



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00776

(22) Data de depozit: 14/01/2010

(41) Data publicării cererii:
28/04/2017 BOPI nr. 4/2017

(62) Divizată din cererea:
Nr. a 2010 00020

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

(72) Inventatori:
• BRAIC MARIANA, 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;
• BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4, BL.66
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI
NR. 6, BL. 17, SC.5, ET. 2, AP. 67,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) STRATURI SUBȚIRI, BIOCOMPATIBILE PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR DENTARE DIN ALIAJE DE TITAN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri, biocompatibile, sub formă de monostraturi sau de multi-straturi, folosite pentru acoperirea aliajelor de titan din care sunt realizate implanturile dentare și dispozitivele biomedicale stomatologice. Materialele conform invenției sunt realizate fie din straturi subțiri, individuale, de tip oxinitruri, cum sunt: TaON, TiON, ZrON, TaTiON, TaZrON și TiZrON, de tip oxid Ta₂O₅, sau carbo-oxinitruri, cum sunt: TaCON, TiCON, ZrCON, TaTiCON, TaZrCON și TiZrCON, cu rapoartele O/N și O/(C + N) cuprinse în intervalul 0,25...4, cu raportul între metale de 0,5...2, iar raportul între nemetale și metale cuprins în intervalul 0,8...3,3, fie straturi subțiri, individuale, alternante, de tip oxinitruri, TaON/TiON, TaON/ ZrON, TiON/ZrON, oxizi: Ta₂O₅/TiO₂, Ta₂O₅/ZrO₂, TiO₂/ZrO₂,

sau carbo-oxinitruri: TaCON/TiCON, TaCON/ZrCON, TiCON/ZrCON, raportul grosimilor straturilor individuale fiind cuprins în intervalul 0,25...4, cu grosimile perechilor individuale de straturi subțiri de 5...400 nm, cu raportul grosimilor straturilor individuale de 0,26...4, cu grosimi totale cuprinse în intervalul 1...4 μm, cu aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere fiind de 10...40 N, cu microdunități cuprinse în intervalul 8...34 GPa, cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard fiind mai mică de 40 μg/cm², vitezele de coroziune fiind mai mici de 8 x 10⁻⁴ mm/an, iar factorul de viabilitate celulară este mai mare de 80% la testul de citotoxicitate.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



9

**STRATURI SUBȚIRI BIOCOMPATIBILE PENTRU ACOPERIREA
IMPLANTURILOR DENTARE DIN ALIAJE DE TITAN**

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>2015 00776</u>
Data depozit <u>14-01-2010</u>

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de monostraturi sau multistraturi, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, folosite pentru acoperirea aliajelor de titan din care sunt realizate implanturile dentare și dispozitivele biomedicale din stomatologie.

În momentul de față sunt cunoscute materiale din care sunt realizate implanturile dentare, în special cele din titan și aliajele sale, din oțel inoxidabil austenitic și aliaje CoCr, însă majoritatea au o medie de viață în organism de aproximativ 10-15 ani. Cele mai mari probleme legate de degradarea implanturilor medicale sunt datorate apariției fenomenelor de oboseală, uzare și de respingere de către organism datorită reacțiilor cito-toxice. În vederea creșterii timpului de viață a implanturilor s-au folosit diverse tehnologii de îmbunătățire a calității suprafețelor prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri.

Problema pe care o rezolvă această invenție este realizarea unor straturi subțiri protectoare, sub formă de materiale mono și multistrat cu proprietăți biocompatibile și bioactive, rezistente la coroziune și uzură, care determină creșterea duratei de viață a implanturilor dentare din aliaje de Ti și scăderea cantității de ioni toxici eliberați, fără a afecta proprietățile mecanice ale acestora. Proprietățile superioare ale materialelor mono și multistrat biocompatibile și bioactive, care fac obiectul invenției, sunt generate de rezistența acestora la acțiunea corozivă a fluidelor din salivă umană, de utilizarea în compoziția materialului de acoperire a unor elemente care nu produc reacții adverse la eliberarea acestora în organismul uman. Comparativ cu monostraturile, în cazul multistraturilor are loc o scădere a tensiunilor mecanice dezvoltate în materialul de acoperire, datorită alternării straturilor individuale din structura depunerii.

