



**A61L 27/32** (2006.01);

**A61L 27/42** (2006.01);

**A61B 17/58** (2006.01);

**C23C 14/34** (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01029**

(22) Data de depozit: **29.10.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2014** BOPI nr. **4/2014**

(41) Data publicării cererii:  
**29.03.2013** BOPI nr. **3/2013**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI  
FARMACIE "GR.T.POPA" DIN IAȘI,  
STR.UNIVERSITĂȚII NR.16, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:  
• **POEATĂ ION, STR. POJĂRNICIEI NR.12,  
ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;**  
• **CHIRIAC ALEXANDRU,  
STR.MITROPOLIT VARLAAM NR.1, BL.902,  
SC.B, ET.1, AP.4, IAȘI, IS, RO;**  
• **MIHĂILESCU N. ION, STR.FIZICIENILOR  
NR.10, BL.M 6, SC.1, ET.2, AP. 9,  
MĂGURELE, IF, RO;**  
• **SOCOL GABRIEL, STR. FIZICIENILOR  
NR.19, BL.M 2, SC.1, AP.2, MĂGURELE, IF,  
RO;**  
• **DUȚĂ LIVIU, STR.STRAJA NR.4, BL.31,  
SC.1, AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **POPESCU C. ANDREI, STR.PAȘCANI  
NR.4, BL.M 10, SC.A, AP.4, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SIMA FELIX, CALEA CRÂNGAȘI NR.34,  
BL.15, SC.1, AP.21, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MIROIU MARIMONA, STR.VALEA ROȘIE  
NR.3, BL.Z 8, ET.8, AP.53, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **STAN E. GEORGE,  
STR. PROF. DR.GHEORGHE MARINESCU  
NR.14, BĂRLAD, VS, RO;**  
• **PETRESCU ȘTEFANA,  
STR.POSTĂVARUL NR.5, BL.C 5, SC.7,  
AP.85, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IANCULESCU ADELINA, STR.ODOBEȘTI  
NR.5, BL.Z 1, SC.1, ET.3, AP.14,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 1487117 A; CN 1736493 A;  
WO 2009/017945 A2; CN 101249279 A;  
BLIND O. ET AL., "CHARACTERIZATION  
OF HYDROXYAPATITE FILMS OBTAINED  
BY PULSED-LASER DEPOSITION ON TI  
AND TI-6AL-4V SUBSTRATES", DENT  
MATER, 2005 NOV., 21(11), 1017-24; E. N.  
ANTONOV ET AL., "EXCIMER LASER  
DEPOSITION OF APATITE AT ROOM  
TEMPERATURE ON TITANIUM  
SUBSTRATES", JOURNAL DE PHYSIQUE  
IV, VOL. 4, AVRIL 1994; DINDA GP ET AL.,  
"PULSED LASER DEPOSITION OF  
HYDROXYAPATITE THIN FILMS ON  
TI-6AL-4V: EFFECT OF HEAT TREATMENT  
ON STRUCTURE AND PROPERTIES"  
ACTA BIOMATER, 2009 JUN 5(5): 1821-30**

(54) **METODĂ DE REALIZARE A UNEI MEȘE DE TITAN CU  
ACOPERIRE DE HIDROXIAPATITĂ**



# RO 128190 B1

1 Inventția se referă la o metodă de realizare a unei meșe de titan cu acoperire de  
hidroxiapatită pentru bio-integrarea acesteia în reconstrucția unor părți cu defecte ale cutiei  
3 craniene.

Este cunoscut faptul că defectele craniene (lipsa de materie osoasă) post-traumatice,  
5 patologice sau sau post-craniotomie reprezintă un handicap major atât sub aspectul protec-  
ției creierului, al potențialului epileptic, cât și sub aspect estetic.

7 Succesul terapeutic în cazul reconstrucției defectelor craniene depinde în principal  
de capacitatea de osteointegrare a implantului și stimularea dezvoltării țesutului biologic osos  
9 pe suprafața acestuia. Faza minerală anorganică a osului uman constă dintr-o hidroxiapatită  
carbonată non-stoichiometrică. Testele *in vitro* în soluții fiziologice sintetice au demonstrat  
11 capacitatea unor materiale de a induce în condiții homeostazice, creșterea pe suprafața lor  
a unor straturi de hidroxiapatită carbonată texturate cu axa c perpendiculară pe substrat  
13 (capacitate cunoscută astăzi ca „bioactivitate”, indicator al potențialului osteointegrator al  
unui material).

15 Cel mai cunoscut material bioactiv este hidroxiapatita pură sintetică, utilizată pe scară  
largă ca un biomaterial artificial, de performanță înaltă, pentru repararea țesutului osos. În  
17 prezent, la nivel comercial, ca soluție de biofuncționalizare a implanturilor metalice, este dis-  
ponibilă doar metoda pulverizării combustive în plasmă (în engleză: Plasma Spray, PS),  
19 tehnologie costisitoare, care produce acoperiri implantologice groase, susceptibile la dela-  
minare, și în a căror compoziție poate fi indusă prin disocierea datorată temperaturii mari a  
21 procesului de sinteză, crearea de faze secundare reziduale nereproductibile, având un  
comportament biologic imprevizibil.

