



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00318**

(22) Data de depozit: **09.04.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27.02.2015** BOPI nr. **2/2015**

(41) Data publicării cererii:

30.09.2010 BOPI nr. **9/2010**

(73) Titular:

• **UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA,**
STR. ALEXANDRU IOAN CUZA NR.13,
CRAIOVA, DJ, RO;
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE**
DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ TEHNICĂ -
IFT IAȘI, BD. PROF. DR. DOC.DIMITRIE
MANGERON NR.47, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:

• **GIŢU OANA, ALEEA TEATRULUI NR.6,**
BL.T 3 A, AP.6, CRAIOVA, DJ, RO;

• **PASCU CRISTINA ILEANA,**

STR. PRINCIPATELE UNITE NR.9,
CRAIOVA, DJ, RO;

• **LUPU NICOLETA, ȘOS.NAȚIONALĂ**
NR.42 B, BL.A 1, SC.D, ET.4, AP.3, IAȘI, IS,
RO;

• **BENGA GABRIEL CONSTANTIN,**
STR.CRIȘAN NR.46 A,
DROBETA - TURNU SEVERIN, MH, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 6270347 B1; WO 2008066106 (A1)

(54) **MATERIAL BIOCUMPOZIT ȘI PROCEDU DE ELABORARE
A ACESTUIA**



RO 125713 B1

1 Invenția se referă la un material biocompozit, cu matrice ceramică armată cu particule
metalice, utilizabil în grefarea țesuturilor osoase, și la un procedeu de elaborare a acestuia.

3 Sunt cunoscute biomateriale nanostructurate, ceramice, biocompatibile, din
hidroxiapatită (HA), recomandate pentru grefarea țesuturilor osoase (**US 6270347 B1**; 2001-
5 08-07]. Dezavantajul acestor materiale constă în instabilitatea geometrică și dimensională
a grefoanelor fabricate.

7 Sunt cunoscute biocompozite sub formă de straturi de acoperire a implanturilor
metalice de țesut osos, formate din matrice ceramică de HA, armată cu particule metalice,
9 biocompatibile, din titan (**WO 2010013305 A1**; 2010-02-04) sau cu amestec de particule
ceramice dopate și particule polimerice, nanometrice (**RO 122409 B1**; 2009-05-29). Dez-
11 avantajele acestor materiale sunt cauzate de existența de tensiuni reziduale la interfața
grefon/țesut osos, cu consecințe privind integritatea ansamblului grefon-strat de acoperire
13 din material biocompozit.

15 Sunt cunoscute biomaterialele metalice, nanostructurate, din aliaje de titan
(**US 2009050017 A1**; 2009-02-26), utilizate la grefarea țesutului osos, care prezintă dezavan-
tajul că înregistrează proprietăți fizico-mecanice net superioare țesutului osos grefat, ceea
17 ce poate conduce la deteriorarea acestuia din urmă prin aderență, fisurare sau chiar
spargere. În plus, există raportări legate de posibila absorbție de ioni metalici ai unor
19 elemente de aliere ai titanului (de exemplu: Al și V) de către țesutul osos grefat, cu implicații
negative asupra stării de sănătate a pacienților.

21 Sunt cunoscute procedee de elaborare de biocompozite pentru grefarea/implantarea
țesutului osos precum cele ce urmează: sinterizare cu descărcare în plasmă a amestecului
23 de pulberi nanometrice de HA cu nanotuburi de carbon (**JP 2006282489 A**; 2006-10-19), la
care dezavantajul major constă în complexitatea procedurii de omogenizare a materialului
25 sub formă de particule nanometrice; depunere stratificată și sinterizare cu descărcare în
plasmă a amestecurilor de pulberi de HA și fosfat tricalcic (**WO 2008066106 A1**; 2008-06-05)
27 și depunere de filme de biocompozit format din titan și HA (**WO 2010013305 A1**), care
prezintă dezavantajul complexității ridicate a fazelor procedeelor de elaborare.