În vederea creșterii rezistenței la coroziune și a scăderii concentrației de metal eliberată din aliajele de Ti au fost utilizate diverse metode de îmbunătățire a calității suprafețelor prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri, astfel încât proprietățile mecanice ale aliajului de bază să nu fie afectate. Ca materiale de acoperire alese pentru actuala invenție, s-au utilizat oxinitrurile, oxizii și carbo-oxinitrurile de tantal, titan și zirconiu, precum și combinații ale acestora. Această invenție se referă la materialele biocompatibile monostrat de tip TaON, Ta₂O₅, TaCON, TiON, TiO₂, TiCON, ZrON, ZrO₂, ZrCON, TaTiON, TaZrON, TiZrON, TaTiCON, TaZrCON, TiZrCON și materialele

biocompatibile multistrat de tip (TaON) / (TiON), (TaON) / (ZrON), (TiON) / (ZrON), (Ta₂O₅) / (TiO₂), (Ta₂O₅) / (ZrO₂), (TiO₂) / (ZrO₂), (TaCON) / (TiCON), (TaCON) / (ZrCON) și (TiCON) / (ZrCON).

Materialele monostrat de oxinitruri ale metalelor de tranziție, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de TaON, TiON, ZrON, TaTiON, TaZrON și TiZrON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm. Materialele monostrat de oxinitruri prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor O/N cuprins între 0,25 și 4, un raport al concentrațiilor elementale ale metalelor cuprins între 0,5 și 2 și un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor cuprins între 0,8 și 3,3. Materialele monostrat de oxinitruri sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 12 ... 30 N. Materialele monostrat de oxinitruri au microduriți cuprinse între 10 ... 24 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este < 40 μg/cm², încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele monostrat de oxinitruri prezintă o viteză de coroziune < 8 x 10⁻⁴ mm/an și un factor de viabilitate celulară > 80% la testul de citotoxicitate.

Materialele monostrat de oxizi ai metalelor de tranziție, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de Ta₂O₅, TiO₂ și ZrO₂, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm. Straturile subțiri de Ta₂O₅, TiO₂ și ZrO₂ prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale oxigenului și metalelor cuprins între 2 și 2,5. Materialele monostrat de oxizi sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 10 ... 24 N. Materialele monostrat de oxizi au microduriți cuprinse între 8 ... 16 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este < 35 μg/cm², încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele monostrat de oxinitruri prezintă o viteză de coroziune < 6 x 10⁻⁴ mm/an și un factor de viabilitate celulară > 80% la testul de citotoxicitate.

Materialele monostrat de carbo-oxinitruri ale metalelor de tranziție, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de TaCON, TiCON, ZrCON, TaTiCON, TaZrCON și TiZrCON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm. Straturile subțiri de TaCON, TiCON, ZrCON, TaTiCON, TaZrCON și TiZrCON prezintă rapoarte ale concentrațiilor elementale ale nemetalelor O/N și O/(C+N) cuprinse între 0,25 și 4, un raport al concentrațiilor elementale ale metalelor cuprins între 0,5 și 2, și un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor cuprins între 0,8 și 3,3. Materialele monostrat sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 16 ... 28 N. Materialele monostrat de carbo-oxinitruri au microduriți cuprinse între 16 ... 30 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este < 35

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele monostrat de carbo-oxinitruri prezintă o viteză de coroziune $< 6 \times 10^{-4}$ mm/an și un factor de viabilitate celulară $> 80\%$ la testul de citotoxicitate.