23 Realizarea de acoperiri HA mai subțiri, nano structurate și cu aderență foarte bună  
este de așteptat să determine rezultate excelente în chirurgia reparatorie a oaselor. De notat  
25 că primul strat de la suprafață este cel mai important deoarece acesta este cel care, în urma  
implantării, intră în contact cu osul și mediile biologice. Dezvoltarea sau îmbunătățirea de  
27 algoritmi tehnologici capabili să conducă la sintetizarea de filme mai subțiri, dar care să  
prezinte o siguranță în exploatare similară sau chiar mai bună decât variantele comerciale,  
29 reprezintă un deziderat mereu actual.

Documentul **CN 1487117 A** prezintă un procedeu și un produs de depunere a unui  
31 strat subțire de hidroxiapatită pe un substrat de Ti prin formarea unui strat intermediar de  
hidroxiapatită-Ti prin pulverizare în incintă vidată câmp magnetron, prin fazele de: formare  
33 a pulberii din materialul de depus, tratarea hidrotermală a pulberii, sinterizarea prin  
amestecare și presare la cald a pulberii pentru ținta de depunere; pulverizare magnetron  
35 dublu elicoidală, cu țintă dublă înclinată: de HA și de Ti, cu formare a unui strat intermediar  
de HA/Ti și tratare termică a stratului de depus la 500...600°C, timp de 1...5 h.

37 De asemenea, în documentul **CN 1736493 A**, se prezintă un procedeu de depunere  
a unui strat subțire de TiO<sub>2</sub>-hidroxiapatită pe un substrat de Ti prin formarea unui strat  
39 intermediar de hidroxiapatită-Ti prin pulverizare în câmp magnetron, prin fazele de:

- 41 - curățare a materialului de bază;
- fixarea materialului țintă de pulverizat;
- 43 - uscarea incintei de vidare;
- curățarea suprafeței materialului-țintă prin pulverizare;
- trecerea de oxigen prin cameră după curățarea materialului-țintă;
- 45 - rotirea substratului;
- pulverizarea țintelor de Ti/HA și de Ti;
- 47 - depunerea stratului de TiO<sub>2</sub>-HA pe substrat și apoi scoaterea materialului acoperit  
din camera de vid, controlul depunerii fiind realizat prin controlul parametrilor de pulverizare  
49 în câmp magnetron.

# RO 128190 B1

În documentul **WO 2009/017945 A2**, se prezintă de asemenea un procedeu de acoperire a unei suprafețe de Ti nanostructurat anodizate cu nanoparticule de hidroxiapatită, prin depunere în plasmă moleculară, cu realizarea unui tratament termic post-depunere la o temperatură de până la 500°C.

Un film mai subțire dar cu un răspuns mecanic și biologic similar sau superior, implică și un timp limitat de sinteză cu consum redus de resurse, și deci- implicit, un cost de producție mai mic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în prevederea unor elemente tehnice de obținere prin pulverizare în câmp magnetron (MS) a unei meșe de Ti cu acoperire de HA în formă de straturi subțiri de HA ultra-aderente și impermeabile la trecerea ionilor metalici.

Metoda propusă, de realizare a unei meșe de titan cu acoperire de hidroxiapatită, pentru reconstrucția unor părți ale cutiei craniene, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că aceasta constă în tăierea meșelor în funcție de topologia traumatismului cranian, după o etapă preliminară de prelucrare digitală a achizițiilor imagistice de tomografie computerizată tridimensională și acoperirea acestora prin pulverizare în plasmă în câmp magnetron în regim de radio-frecvență (Radio-Frequency Magnetron Sputtering, RF-MS), cu straturi subțiri de hidroxiapatită, cu proprietăți de aderență îmbunătățite determinate de realizarea prin copulverizare din două ținte, de Ti și de HA, a unui strat subțire tampon intermediar de aderență, de tip  $HA_xTi_{1-x}$ , realizat cu compoziția chimică variabilă pe direcția grosimii, ( $x = 0 \div 1$ ), prin efectuarea unei mișcări planetare lente controlate a substratului de la o țintă de depunere la alta, între doi catozi planari ce fac un unghi de 90° între ei, la o presiune de lucru de 0,3 Pa. Stratul de HA superficial este tratat termic după depunere la 550°C în aer, cu menținere de circa o oră, pentru cristalizare, fiind astfel realizat compact și impermeabil la trecerea ionilor metalici de Ti spre țesutul biologic, ceea ce are ca efect augmentarea biointegrabilității implanturilor de reconstrucție craniană.

Invenția prezintă avantajul că permite obținerea unor meșe de Ti cu acoperire de HA în formă de straturi subțiri de HA ultra-aderente și impermeabile la trecerea ionilor metalici.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, cu referire și la fig. 1...7, care reprezintă:

- fig. 1a, b, reprezentare 3D a unei reconstrucții de cutie craniană cu defect;

- fig. 2a, b, reprezentare schematică și vedere din lateral a instalației și procesului de co-pulverizare în câmp magnetron;

- fig. 3a, imagine de microscopie electronică de transmisie în secțiune transversală evidențiind creșterea columnară a stratului de  $HA_xTi_{1-x}$  ( $x=0-1$ );

- fig. 3b, variația procentului de Ca și P (at%) pe grosimea stratului tampon cu gradient de compoziție  $HA_xTi_{1-x}$  ( $x=0-1$ );

- fig. 4a, b, implant cranian (meșă de Ti) funcționalizat parțial (I) și respectiv-integral (II);

- fig. 5, imagine SEM a unei structuri  $HA/HA_xTi_{1-x}/Ti$  ( $x=0-1$ ) depusă pe meșă craniană;

- fig. 6, diagramă de difracție de raze X realizate pe structură  $HA/HA_xTi_{1-x}/Ti$  ( $x=0-1$ ), depusă pe meșă craniană;

- fig. 7, ariile de monitorizare post-operatorie a osteoconducției și osteointegrării.