29 Dezavantajul comun al materialelor/procedeelor de elaborare mai sus menționate
este că nu se face diferența între biomaterialele metalice/ceramice/biocompozite, dedicate
31 grefării unui anumit tip de țesut osos, respectiv, cortical, care are anumite caracteristici fizico-
chimice (densitate mai mare, porozitate mai mică, duritate mai mare etc.) și gradul de uzură
33 față de țesutul osos trabecular.

35 Problema pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei asocieri de
componente care, prin prelucrare printr-un procedeu adecvat, să asigure materialului
biocompozit proprietățile specifice unui grefon, care să corespundă țesutului osos cortical,
37 după cum este specificat în tabel.

39 *Tabel*

Caracteristici generale	Țesut osos cortical	Referințe bibliografice
41 Porozitate, P [%]	3...15	http://www.britcinnica.co.in/EBchecked/topic/129490/compact-bone
43 Densitate, ρ [g/cm ³]	1,8 ...2,2	H. Trebacz, H. Gawda, Acta of Bioengineering and Biomechanics, vol.3, no.2, 2001
45 Coeficient de frecare, μ [adimens.] vs. structuri 47 poroase	~0,74	D. Fitzpatrick, P. Ahn, T. Brown, R. Poggie, American Society of Biomechanics Clemson University, South Carolina September 24-27, 1997
49 Adâncimea urmei uzate, h [μ m] vs. sarcina normală 51 de testare F [mN]	10...20 μ m vs. 20...30mN	TribolLett (2009) 33:73-81; DOI 10.1007/s 11249-008-9394-2

RO 125713 B1

Soluția problemei tehnice abordată se regăsește în revendicările principale 1 și, respectiv, 3, de produs și de procedeu, care înlătură dezavantajele produselor cunoscute, după cum se arată în continuare. 1
3

Materialul biocompozit, conform invenției, este constituit din 50...85% procente masice de hidroxiapatită și 50...15% procente masice de titan, și are o structură sinterizată, cristalină, nanometrică, de hidroxiapatită, cu dimensiunea particulei de 300...600 nm, armată cu particule cristaline, micronice, de titan, cu dimensiunea de 5...90 μm; și are o densitate de 1,9...2,5 g/cm³, o porozitate de 5... 12%, un coeficient de frecare de 0,5...0,7 și un grad de uzură de 0,9...1,8 x 10⁻⁴ mm³/Nm. 5
7
9

Un material biocompozit preferat este constituit din 70% procente masice de hidroxiapatită și 30% procente masice de titan, într-o structură sinterizată, cristalină, nanometrică, de hidroxiapatită (1), cu dimensiunea particulei de 400 nm, armată cu particule cristaline, micronice, de titan (2), cu dimensiunea particulei de 10 μm; și are o densitate 2,2 g/cm³, o porozitate de 8%, un coeficient de frecare de 0,64 și un grad de uzură de 1,3 x 10⁻⁴ mm³/Nm (vezi, fig. 1). 11
13
15

Procedeul de obținere a unui material biocompozit, conform invenției, constă în: calcinarea a 50...85% procente masice de pulbere de hidroxiapatită, cu o granulație de 100...400 nm, la o temperatură de 800...1000°C, timp de 0,5...3 h, urmată de dozarea și omogenizarea amestecului de pulberi din hidroxiapatită calcinată cu 50...15% procente masice pulbere de titan, cu o granulație de 50...300 μm, în prezența unui solvent alcoolic, uscare în aer a amestecului de pulberi în cuptor electric, un timp de 10...24 h, la o temperatură de 100...300°C, urmată de dezagregarea conglomeratelor de amestec de pulberi prin măcinare în moară planetară, un timp de 1...10 min, apoi compactizare cu o presiune de 5...50 kN, simultan cu sinterizare cu descărcare în plasmă a amestecului de pulberi în mediu de gaz inert, la o temperatură de 800...1200°C, un timp de 5...60 min. 17
19
21
23
25