Materialele multistrat de oxinitruri, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri individuale alternate, fie de TaON și TiON, fie de TaON și ZrON, fie de TiON și ZrON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm . Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 5 și 400 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de (TaON) / (TiON) sau de (TaON) / (ZrON) sau de (TiON) / (ZrON) cuprins între 0,25 și 4. Stoichiometria straturile subțiri alternate de TaON, TiON și ZrON este aceeași cu cea a monostraturilor corespunzătoare de TaON, TiON și, respectiv, ZrON. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 16 ... 35 N. Materialele multistrat au microduriți cuprinse între 16 ... 26 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este $< 25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune $< 6 \times 10^{-4}$ mm/an. Materialele multistrat de oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară $> 82\%$ la testul de citotoxicitate.

Materialele multistrat de oxizi, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri individuale alternate, fie de Ta₂O₅ și TiO₂, fie de Ta₂O₅ și ZrO₂, fie de TiO₂ și ZrO₂, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm . Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 5 și 400 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de (Ta₂O₅) / (TiO₂) sau de (Ta₂O₅) / (ZrO₂) sau de (TiO₂) / (ZrO₂) cuprins între 0,25 și 4. Stoichiometria straturile subțiri alternate de Ta₂O₅, TiO₂ și ZrO₂ este aceeași cu cea a monostraturilor corespunzătoare de Ta₂O₅, TiO₂ și, respectiv, ZrO₂. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 14 ... 28 N. Materialele multistrat au microduriți cuprinse între 12 ... 24 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este $< 15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard $< 4 \times 10^{-4}$ mm/an. Materialele multistrat de oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară $> 82\%$ la testul de citotoxicitate.

Materialele multistrat de carbo-oxinitruri, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri individuale alternate, fie de TaCON și TiCON, fie de TaCON și ZrCON, fie de TiCON și ZrCON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm . Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 5 și 400 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de (TaCON) / (TiCON) sau de (TaCON) / (ZrCON) sau de (TiCON) / (ZrCON) cuprins între 0,25 și 4. Stoichiometria straturile subțiri alternate de TaCON, TiCON și ZrCON este aceeași cu cea a

monostraturilor corespunzătoare de TaCON, TiCON și, respectiv, ZrCON. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 20 ... 40 N. Materialele multistrat au microdurități cuprinse între 18 ... 34 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este $< 15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune $< 4 \times 10^{-4}$ mm/an. Materialele multistrat de carbo-oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară $> 82\%$ la testul de citotoxicitate.

Mono și multistraturile biocompatibile pentru acoperirea implanturilor dentare și a dispozitivelor medicale din stomatologie din aliaje de titan, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- aderență ridicată la substrat (> 12 N);
- microduritate ridicată (> 8 GPa);
- rugozitate scăzută ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$);
- viteză mică de coroziune sub acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman ($< 8 \times 10^{-4}$ mm/an);
- cantitate scăzută de ioni eliberați în salivă artificială Carter-Brugirard ($< 40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$);
- coeficient de frecare scăzut ($< 0,4$).

Mono și multistraturile din oxinitruri, oxizi și carbo-oxinitruri, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă de tip depunere fizică din fază de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic, placare ionică, evaporare activată) într-o plasmă reactivă.

Un exemplu de realizare a unui multistrat din oxinitruri este cel constituit din straturi alternate de TaON, cu rapoartele $O/N = 0,85$ și $(O+N)/Ta = 1,1$, și TiON, cu rapoartele $O/N = 0,90$ și $(O+N)/Ti = 1,1$. Multistratul are o grosime totală de $2,6 \mu\text{m}$, având grosimea unei perechi TaON / TiON de 60 nm , cu raportul grosimilor straturilor individuale (TaON)/(TiON) de $2,1$. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 34 N . Multistratul are microduritate de 26 GPa . Multistratul prezintă viteze de coroziune de aproximativ 6×10^{-4} mm/an în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard este de aproximativ $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Multistratul de oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară de 84% la testul de citotoxicitate.