Pulverizarea în plasmă în câmp magnetron în regim de radio-frecvență (RF-MS) prezintă un număr mare de avantaje care o fac deosebit de atractivă și pentru dezvoltarea aplicațiilor medicale:

- presiune mică de operare (0,1...10 Pa);

- temperatura de depunere mică (50...200°C);

- puritate ridicată a filmelor sintetizate;

- 1 - aderență foarte bună a filmelor;
- filme cu o densitate/compactitate apropiată de cea a țintei;
- 3 - uniformitate de grosime și compoziție excelentă;
- metoda poate fi ușor automatizată;
- 5 - algoritmurile tehnologice dezvoltate în cadrul cercetărilor fundamentale pot fi ușor scalate și transferate la nivel industrial (așa cum a fost demonstrat în anii anteriori în industria semiconductorilor și industria decorativă).

Potrivit invenției, pe baza achizițiilor imagistice și prelucrării 3D evidențiate în fig. 1, mai întâi se decupează meșa de Ti la o formă adecvată defectului osos. Astfel, pacientul este investigat imagistic cu secțiuni axiale fine de 1 mm. Cu ajutorul soft-ului medical E-Film, se realizează reconstrucția 3D și măsurătorile necesare. Modelul obținut este printat pe hârtie la scară reală, după care se decupează mecanic fidel forma optimă a implantului.

Înainte de biofuncționalizarea cu straturi de HA, meșele de Ti personalizate se degresează în acetonă și apoi se spală prin ultrasonare în alcool iso-propilic timp de câte 10 min și se usucă prin purjare în argon.

Obiectivul invenției constă în producerea de meșe funcționalizate cu HA prin metoda pulverizării în plasmă magnetron în regim de radio-frecvență. Pentru realizarea depunerilor, s-a utilizat un sistem de depunere tip UVN-75-R1, dotat cu doi catozi planari care pot fi amorșați simultan în regim de radio-frecvență, situați într-o incintă sferică de vid (fig. 2a).

În cadrul procesului de depunere prin pulverizare magnetron, s-au folosit două ținte: o țintă compactă comercială din Ti pur (cpTi-gr. 1) și o țintă din pulbere de HA sintetică presată la temperatura camerei într-o port-țintă metalică. Țintele au avut o grosime de 3 mm și un diametru de 110 mm. Într-o primă etapă, în incinta de lucru a fost realizat un vid preliminar de  $10^{-3}$  Pa, fiind introdus apoi gazul de lucru: argon de înaltă puritate, până la atingerea presiunii de lucru dorite. Avantajele utilizării unei ținte presate de HA sunt:

- eliminarea riscului de fisurare a țintei în timpul descărcării (fenomen frecvent întâlnit la utilizarea țintelor ceramice rigide);

- posibilitatea reasamblării țintei cu ușurință; se poate astfel utiliza același material pentru un număr mult mai mare de depuneri, cu efecte benefice asupra eficienței economice. Prin reasamblare se poate elimina totodată una dintre dificultățile majore în pulverizarea magnetron, și anume variațiile de stoichiometrie de la un ciclu de depunere la altul, determinate de fenomenele de pulverizare preferențială a elementelor mai ușoare, care vor conduce la o modificare progresivă a compoziției superficiale a țintei.

Înainte de procesul de depunere propriu-zisă, s-a realizat o corodare a substraturilor într-o plasmă de argon produsă de un plasmatron cu filament de wolfram (fig. 2a), în vederea eliminării potențialelor impurități sau a straturilor de oxid nativ, activării suprafețelor și creșterii aderenței filmelor de HA. Parametrii tehnologici utilizați în cadrul procesului de corodare *in situ* al substraturilor în plasmă de argon au fost: timp de corodare = 10 min; presiune de argon = 0,3 Pa; putere = 200 W și tensiune de polarizare = 0,4 kV.

Țintele de depunere au fost de asemenea prepulverizate înainte fiecărui ciclu de depunere, în vederea îndepărtării eventualelor reziduuri oxidice și activării suprafeței acestora, în condiții identice procesului de depunere ulterioară propriu-zisă.

