



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01392**

(22) Data de depozit: **13/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2018** BOPI nr. **3/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2013 BOPI nr. **8/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO**

(72) Inventatori:
• **VLĂDESCU ALINA, STR.MOHORULUI
NR.6, BL.17, SC.5, ET.2, AP.67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BRAIC MARIANA, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR
NR.12, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO;**

• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **BĂLĂCEANU MIHAI,
STR. DRUMUL TABEREI NR. 90, BL. C8,
SC. F, ET. 9, AP. 236, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GB 879380; KR 100842378 B1

(54) **MATERIAL DE ACOPERIRE BIOACTIV,
PE BAZĂ DE STRATURI SUBȚIRI DIN OXIZI**



RO 128758 B1

1 Inventția se referă la un material din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de
2 monostraturi, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, hidrofile
3 și bioactive, folosite pentru acoperirea aliajelor de titan din care sunt realizate implanturile
4 ortopedice.

5 Deși în ultimii ani s-au obținut progrese semnificative, nu există încă o soluție ideală
6 pentru creșterea durabilității implanturilor ortopedice pe termen lung. În momentul de față,
7 implanturile ortopedice sunt realizate din titan și aliajele acestuia, oțel inoxidabil austenitic
8 și aliaje pe baza de CoCr, datorită unui complex de avantaje pe care le prezintă aceste mate-
9 riale, dintre care enumerăm: rezistență mecanică, rezistență la coroziune și, în special,
10 rezistență la uzare, care compensează un modul de elasticitate cu valoare mare comparativ
11 cu cel al țesutului osos. Una dintre problemele curente, care nu și-a găsit încă o rezolvare,
12 o constituie faptul că într-un timp relativ scurt, de 10...15 ani, implanturile ortopedice utilizate
13 își pierd funcționalitatea, datorită fenomenelor de uzare care apar la interfața metal-poli-
14 etilenă și care conduc la generarea unor particule de polietilenă/metal, sau datorită lipsei de
15 osteointegrare după implantare. În această situație, este necesară reprotizarea, prin realiza-
16 rea unei intervenții chirurgicale de revizie. Grupul social cu cele mai mari probleme generate
17 de timpul de viață restrâns al implanturilor ortopedice în organismul uman este reprezentat
18 de pacienții tineri (20...40 ani), datorită nivelului ridicat de activitate al acestora. În ultimii ani,
19 mulți cercetători și-au canalizat atenția asupra posibilității de creștere a duratei de viață a
20 implanturilor/protezelor și/sau instrumentarului medical, prin acoperirea lor cu straturi subțiri
21 (de ordinul micronilor).

22 La ora actuală, se cunosc foarte multe tipuri de straturi subțiri care au caracteristici
23 mecanice, tribologice și anticorozive superioare, însă cerințele de osteointegrare specifice
24 limitează numărul celor utilizabile în aplicații biomedicale. Cele mai utilizate straturi subțiri
25 protective sunt compuși de tip nitrură, carbură sau oxid, în care elementul metalic din com-
26 pus aparține uneia din grupele a IV-a, a V-a sau a VI-a ale sistemului periodic. În cazul stra-
27 turilor bioactive, elementele metalice pot fi: Ti, Zr, Hf, Nb, Mg sau Ta. Acoperirile bioactive
28 utilizate în mod curent în aplicații biomedicale cuprind compuși binari sub formă de oxizi, cum
29 ar fi: ZrO_2 , TiO_2 . Compușii de oxinitruri ($TiON$, $TiNbON$) au fost introduși mai recent în apli-
30 cațiile biologice, fiind foarte puține studii *in vivo* realizate pe aceste tipuri de straturi. Oxizii
31 cu conținut de siliciu în sistem ternar, de tipul $ZrSiO$ sau $TiSiO$, au fost analizați începând cu
32 anul 2002, dar în domenii diferite de cele medicale, de exemplu pentru acoperirea unor com-
33 componente din industria semiconductorilor. Până în prezent, în aplicațiile biomedicale au fost
34 investigate ca posibile straturi cu proprietăți biocompatibile doar cele ternare de tip $TiSiO$.