Un exemplu de realizare a unui multistrat din oxizi este cel constituit din straturi alternate de TiO_2 , cu raportul $O/Ti = 2$ și ZrO_2 , cu raportul $O/Zr = 2$. Multistratul are o grosime totală de $1,2 \mu\text{m}$, având grosimea unei perechi $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ de 20 nm , cu raportul

grosimilor straturilor individuale (TiO_2) / (ZrO_2) de 3,2. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 24 N. Multistratul are microduritate de 24 GPa. Multistratul prezintă viteze de coroziune de aproximativ 2×10^{-4} mm/an în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard este de aproximativ $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Multistratul din oxizi prezintă un factor de viabilitate celulară de 88% la testul de citotoxicitate.

Un exemplu de realizare a unui multistrat din carbo-oxinitruri este cel constituit din straturi alternate de TaCON, cu rapoartele $\text{O}/\text{N} = 0,9$, $\text{O}/(\text{C}+\text{N}) = 1,1$ și $(\text{C}+\text{O}+\text{N})/\text{Ta} = 1$, și de ZrCON, cu rapoartele $\text{O}/\text{N} = 0,85$, $\text{O}/(\text{C}+\text{N}) = 1,2$ și $(\text{C}+\text{O}+\text{N})/\text{Zr} = 1,1$. Multistratul are o grosime totală de 3,6 μm , având grosimea unei perechi TaCON / ZrCON de 40 nm, cu raportul grosimilor straturilor individuale (TaCON)/(ZrCON) de 1,4. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 38 N. Multistratul are microduritate de 34 GPa. Multistratul prezintă viteze de coroziune de aproximativ 2×10^{-4} mm/an în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard este de aproximativ $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Multistratul de carbo-oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară de 86% la testul de citotoxicitate.

Mono și multistraturile sunt obținute într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni de tantal, titan, zirconiu, oxigen, carbon și azot, la presiuni cuprinse între 1×10^{-3} și 10^{-1} Pa, la temperaturi ale aliajului de Ti pe care se face depunerea cuprinse între 80° și 350° C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins în intervalul dintre 60 și 240 min.



**STRATURI SUBȚIRI BIOCOMPATIBILE PENTRU ACOPERIREA
IMPLANTURILOR DENTARE DIN ALIAJE DE TITAN**

REVENDICARI

1. Materiale monostrat de oxid de tantal **caracterizate prin aceea că:** sunt realizate din straturi subțiri de Ta_2O_5 , cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm ; cu un raport între oxigen și metal cuprins între 2 și 2,5; prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 10 ... 24 N; au microduriți cuprinse între 8 ...16 GPa; prezintă o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C mai mică de 35 $\mu g/cm^2$, o viteză de coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard $< 6 \times 10^{-4}$ mm/an și un factor de viabilitate celulară $> 80\%$ la testul de citotoxicitate.
2. Materialele multistrat de oxizi ale metalelor de tranziție **caracterizate prin aceea că:** sunt realizate din straturi subțiri individuale alternate, fie de Ta_2O_5 și TiO_2 , fie de Ta_2O_5 și ZrO_2 , fie de TiO_2 și ZrO_2 , cu grosimile perechilor individuale de straturi subțiri cuprinse între 5 și 400 nm, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm , cu raportul grosimilor straturilor individuale de $(Ta_2O_5) / (TiO_2)$, sau de $(Ta_2O_5) / (ZrO_2)$, sau de $(TiO_2) / (ZrO_2)$ cuprins între 0,25 – 4; prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 14.... 28 N; au microduriți cuprinse între 12 ...24 GPa; prezintă o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C mai mică de 15 $\mu g/cm^2$, o viteză de coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard $< 4 \times 10^{-4}$ mm/an și un factor de viabilitate celulară $> 82\%$ la testul de citotoxicitate.