Un procedeu de obținere a materialului biocompozit preferat constă în: calcinarea pulberii nanometrice de hidroxiapatită la o temperatură de 850°C, un timp de 1,5 h, urmată de dozarea și omogenizarea pulberii calcinate de hidroxiapatită, împreună cu particule micronice de pulbere de titan, în prezența unui alcool, uscarea amestecului de pulberi în aer în cuptor electric, un timp de 15 h, și dezagregarea uletrioară a conglomeratelor de amestec de pulberi prin măcinare în moară planetară, timp de 5 min, urmată de compactizare cu o forță de 15 kN, simultan cu sinterizare cu descărcare în plasmă a amestecului de pulberi, în mediu inert, la o temperatură de 950°C, timp de 25 min. 27
29
31
33

Materialul biocompozit, conform invenției, obținut prin procedeul propus, prezintă următoarele avantaje: 35

- are caracteristici fizico-mecanice comparabile cu cele ale țesutului osos cortical, prezentate în tabel, și este utilizabil pentru grefarea acestuia, ca reconstituire a zonelor degradate prin uzare (vertebre ale coloanei vertebrale, articulații de șold); 37

- nu conține elemente metalice ale căror ioni să fie absorbiți de către țesutul osos grefat; 39

- procedeul de elaborare este de o complexitate redusă, fiind utilizate echipamente relativ accesibile, care permit obținerea de matrice ceramice, nanostructurate, cu particule cristaline, cu dimensiunea de 300...600 nm, armate cu particule cristaline, metalice, cu dimensiunea de 5...90 μm; 41
43

- procedeul de elaborare permite costuri de fabricație semnificativ reduse, datorită simplității operațiilor de pregătire a materiilor prime, precum și a timpului redus de sinterizare, concomitent cu compactizarea, ceea ce reprezintă 1...5% din timpul alocat unei sinterizări convenționale. 45
47

RO 125713 B1

1 În mod neașteptat, s-a găsit faptul că, prin combinația de pulbere de HA cu granulația
de 100...400 nm, în cantitate de 50...85% procente masice cu pulbere de titan cu granulația
3 de 50...300, în cantitate de 50...15% procente masice, se obține un material biocompozit
nou, utilizabil la fabricarea de grefoane osoase care să întrunească următoarele proprietăți:
5 densitate 1,9...2,5 g/cm³, porozitate 5...12%, coeficient de frecare 0,5...0,7 și grad de uzură
de 0,9...1,8 x 10⁻⁴ mm³/Nm.

7 Procedul conform invenției se desfășoară în varianta sinterizării cu descărcare în
plasmă (SPS), în mediu de argon, cu următorii parametri: compactizarea amestecului de
9 pulberi la presiunea de compactizare 5...50 kN, simultan cu tratamentul termic de sinterizare
la temperatura de 800...1200°C, cu menținere pe palierul de sinterizare timp de 5...30 min,
11 ceea ce reprezintă o eficiență economică substanțială de timp de procesare, de 95...99% din
timpul convențional de sinterizare.

13 Procedul de realizare a biocompozitului constă, într-o primă fază, în calcinarea
pulberii de HA, în intervalul 800...1000°C, timp de 0,5...3 h, urmată de dozarea și omogeniza-
15 rea amestecului de pulberi din HA calcinată cu pulbere de titan, în prezența unui solvent
alcoolic, uscarea amestecului de pulberi (HA+Ti) în aer, în cuptor electric, timp de 10...24 h,
17 la temperatura de 100...300°C, dezagregarea conglomeratelor de amestec de pulberi
(HA+Ti) prin măcinare în moară planetară, timp de 1...10 min. În faza următoare, are loc
19 compactizarea cu o presiune de 5...50 kN, simultan cu sinterizarea cu descărcare în plasmă
a amestecului de pulberi (HA+Ti) în mediu inert, în intervalul termic 800...1200°C, timp de
21 5...60 min.