Pentru realizarea depunerilor, a fost selectată o distanță: țintă-substrat de 30 mm, care asigură o uniformitate de grosime și compoziție optimă pentru straturile subțiri de HA. Loturi test de structuri cu strat tampon cu gradient de compoziție („gradate”)  $HA/HA_xTi_{1-x}/Ti$  ( $x=0\div 1$ ) au fost realizate prin metoda copulverizării în regim de radiofrecvență din două ținte (Ti și HA) amorșate la o putere de lucru egală cu ajutorul unui generator RF de 1,78 MHz. Substraturile au avut în timpul depunerii stratului tampon o mișcare planetară controlată lentă de la o țintă (Ti) către cealaltă (HA) (fig. 2a, b). Prin această procedură tehnologică, un strat de tranziție cu compoziție chimică graduală  $Ti \rightarrow HA$  se formează pe substratul de Ti, capabil

să asigure o bună aderență între substratul metalic și filmul biofuncțional de HA depus ulterior pe suprafața sa. Depunerea stratului tampon cu gradient de compoziție a fost realizată în 5 min. Reprezentarea schematică a procesului de copulverizare RF-MS se regăsește în fig. 2a; în fig. 2b fiind prezentată și o imagine care surprinde transgresia substratului (meșei craniene) între cei doi catozi, în vederea depunerii stratului tampon de aderență cu gradient de compoziție.

Grosimea stratului tampon de aderență  $HA_xTi_{1-x}$  a fost estimată la ~70 nm prin analize de microscopie electronică de transmisie în secțiune transversală (fig. 3a), fiind relevată și morfologia sa columnară. Obținerea cu succes a gradientului de compoziție al acestui strat este demonstrată de analizele compoziționale elementale de spectroscopie după dispersie de energie (fig. 3b), prin progresia crescătoare a valorilor Ca și P în strat cu depărtarea de substrat. Valorile concentraționale de Ca și P nu trebuiesc considerate ca absolute, datorită influenței puternice a substratului de Ti în cuantificarea cantitativă.

În etapa următoare, dar în aceeași sesiune de lucru, catodul 1 (ținta de Ti) a fost oprit, straturile tampon  $HA_xTi_{1-x}$  preparate așa cum a fost descris mai sus, fiind acoperite în poziție statică cu un strat biofuncțional de HA având o grosime de ~350 nm (rata de depunere fiind de 11,7 nm/min).

Ambele structuri (stratul tampon și stratul biofuncțional de suprafață) au fost preparate utilizând o putere de lucru de ~100 W, și o presiune de argon de 0,3 Pa.

În vederea efectuării de măsurători comparative de aderență și a estimării eficienței soluției inovative alese, au fost preparate în paralel și loturi test de structuri simple („abrupte”, fără strat tampon de aderență) HA/Ti în condiții de lucru identice.

Cristalizarea straturilor de HA, amorge din depunere din cauza condițiilor specifice RF-MS (de neechilibru), a fost obținută prin efectuarea unui tratament termic efectuat timp de o oră la 550°C, în aer. Prin creșterea gradului de compactizare a rețelei cristalografice, sunt induse: (i) un mai pronunțat caracter bioactiv depunerilor de tip HA, (ii) capacitatea filmului de proteja substratul metalic de acțiunea corozivă a mediilor tisulare acționând și ca un strat barieră de difuzie a ionilor metalici din substrat, cât și (iii) o stabilitate mai bună în mediile tisulare (viteza de soluție este semnificativ diminuată, comparativ cu structurile identice dar amorge).

În fig. 4 este prezentat un implant de tip meșă craniană din Ti parțial funcționalizat prin RF-MS cu HA (I) și, respectiv, total funcționalizat (II). Prin microscopie electronică de baleiaj (fig. 5), a fost relevată o morfologie nanostructurată a suprafeței filmelor HA depuse pe meșele craniene, acestea fiind compuse din grăunți poliedrici cu diametre situate în plaja 100...280 nm.

Fig. 6 prezintă diagrama de difracție de raze X, realizată pe structura completă HA/ $HA_xTi_{1-x}$ /Ti ( $x=0-1$ ), după tratamentul termic la 550°C/1 h în aer. Conform invenției de față, prin tratamentul termic se induce cristalizarea filmului HA în vederea creșterii biocompatibilității și stabilității *in vivo* a acestuia. Structural, stratul constă dintr-o structură monofazică de HA (ICDD: 09-0432) cu grad înalt de cristalinitate (>90%), având o orientare preferențială a cristalitelor cu axa c perpendiculară pe substrat. Dimensiunea medie de cristalit a fazei HA, determinată pentru direcția cristalografică [002], este de ~40 nm. Difractograma XRD a relevat și prezența unor faze minoritare de TiO<sub>2</sub>-rutil (ICDD: 21-1276) și posibili suboxizi de titan (TiO, ICDD: 12-0754), care sugerează că au avut loc procese de interdifuzie la interfața dintre substratul de Ti și stratul gradat  $HA_xTi_{1-x}$ , datorită reactivității mari a Ti față de oxigen la temperaturi care depășesc 120°C. Cantitatea redusă de oxid de titan prezentă în probe demonstrează rolul eficient de barieră a stratului de suprafață HA dens și compact împotriva difuziei prin film a oxigenului din atmosfera de tratament termic, care altfel ar induce o oxidare puternică a substratului, care ar contrabalansa posibilele efecte pozitive ale interdifuziei locale.



# RO 128190 B1

1 O acoperire tip implant necesită atât o biocompatibilitate excelentă, cât și o stabilitate  
mecanică foarte bună, aderența film-substrat fiind considerată un parametru critic pentru  
3 aceste tipuri de aplicații.

