



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **13.12.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. **8/2013**

(71) Solicitant:
• **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**

(54) STRATURI SUBȚIRI, BIOACTIVE, PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR ORTOPEDICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri, biocompatibile, sub formă de monostraturi pe bază de oxizi, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, hidrofile, bioactive, folosite pentru acoperirea aliajelor de titan din care sunt realizate implanturile ortopedice, obținute printr-o metodă de depunere din fază fizică de vapori, cum sunt pulverizarea magnetron sau depunerea cu arc catodic într-o plasmă reactivă care poate conține atomi și ioni de zirconiu, hafniu, tantal, siliciu și oxigen, în funcție de natura materialelor depuse. Materialele conform invenției sunt formate din straturi subțiri de oxizi de tip MeSiO (ZrSiO, TaSiO sau HfSiO) sau Me₂SiO (ZrTaSiO, ZrHfSiO sau TaHfSiO), cu o grosime

cuprinsă între 0,5...3 μm, cu raportul concentrațiilor elementale ale oxigenului față de suma concentrațiilor celorlalte elemente cuprins între 0,7 și 2, cu o bună aderență la substrat, forțele normale, critice, măsurate la testul de aderență prin zgâriere, fiind de 8...34 N, cu o duritate cuprinsă între 8 și 18 GPa, și o rugozitate medie < 10 nm, cu unghiul de contact < 90°, cantitatea de ioni, eliberată în soluție fiziologică, artificială, Ringer, fiind < 35 μg/cm², cu viteza de coroziune < 6 x 10⁻⁴ mm/an și cu o viabilitate celulară cuprinsă în domeniul 80...96%.

Revendicări: 3



STRATURI SUBȚIRI BIOACTIVE PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR ORTOPEDICE

DESCRIERE

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de monostraturi, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, hidrofile, bioactive, folosite pentru acoperirea aliajelor de titan din care sunt realizate implanturile ortopedice.

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

La ora actuală se cunosc foarte multe tipuri de straturi subțiri care au caracteristici mecanice, tribologice și anticorozive superioare, însă cerințele de osteointegrare specifice limitează numărul celor utilizabile în aplicații biomedicale. Cele mai utilizate straturi subțiri protective sunt compuși de tip nitrură, carbură sau oxid, în care elementul metalic din compus aparține uneia din grupele a IV-a, a V-a sau a VI-a ale sistemului periodic. În cazul straturilor bioactive, elementele metalice pot fi: Ti, Zr, Hf, Nb, Mg sau Ta. Acoperirile bioactive utilizate în mod curent în

aplicații biomedicale cuprind compuși binari sub formă de oxizi, cum ar fi: ZrO_2 [1, 2], TiO_2 [3, 4]. Compuși de oxinitruri ($TiON$ [5], $TiNbON$ [6]) au fost introduși mai recent în aplicațiile biologice, fiind foarte puține studii în vivo realizate pe aceste tipuri de straturi. Oxizii cu conținut de siliciu în sistem ternar, de tipul $ZrSiO$ [7]; [8]; [9] sau $TiSiO$ [9 – 11], au fost analizați începând cu anul 2002, dar în domenii diferite de cele medicale, de exemplu pentru acoperirea unor componente din industria semiconductorilor. Până în prezent, în aplicațiile biomedicale au fost investigate ca posibile straturi cu proprietăți biocompatibile doar cele ternare de tip $TiSiO$ [13].

Problema pe care își propune să o rezolve invenția revendicată constă în modificarea funcțională a suprafeței implanturilor ortopedice care intră în contact cu osul prin acoperirea lor cu straturi bioactive și rezistente la coroziune în mediile biologice din corpul uman. Prin această funcționalizare a suprafeței se urmărește creșterea duratei de viață a implanturilor și scăderea numărului de revizii (intervenții chirurgicale traumatizante).

Materialele, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că prezintă proprietăți bioactive superioare, având totodată o bună aderență la substrat, tensiuni interne reduse și rezistență sporită la coroziune, fiind constituite din oxizi, având formula generală Me_1SiO sau Me_1Me_2SiO , unde Me_1 și Me_2 sunt metale cu biocompatibilitate recunoscută din seria metalelor de tranziție Zr, Ta și Hf. Aceste materiale **nu au mai fost încă studiate** pentru aplicații biomedicale.

Acoperirile bioactive, pentru acoperirea implanturilor ortopedice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- aderență ridicată la substrat;
- rugozitate scăzută;
- nu modifică tipodimensiunea implanturilor;
- rezistența la acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman;
- hidrofile;
- bioactive;
- netoxice.

Materialul, 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.

Invenția este prezentată în continuare în mod detaliat.

Materialele monostrat din oxizi de tip Me_1SiO_x , conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de $ZrSiO_x$, $TaSiO_x$ și $HfSiO_x$, cu grosimi totale cuprinse între 0,5 și 3 μ m. 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 $< 90^{\circ}$. Materialele monostrat din oxizi au durități cuprinse între 8 și 15 GPa și rugozități medii < 10 nm. Cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică artificială Ringer la 37° C este $< 35 \mu$ g/cm², încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele monostrat din oxizi prezintă o viteză de coroziune $< 6 \times 10^{-4}$ mm/an și o viabilitate celulară $> 85\%$ la testul de citotoxicitate.

Materialele monostrat din oxizi de tip Me_1Me_2SiO , conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de $ZrTaSiO$, $ZrHfSiO$ și $TaHfSiO$, cu grosimi totale cuprinse între 0,5 și 3 μ m. 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 $< 90^{\circ}$. Materialele au durități cuprinse între 10 și 18 GPa și rugozități medii < 10 nm. Cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică artificială Ringer la 37° C este $< 30 \mu$ g/cm², încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele monostrat din oxizi prezintă o viteză de coroziune $< 5 \times 10^{-4}$ mm/an și o viabilitate celulară $> 88\%$ la testul de citotoxicitate.

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 μ m. Stratul 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 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 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.

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 μm . 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 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, 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 celulară de 92% la testul de citotoxicitate.

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 μm . Stratul prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin 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 viteze de 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 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.

**STRATURI SUBȚIRI BIOACTIVE PENTRU ACOPERIREA
IMPLANTURILOR ORTOPEDICE
REVENDICĂRI**

1. Materiale de acoperire bioactive, pe bază de straturi subțiri din oxizi, **caracterizate prin aceea că** sunt formate din straturi subțiri de tip MeSiO_x (unde Me poate fi Zr, Ta sau Hf) având grosimi de 0,5 și 3 μm , raportul concentrațiilor elementale ale oxigenului față de suma concentrațiilor celorlalte elemente cuprins între 0,7 și 2.
2. Materiale de acoperire bioactive, pe bază de straturi subțiri din oxizi, **caracterizate prin aceea că** sunt formate din straturi subțiri de tip $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{SiO}$ (unde Me_1 și $\text{Me}_2 = \text{Zr, Ta sau Hf}$) având grosimi de 0,5 și 3 μm , raportul concentrațiilor elementale ale oxigenului față de suma concentrațiilor celorlalte elemente cuprins între 0,7 și 2.
3. Straturile subțiri, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizate prin aceea că** sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 8 – 32 N, au o duritate cuprinsă între 8 – 18 GPa, au o rugozitate medie < 10 nm, au un unghi de contact < 90°, cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică artificială Ringer la 37°C este < 35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, prezintă o viteză de coroziune < 6 $\times 10^{-4}$ mm/an și prezintă la testul de toxicitate o viabilitate celulară în domeniul 80 – 96%.