23 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...3,
care reprezintă:

- 25 - fig. 1, detaliu al materialului biocompozit, elaborat conform invenției;
- 27 - fig. 2, reprezentarea grafică a rezultatelor testelor la uzură;
- 29 - fig. 3, detaliu profil urmă uzată în materialul biocompozit.

27 Materialul biocompozit, conform invenției, este alcătuit din 70% (procente masice) de
pulbere de HA cu granulația medie de 400 nm și 30% (procente masice) de pulbere de titan
29 cu granulația medie de 10 μm, care asigură următoarele proprietăți: densitate 2,2 g/cm³,
porozitate 8%, coeficient de frecare de 0,64 și rată de uzură 1,3 x 10⁻³ mm³/Nm.

31 Procedul de realizare a biocompozitului destinat grefării țesutului osos cortical
constă în următoarele etape: calcinarea pulberii nanometrice de HA la o temperatură de
33 850°C, timp de 1,5 h, omogenizarea pulberii calcinate de HA, împreună cu particulele
micronice de pulbere de titan, în prezența unui alcool, uscarea amestecului de pulberi în aer,
35 în cuptor electric, timp de 15 h, dezagregarea conglomeratelor de amestec de pulberi prin
măcinare în moară planetară, timp de 5 min, urmată de compactizarea cu o forță de 15 kN,
37 simultan cu sinterizarea cu descărcare în plasmă a amestecului de pulberi, în mediu inert,
la temperatura de 950°C, timp de 25 min. Operația de sinterizare cu descărcare în plasmă
39 s-a realizat într-un echipament tip SPS-FCT-FAST-HPD5, cu următorii parametri tehnologici:
intensitatea maximă a curentului = 20 kA, temperatura maximă de sinterizare = 2200°C, forța
41 maximă de compactizare = 50 kN, cu facilități de sinterizare în gaz inert. Structura
materialului biocompozit, astfel elaborat, fig. 1, este caracterizată prin prezența matricei
43 ceramice de hidroxiapatită (1), nanometrică, cu dimensiunea medie de 400 nm, în care sunt
uniform distribuiți grăunții micrometrici de titan (2), cu dimensiunea medie de 10 μm,
45 densitatea de 2,2 g/cm³ și duritatea de 185 HV₅₀₀.

47 Testarea la uzură a materialului biocompozit s-a realizat cu ajutorul tribometrului TRB
01-02541, echipat cu software InstrumX, versiunea 2.5A pentru achiziții de date și Windows
95/NT pentru prelucrarea de date, în varianta cuplei de frecare sferă pe disc, unde sfera are
49 următoarele caracteristici: material DIN 100 Cr₆, diametrul de 6 mm, R_a < 3,2 μm, HRc

RO 125713 B1

60..64, densitate > 7,6 g/cm ³ , iar discul este materialul biocompozit, conform invenției, în stare sinterizată, testat la uzură prin frecare în mediu uscat, în următoarele condiții: sarcina normală de apăsare 3 N, umiditatea mediului ambiant 30%, temperatura mediului ambiant 20°C, deplasarea rectilinie alternativă a sferei față de disc 4 cm/s. Coeficientul de frecare, obținut în aceste condiții de testare, pe suprafața discului din material biocompozit, conform invenției, este 0,64. Determinarea gradului de uzură s-a realizat cu ajutorul profilometrului Surtronic 25 M 112/3522-01, echipat cu software TalyProfile Silver, gradul uzurii înregistrate este de $1,3 \times 10^{-4}$ mm ³ /Nm.	1
Fig. 2 constă în reprezentarea grafică a rezultatelor testelor la uzură, unde:	9
a. aspect macroscopic al urmei uzate pe suprafața discului din material biocompozit;	
b. aspectul microscopic al urmei uzate pe suprafața discului din material biocompozit;	11
c. variația forței de frecare dezvoltată la suprafața discului din material biocompozit, în timpul testului de uzură.	13
În fig. 3, este prezentat grafic profilul urmei uzate de pe suprafața discului din material biocompozit, conform invenției, unde: a. reprezintă profilul zonei măsurate, iar b. reprezintă profilul urmei uzate de pe suprafața discului din material biocompozit, pentru care adâncimea medie măsurată este de 4 μm.	15
	17

