de microscopie electronică cu baleiaj (SEM) la mărire de 1500X, înclinare a probei 45° pentru vizualizarea reliefului și a acoperirii suprafeței sablate și atacate chimic cu stratul de oxid de titan;
- fig. 3 - suprafața modificată cu nanotuburi de oxid de titan sintetizate pe substrat sablat și atacat chimic; imagine de microscopie electronică cu baleiaj (SEM) la mărire de 10000X pentru vizualizarea structurii nanotubulare a oxidului de titan sintetizat pe substratul sablat și atacat chimic, înclinare a probei 45° pentru vizualizarea reliefului;
- fig. 4 - evoluția parametrilor curentului în celula de anodizare, tensiune și curent, în timpul procesului de anodizare electrochimică.

Suprafața modificată, conform invenției, constă în nanotuburi cu diametrul de 50-110 nm (fig. 1) care sunt sintetizate peste substratul din aliaj Ti6Al4V care prezintă o topografie microrugoză de tip SLA, sablată și atacată chimic, constând într-un relief format micronegularități de tip dealuri și văi de 20-50 μm având suprafața întreruptă de micropori/microcratere de 1-5 μm (fig. 2). Suprafața prezintă o hidrofilie îmbunătățită, unghiul de contact θ_c fiind de 40-50°.

Procedeul de obținere a acestei suprafețe, conform invenției, constă în două etape: etapa 1: sablare și atac chimic și etapa 2: anodizare electrochimică.

Etapă 1: Substraturile din aliaj Ti6Al4V sub formă de discuri cu diametrul de 16 mm și grosime de 3 mm se spală în apă distilată și se usucă în etuvă la 105°C. Sablarea se face cu granule abrazive (SiO_2 sau Al_2O_3) cu dimensiuni medii de 100-150 μm , la presiune de 2-4 bar, distanță duză-substrat 10-20 mm, timp de 5 min. După sablare substratul se curăță cu jet de aer comprimat, se spală în baie de apă distilată agitată ultrasonic, timp de 10 min, temperatura 50°C și se usucă în etuvă la 105°C. Atacul chimic se face în amestec (1:1) de acid clorhidric 3,65% și acid sulfuric 4,9%, la temperatură de 80°C, timp de 6 ore. După atac chimic substraturile se spală în apă distilată, apoi în alcool etilic și se usucă în etuvă la 105°C.

Etapă 2: sinteza nanotuburilor de oxid de titan pe suprafața sablată și atacată chimic a substraturilor din aliaj Ti6Al4V se realizează prin anodizare electrochimică într-o celulă de



anodizare cu doi electrozi. La anod se plasează substratul din aliaj Ti6Al4V cu suprafața modificată prin sablare și atac chimic, iar catodul este un disc din cupru electrolitic, puritate 99,9%, cu diametrul de 16 mm și grosime de 3 mm. Distanța dintre anod și catod este de 15-20 mm. Electrolitul este un amestec (1:1) de acid fosforic 1M și acid fluorhidric 0,4-0,5 %. Tensiunea de anodizare este de 20-24 V, aplicată cu o rampă de creștere de 0,08-0,1 V/s, astfel încât în primele minute ale procesului de anodizare electrochimică tensiunea crește de la 0 V la 20-24 V, aceasta fiind etapa potențiodinamică a anodizării. După atingerea tensiunii de 20-24 V, aceasta se menține constantă încă 30 de minute, aceasta fiind etapa potențiostatică a anodizării. În timpul procesului de anodizare se monitorizează parametri de curent, tensiune și intensitate. Existența unui palier de evoluție constantă a intensității curentului (fig. 4) este indicativul că se dezvoltă o structură de oxid de titan nanotubulară pe suprafața probei plasată la anod. După anodizare proba din aliaj de Ti6Al4V se extrage din electrolit, se spală în apă distilată, apoi în alcool etilic și se usucă în curent de aer cald.

După procesul de sinteză, morfologia suprafeței modificate obținute a fost evaluată prin microscopie electronică de baleiaj, iar proprietățile de hidrofilie au fost evaluate prin metoda unghiului de contact.