Testarea aderenței la interfața strat biofuncțional HA - substrat implantologic metalic  
5 a fost realizată prin metoda „pull-out test” conform standardelor (ASTM D4541-09e1 și ISO  
4624). Pentru structurile cristalizate, abrupte și gradate, valorile de aderență diferă clar,  
7 obținându-se valori de  $69,5 \pm 4,2$  MPa pentru structurile abrupte (rupere adezivă la interfața  
film/substrat), în timp ce pentru structurile cu strat tampon de aderență ruperea a avut loc în  
9 volumul adezivului folosit la o valoare de ~85 MPa fără deteriorarea integrității filmului HA.  
Această valoare reprezintă limita de rezistență a adezivului utilizat, așa cum a fost confirmat  
11 de producător (DFD Instruments), aderența reală strat-substrat în acest caz fiind probabil  
chiar mai mare. Valoarea de aderență pull-out este mai mare decât valorile raportate frecvent  
13 în literatura științifică, fiind superioară și valorii minime impuse de standardele internaționale  
pentru acoperirile implantologice (51 MPa).

15 După biofuncționalizarea cu straturi cristaline și aderente de HA, implantul este  
sterilizat fie în sterilizator cu etilen oxid, fie în sterilizator cu plasmă. Implantarea s-a efectuat  
17 prin abordări chirurgicale specifice, fixarea implantului la marginile osoase realizându-se cu  
microșuruburi.

19 Procedurile de evaluare a osteoconducției și osteoformării la nivelul implantului a fost  
realizată prin tehnica tomografiei computerizate punctuale însoțite de Scala Unităților Hounsfield.  
21 Nivelul de osteoformare a fost cuantificat cu ajutorul interfeței de Multimodality Workplace.  
Aria în care s-a calculat densitatea tisulară a fost selectată întodeauna în aceiași regiune a  
23 implantului.

Pentru fiecare pacient în parte, pe imaginile de fluoroscopie de față și profil și de  
25 reconstrucție 3D, s-au stabilit trei regiuni de interes. Cele trei regiuni au fost stabilite de la  
marginea plăcuței către centrul acesteia [margine (M), zona intermediară (I) și centru (C)]  
27 (fig.7). S-au făcut măsurători imediat post-intervențional, la 3 și la 6 luni.

La nici unul dintre pacienți nu au fost decelate modificări pe scala de densitate  
29 tisulară Hounsfield la 3 luni post-operator. La un interval de șase luni de zile, la 2 pacienți cu  
implanturi de Ti nefuncționalizate și la toți pacienții (6) cu meșe de Ti cu suprafață biofuncțio-  
31 nalizată, au fost determinate modificări de densitate sugestive pentru inițierea fenomenului  
de osteoconducție. Modificările de densitate tisulară au survenit doar la marginea meșei  
33 (aflate în contact cu osul) în cazul reconstrucțiilor craniene cu implanturi simple de Ti, în timp  
ce în cazul utilizării meșelor de Ti biofuncționalizate cu HA, în 33,33% din cazuri (2 pacienți)  
35 modificările specifice osteoconducției au survenit doar la marginea implantului, în timp ce  
pentru celelalte 66,67% din cazuri (4 pacienți), modificările pe scala de densitate tisulară  
37 Hounsfield au fost determinate atât în regiunea de margine (M) a implantului, cât și în cea  
intermediară (I) (fig. 7). Se sugerează astfel un proces de osteointegrare intensificat și  
39 progresiv indus de stratul bioactiv de HA.

Rezultatele testelor premergătoare *in vitro* și evaluările ulterioare *in vivo* au relevat  
41 pentru modelele implantologice propuse în prezenta invenție o capacitate excepțională de  
osteointegrare comparativ cu meșele de titan nefuncționalizate utilizate curent în implanto-  
43 logia craniană.

Datorită varietății mari de aplicații medicale a acestor acoperiri de HA ultra-aderente,  
45 nu doar în chirurgia craniană, cât și în protetica ortopedică și implantologia dentară, invenția  
arată că anumite inconveniente ale acoperirilor HA comerciale pot fi eliminate prin utilizarea  
47 metodei alternative de depunere RF-MS și a modelului arhitectural cu strat tampon de  
aderență cu gradient de compoziție depus prin copulverizare.

# RO 128190 B1

## Revendicare

1

Metodă de realizare a unei meșe de titan cu acoperire de hidroxiapatită, pentru re- 3  
construcția unor părți ale cutiei craniene, prin tăierea meșelor în funcție de topologia trau- 5  
matismului cranian, după o etapă preliminară de prelucrare digitală a achizițiilor imagistice 7  
de tomografie computerizată tridimensională și acoperirea acestora, prin pulverizare în 9  
plasmă în câmp magnetron, cu straturi subțiri de hidroxiapatită, cu proprietăți de aderență 11  
îmbunătățite, determinate de realizarea prin copulverizare din două ținte, de Ti și de HA, a 13  
unui strat subțire tampon intermediar de aderență, de tip  $HA_xTi_{1-x}$ , stratul de HA superficial 15  
fiind tratat termic după depunere la circa  $550^\circ C$ , **caracterizată prin aceea că** stratul inter-  
mediar de HA-Ti menționat este realizat cu compoziția chimică variabilă pe direcția grosimii  
( $x = 0 \div 1$ ), prin efectuarea unei mișcări planetare lente controlate a substratului de la o țintă  
de depunere la alta, între doi catozi planari ce fac un unghi de  $90^\circ$  între ei, la o presiune de  
lucru de 0,3 Pa, iar stratul de HA exterior este realizat compact și impermeabil la trecerea  
ionilor prin tratamentul termic post-depunere de cristalizare, efectuat în aer, cu menținere de  
circa o oră.