RO 125713 B1

Revendicări

1

3

1. Material biocompozit, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 50...85% procente masice de hidroxiapatită și 50...15% procente masice de titan, și are o structură sinterizată, cristalină, nanometrică, de hidroxiapatită, cu dimensiunea particulei de 300...600 nm, armată cu particule cristaline, micronice, de titan, cu dimensiunea de 5...90 μm; și are o densitate de 1,9...2,5 g/cm³, o porozitate de 5...12%, un coeficient de frecare de 0,5...0,7 și un grad de uzură de 0,9...1,8 x 10⁻⁴ mm³/Nm.

5

7

9

2. Material biocompozit, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit, de preferință, din 70% procente masice de hidroxiapatită și 30% procente masice de titan, într-o structură sinterizată, cristalină, nanometrică, de hidroxiapatită (1), cu dimensiunea particulei de 400 nm, armată cu particule cristaline, micronice, de titan (2), cu dimensiunea particulei de 10 μm; și are o densitate 2,2 g/cm³, o porozitate de 8%, un coeficient de frecare de 0,64 și un grad de uzură de 1,3 x 10⁻⁴ mm³/Nm.

11

13

15

3. Procedeu de obținere a materialului biocompozit, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în: calcinarea de 50...85% procente masice de pulbere de hidroxiapatită, cu granulație de 100...400 nm, la o temperatură de 800...1000°C, timp de 0,5...3 h, urmată de dozarea și omogenizarea amestecului de pulberi din hidroxiapatită calcinată cu 50...15% procente masice pulbere de titan, cu o granulație de 50...300 μm, în prezența unui solvent alcoolic, uscare în aer a amestecului de pulberi, în cuptor electric, un timp de 10...24 h, la o temperatură de 100...300°C, urmată de dezagregarea conglomeratelor de amestec de pulberi prin măcinare în moară planetară, un timp de 1...10 min, apoi compactizare cu o presiune de 5...50 kN, simultan cu sinterizare cu descărcare în plasmă a amestecului de pulberi în mediu de gaz inert, la o temperatură de 800...1200°C, un timp de 5...60 min.

17

19

21

23

25

27

4. Procedeu de obținere a materialului biocompozit, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** acesta constă, de preferință, în: calcinarea pulberii nanometrice de hidroxiapatită, la o temperatură de 850°C, un timp de 1,5 h, urmată de dozarea și omogenizarea pulberii calcinate de hidroxiapatită, împreună cu particule micronice de pulbere de titan, în prezența unui alcool, uscarea amestecului de pulberi în aer, în cuptor electric, un timp de 15 h și dezagregarea ulterioară a conglomeratelor de amestec de pulberi prin măcinare în moară planetară, timp de 5 min, urmată de compactizare cu o forță de 15 kN, simultan cu sinterizare cu descărcare în plasmă a amestecului de pulberi în mediu inert, la o temperatură de 950°C, timp de 25 min.

29

31

33

(51) Int.Cl.

A61F 2/30 (2006.01);
A61L 27/06 (2006.01);
A61B 17/72 (2006.01);
C08L 33/02 (2006.01)