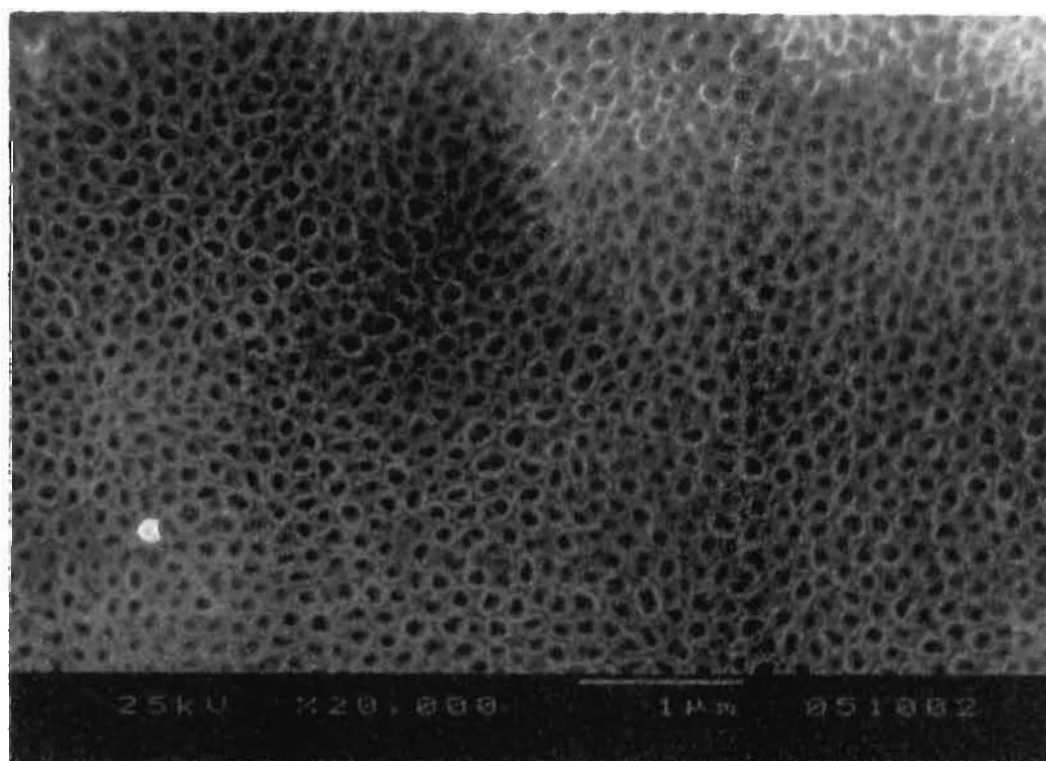
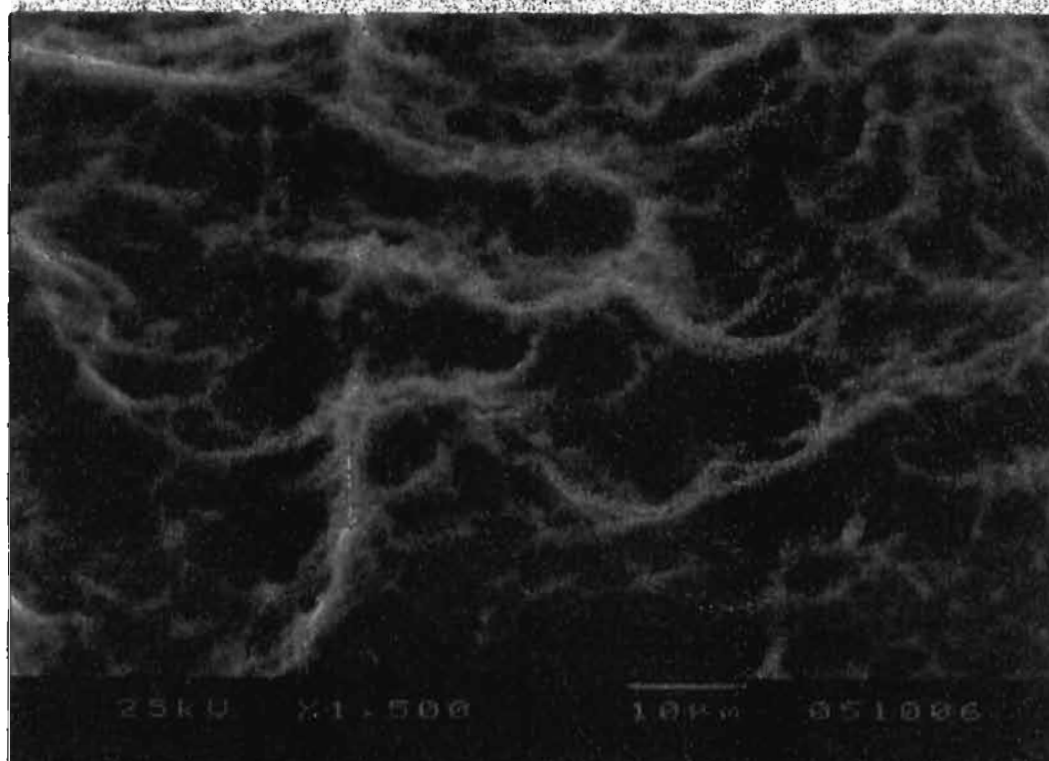
Mulțumiri:

Acest brevet a fost finanțat de Autoritatea Națională Română pentru Cercetare Științifică și Inovare CNCS/CCCDI – UEFISCDI, număr proiect PN-III-P2-2.1-PED-2016-0142, în cadrul PNCDI III.



REVENDICĂRI

1. Suprafață modificată cu nanotuburi de oxid de titan (TiO_2) sintetizate pe substrat din aliaj Ti6Al4V microstructurat prin sablare și atac chimic, destinată aplicațiilor pentru implanturi biomedicale în implanologia dentară și în ortopedie, **caracterizată prin aceea că** este formată din nanotuburi cu diametrul de 50-110 nm care sunt sintetizate peste substratul din aliaj Ti6Al4V care prezintă o topografie microrugoză de tip SLA, sablată și atacată chimic, constând într-un relief format micronegularități de tip dealuri și văi de 20-50 μm având suprafața întreruptă de micropori/microcratere de 1-5 μm .
2. Suprafață modificată cu nanotuburi de oxid de titan (TiO_2) sintetizate pe substrat din aliaj Ti6Al4V microstructurat prin sablare și atac chimic, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** suprafața prezintă o hidrofilie îmbunătățită, unghiul de contact θ_c fiind 40-50°.
3. Procedeu de obținere a suprafețelor modificate cu nanotuburi de oxid de titan sintetizate pe substrat din aliaj de Ti6Al4V microstructurat prin sablare și atac chimic, conform revendicărilor 1-2, **caracterizat prin aceea că** se face în două etape: etapa 1. sablare și atac chimic, etapa 2. anodizare electrochimică.
4. Procedeu de obținere a suprafețelor modificate cu nanotuburi de oxid de titan sintetizate pe substrat din aliaj de Ti6Al4V microstructurat prin sablare și atac chimic, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** sablarea se face cu granule abrazive (SiO_2 sau Al_2O_3) cu dimensiuni medii de 100-150 μm , la presiune de 2-4 bar, distanță duză-substrat 10-20 mm, timp de 5 min; atacul chimic se face în amestec (1:1) de acid clorhidric 3,65% și acid sulfuric 4,9%, la temperatură de 80°C, timp de 6 ore; anodizarea electrochimică se face prin plasarea la anod a substratului din aliaj Ti6Al4V cu suprafața modificată prin sablare și atac chimic și la catod a unui disc din cupru electrolitic; electrolitul este un amestec (1:1) de acid fosforic 1M și acid fluorhidric 0,4-0,5 %; parametri de lucru: distanța anod-catod 15-20 mm; tensiunea de anodizare este de 20-24 V, aplicată cu o rampă de creștere de 0,08-0,1 V/s; durata de menținere a tensiunii de anodizare după atingerea valorii prestabilite este de 30 de minute.