(51) Int.Cl.

A61L 27/32 (2006.01),

A61L 27/42 (2006.01),

A61B 17/58 (2006.01),

C23C 14/34 (2006.01)

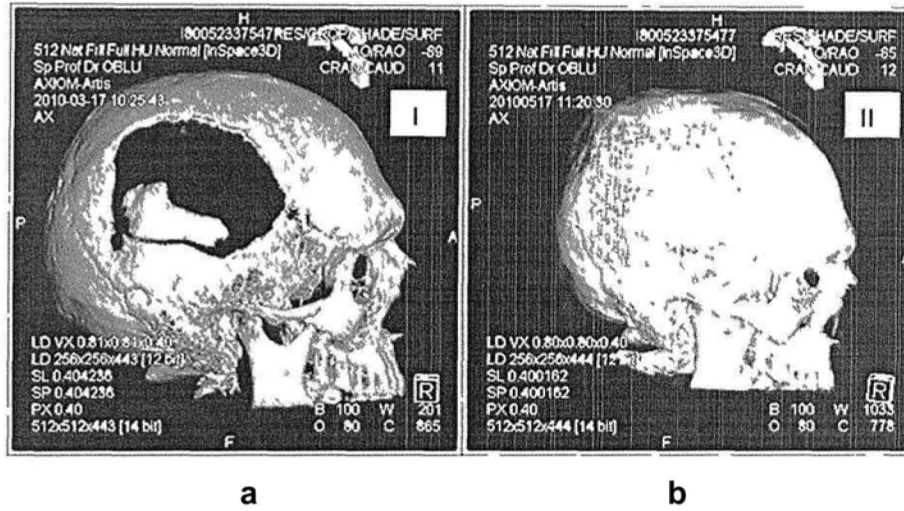


Fig. 1

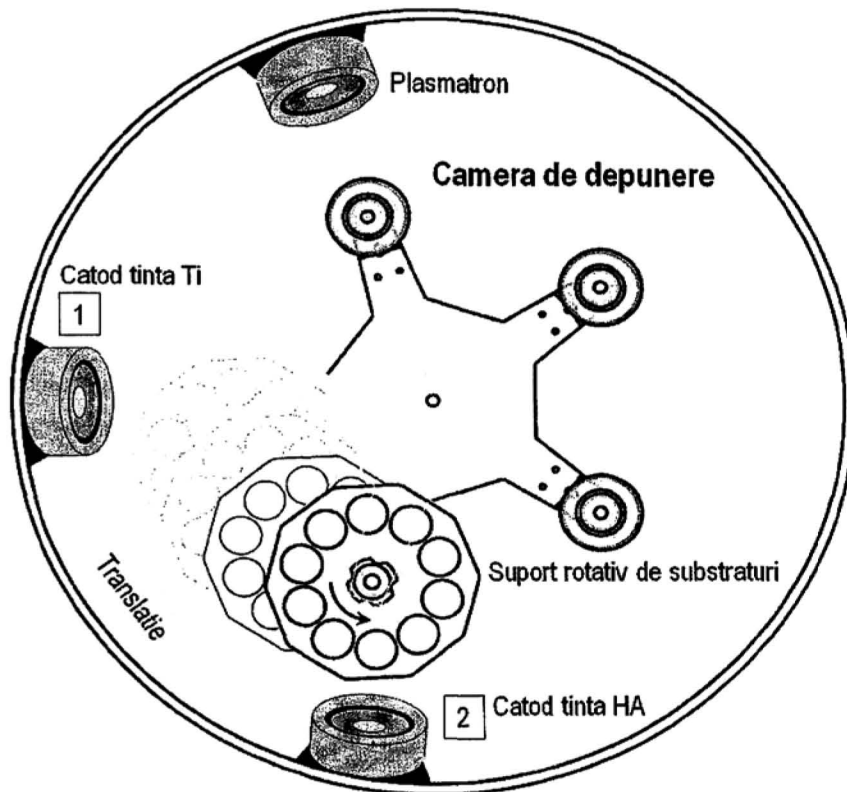


Fig. 2a



(51) Int.Cl.