35 Prin documentul **GB 879380/1961**, este cunoscut și un material de acoperire din
36 straturi subțiri, formate prin depunerea uniformă a unui strat de bază, în particular din $ZrSiO_4$,
37 a unui strat adeziv, din Fe_2O_3 , și a unui strat metalic din Au, Ag sau Cu, sau și a unui strat
38 protectiv din SiO_2 , iar documentul **KR 100842378B1/2008** prezintă un produs tip scaffold bio-
39 compatibil, realizat dintr-un polimer biocompatibil și un compus anorganic biocompatibil, în
40 particular: $ZrSiO_4$.

41 Problema pe care o rezolvă invenția revendicată constă în obținerea unui material
42 biocompatibil și bioactiv din straturi subțiri, rezistent la coroziune în mediile biologice din
43 corpul uman, de acoperire și modificare funcțională a suprafeței unor implanturi ortopedice
44 care intră în contact cu o structură osoasă, care să permită astfel creșterea duratei de viață
45 a implanturilor și scăderea numărului de revizii (intervenții chirurgicale traumatizante).

46 Materialul de acoperire bioactiv, pe bază de straturi subțiri din oxizi, conform invenției,
47 rezolvă problema tehnică menționată, prin aceea că straturile sunt constituite din oxizi având
formula generală Me_1Me_2SiO , unde Me_1 și Me_2 sunt metale cu biocompatibilitate recunoscută,

RO 128758 B1

din seria metalelor de tranziție Zr, Ta și Hf, straturile de acoperire realizate cu acești oxizi prezentând proprietăți bioactive superioare, având totodată o bună aderență la substrat, tensiuni interne reduse și rezistență sporită la coroziune.	1
Dacă Me_2 lipsește din structura oxidului menționat, oxidul cu formula Me_1SiO reprezintă, de asemenea, un material de acoperire cu proprietăți biocompatibile adecvate.	3
Materialul de acoperire bioactiv, pentru acoperirea unor implanturi ortopedice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	5
- aderență ridicată la substrat;	7
- rugozitate scăzută;	9
- nu modifică tipodimensiunea implanturilor;	
- rezistența la acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman;	11
- hidrofil;	
- bioactiv;	13
- netoxic.	
Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură cu un exemplu de realizare.	15
Materialul de acoperire bioactiv, pe bază de straturi subțiri din oxizi, conform invenției, este obținut printr-o metodă de depunere din fază fizică de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic) într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni ai unor elemente precum zirconiu, hafniu, tantalul, siliciul și oxigenul, funcție de natura straturilor depuse. Depunerea se face la temperaturi ale substratului cuprinse între 100° și 300°C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins între 40 și 60 min.	17
Materialul monostrat din oxizi de tip Me_1SiO_x , conform invenției, este realizat din straturi subțiri de $ZrSiO_x$, $TaSiO_x$ și $HfSiO_x$, cu grosimi totale cuprinse între 0,5 și 3 μm. Straturile subțiri de $ZrSiO_x$, $TaSiO_x$ și $HfSiO_x$ prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale oxigenului, față de suma concentrațiilor celorlalte elemente, cuprins între 0,7 și 2. Materialele monostrat din oxizi sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 10...28 N. Materialele din oxizi sunt hidrofile, unghiul de contact fiind < 90°, și au durități cuprinse între 8...15 GPa și rugozități medii < 10 nm. Cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică artificială Ringer la 37°C este < 35 μg/cm ² , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele monostrat din oxizi prezintă o viteză de coroziune < 6x10 ⁻⁴ mm/an și o viabilitate celulară > 85% la testul de citotoxicitate.	19
Materialul monostrat din oxizi de tip Me_1Me_2SiO , conform invenției, este realizat din straturi subțiri de $ZrTaSiO$, $ZrHfSiO$ și $TaHfSiO$, cu grosimi totale cuprinse între 0,5 și 3 μm. Straturile subțiri din $ZrHfSiO$ prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale oxigenului față de suma concentrațiilor celorlalte elemente cuprins între 0,7 și 2. Materialele sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 14...34 N. Materialele din oxizi sunt hidrofile, unghiul de contact fiind < 90°. Materialele au durități cuprinse între 10...18 GPa și rugozități medii < 10 nm. Cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică artificială Ringer la 37°C este < 30 μg/cm ² , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele monostrat din oxizi prezintă o viteză de coroziune < 5 x 10 ⁻⁴ mm/an și o viabilitate celulară > 88% la testul de citotoxicitate.	21
Un exemplu de realizare a unui strat din oxizi de tip Me_1SiO este cel constituit din stratul de $HfSiO$, cu raportul $O/(Hf+Si) = 1,2$. Stratul are o grosime totală de 1,4 μm și prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 24 N. Stratul are o duritate de 10 GPa și o rugozitate medie de 7 nm. Materialul este hidrofil, unghiul de contact fiind de 55°. Stratul prezintă viteze de coroziune	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 128758 B1