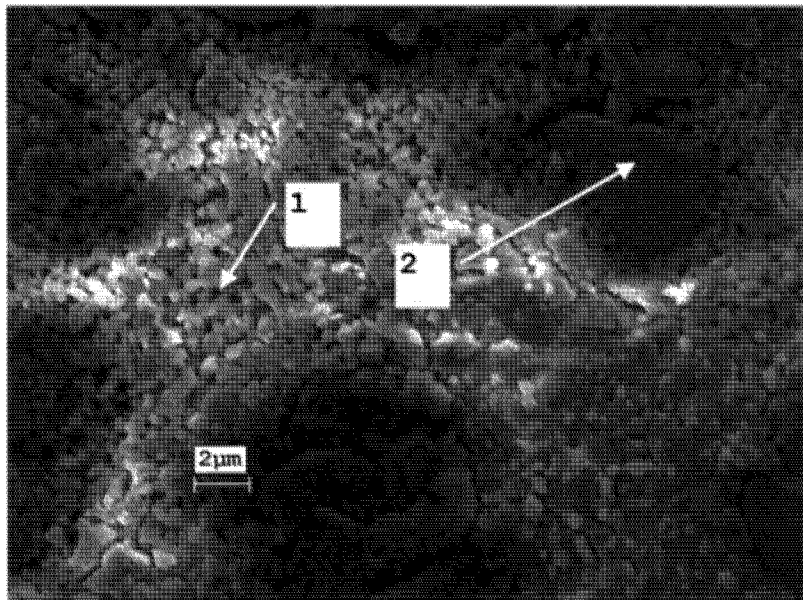


Fig. 1

(51) Int.Cl.

A61F 2/30 (2006.01),
A61L 27/06 (2006.01),
A61B 17/72 (2006.01),
C08L 33/02 (2006.01)

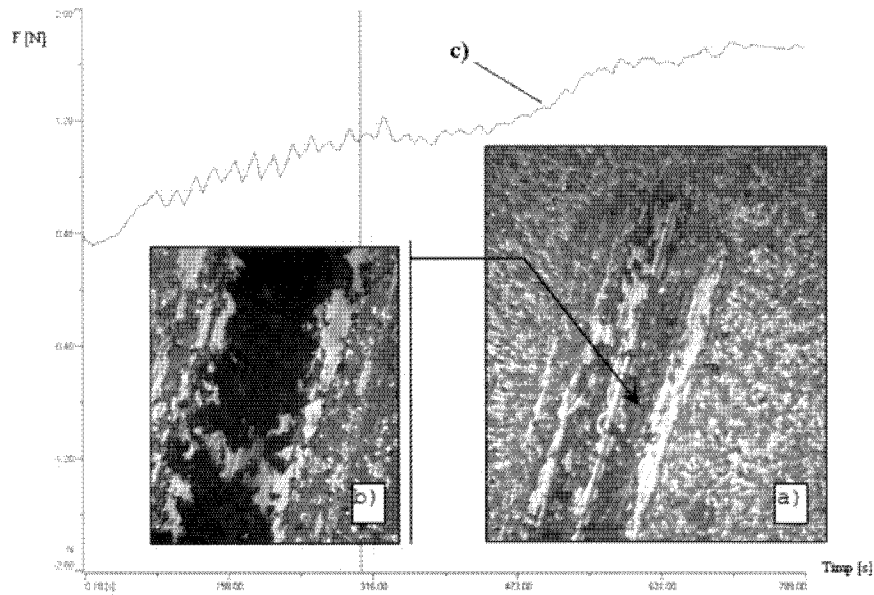


Fig. 2

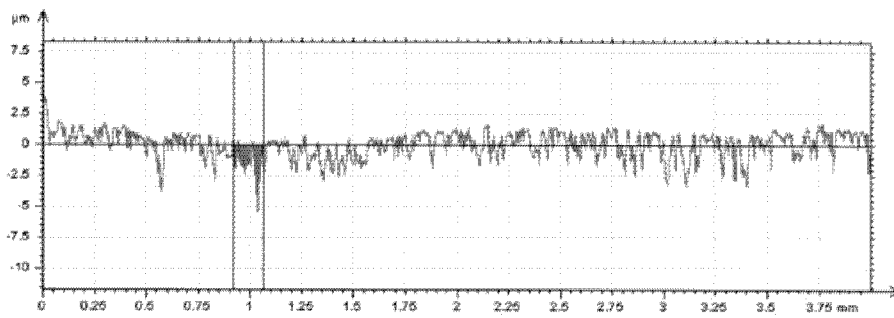


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 76/2015