**A61L 27/32** (2006.01);

**A61L 27/42** (2006.01);

**A61B 17/58** (2006.01);

**C23C 14/34** (2006.01)



Fig. 2b

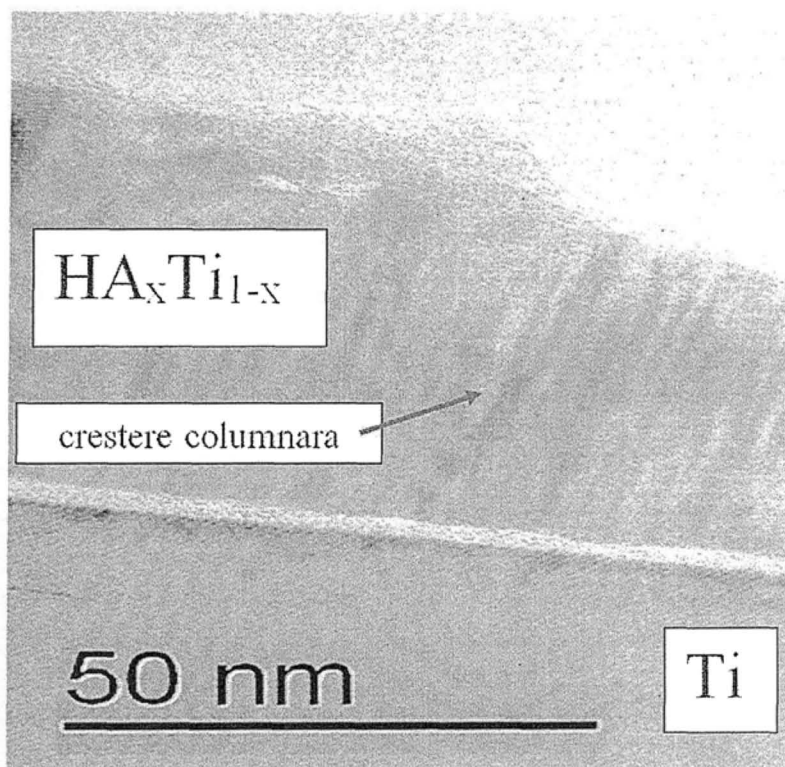


Fig. 3a

(51) Int.Cl.

A61L 27/32 (2006.01),

A61L 27/42 (2006.01),

A61B 17/58 (2006.01),

C23C 14/34 (2006.01)

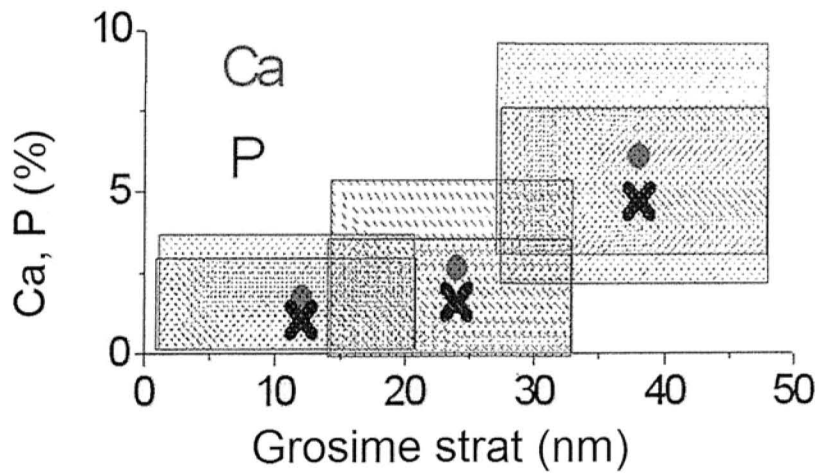
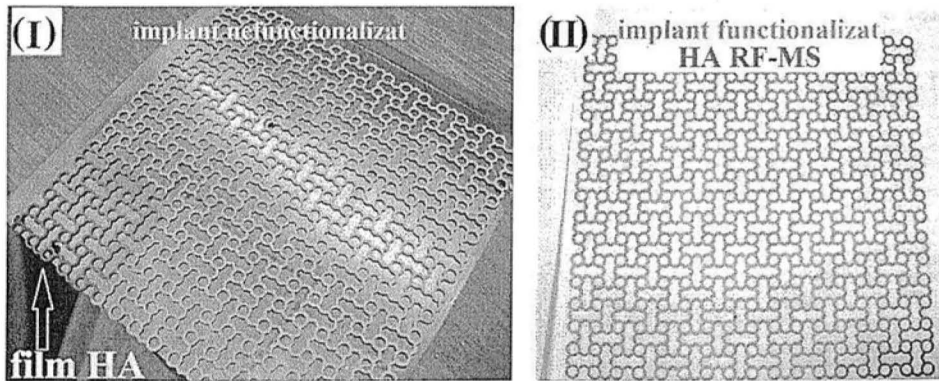