DESENE ȘI FIGURI**Fig. 1.****Fig. 2.**

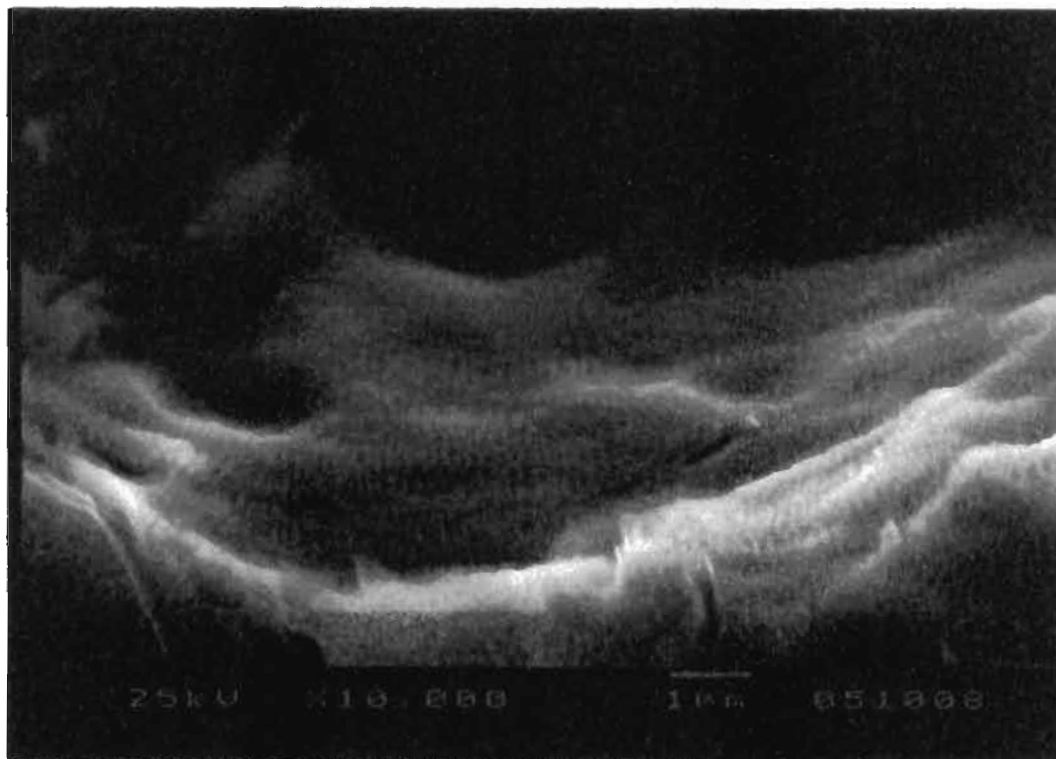


Fig. 3.

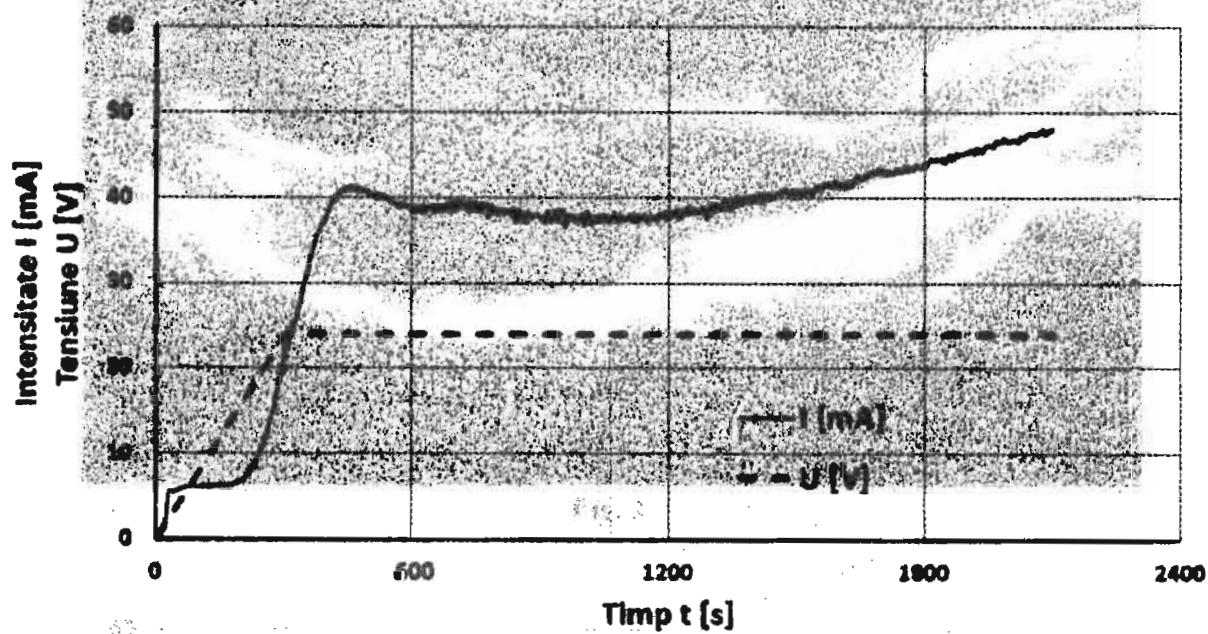


Fig. 4.