1 de aproximativ 2×10^{-4} mm/an în soluție fiziologică artificială Ringer la 37°C , încadrându-se
(conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în
3 soluție fiziologică artificială Ringer este de aproximativ $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Stratul din oxid prezintă o
viabilitate celulară de 89% la testul de citotoxicitate.

5 Un exemplu de realizare a unui strat din oxizi de tip $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{SiO}$ este cel constituit din
stratul de ZrHfSiO , cu raportul $\text{O}/(\text{Zr}+\text{Hf}+\text{Si}) = 0,9$. Stratul are o grosime totală de $1,1 \mu\text{m}$.
7 Stratul prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin
zgâriere ("scratch test") fiind de 30 N. Stratul are o duritate de 14 GPa și o rugozitate medie
9 de 8 nm. Materialul este hidrofil, unghiul de contact fiind de 42° . Stratul prezintă viteze de
coroziune de aproximativ 3×10^{-4} mm/an în soluție fiziologică artificială Ringer la 37°C ,
11 încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni
eliberată în soluție Ringer este de aproximativ $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Stratul din oxid prezintă o viabilitate
13 celulară de 92% la testul de citotoxicitate.

15 Un alt exemplu de realizare a unui strat din oxizi de tip $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{SiO}$ este cel constituit
din stratul de TaHfSiO , cu raportul $\text{O}/(\text{Ta}+\text{Hf}+\text{Si}) = 1,6$. Stratul are o grosime totală de $0,9 \mu\text{m}$
și prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin
17 zgâriere ("scratch test") fiind de 26 N. Stratul are o duritate de 16 GPa și o rugozitate medie
de 7 nm. Materialul este hidrofil, unghiul de contact fiind de 38° . Stratul prezintă o viteză de
19 coroziune de aproximativ 2×10^{-4} mm/an în soluție fiziologică artificială Ringer la 37°C ,
încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni
21 eliberată în soluție Ringer este de aproximativ $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Stratul din oxid prezintă o viabilitate
celulară de 89% la testul de citotoxicitate.

RO 128758 B1

Revendicări

- 1
1. Material de acoperire bioactiv, pe bază de straturi subțiri din oxizi, conținând un silicat de metal de tranziție din grupa zirconului sau apropiată, **caracterizat prin aceea că** este format din straturi subțiri de tip Me_1Me_2SiO , cu $Me_1, Me_2 = Zr, Ta$ sau Hf , având o grosime între 0,5 și 3 μm și raportul concentrațiilor oxigenului față de suma concentrațiilor celorlalte elemente cuprins între 0,7 și 2. 3 5 7
2. Material de acoperire bioactiv, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** straturile subțiri din componența lui sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere fiind de 8...32 N, au o duritate cuprinsă între 8 și 18 GPa, o rugozitate medie mai mică de 10 nm, un unghi de contact mai mic de 90° , și prezintă o viteză de coroziune mai mică de 6×10^{-4} mm/an și o viabilitate celulară de 80...96% la testul de toxicitate, cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică artificială Ringer la $37^\circ C$ fiind mai mică de $35 \mu g/cm^2$. 9 11 13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 109/2018