Fig. 3b



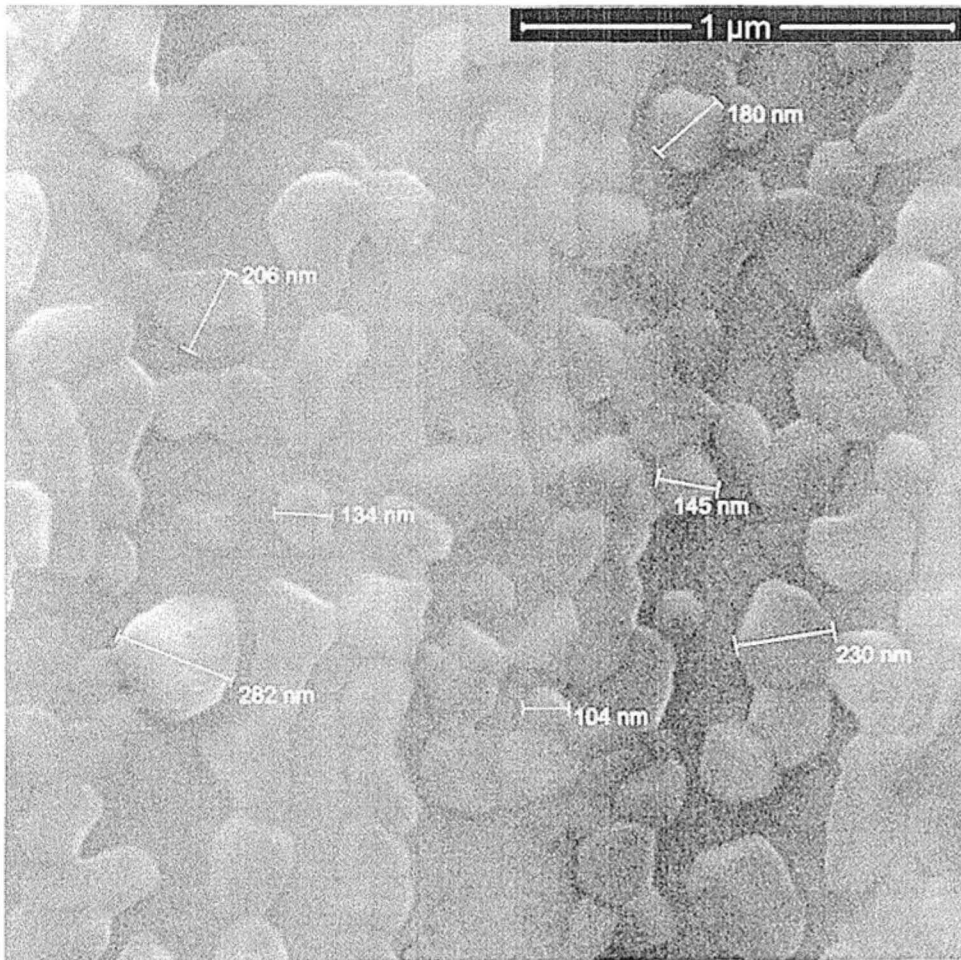
a

b

Fig. 4

(51) Int.Cl.

**A61L 27/32** (2006.01);  
**A61L 27/42** (2006.01);  
**A61B 17/58** (2006.01);  
**C23C 14/34** (2006.01)



**Fig. 5**

(51) Int.Cl.

A61L 27/32 (2006.01),

A61L 27/42 (2006.01),

A61B 17/58 (2006.01),

C23C 14/34 (2006.01)

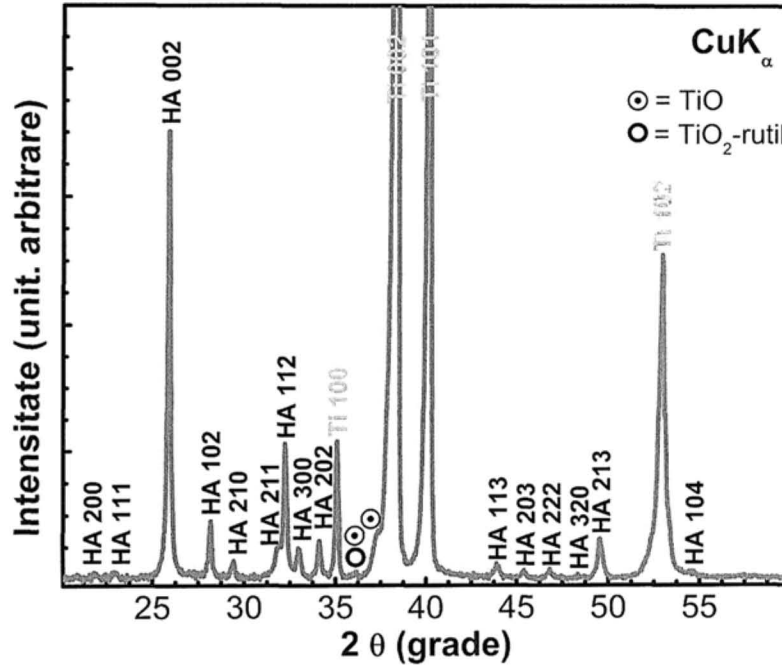


Fig. 6

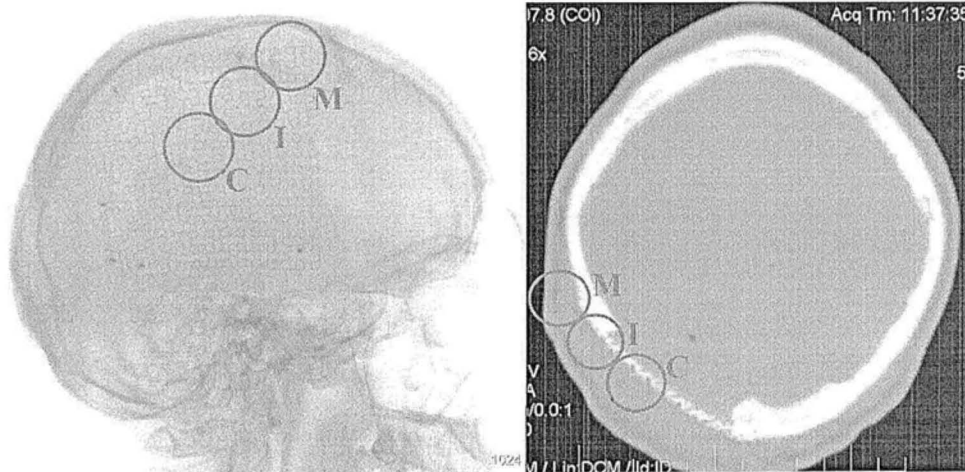


Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 255/2014