



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00758**

(22) Data de depozit: **27/09/2017**

(41) Data publicării cererii:

30/05/2018

BOPI nr. **5/2018**

(71) Solicitant:

• **UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA,**
STR. AL. I. CUZA NR. 13, CRAIOVA,
JUDEȚUL DOLJ, DJ, RO;
• **TEHNOMED IMPEX CO S.A.,**
ȘOS.PANTELIMON NR.1, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **SPITALUL CLINIC DE URGENȚĂ**
"**BAGDASAR-ARSENI**", ȘOS.BĚRCENI
NR.10-12, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE**
MURGULESCU"
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• **SIMA GABRIELA,**
BD.TUDOR VLADIMIRESCU NR.92,
BL.TS16, SC.3, AP.4, DROBETA TURNU
SEVERIN, MH, RO;
• **TEISANU ALINA CRISTINA,**
STR. MIRCEȘTI NR.16, BL.M1, SC.1, AP.5,
CRAIOVA, DJ, RO;
• **COMAN DANIELA,**
STR.MATEI VASILESCU NR.38, DROBETA
TURNU SEVERIN, MH, RO;
• **GINGU OANA,** ALEEA TEATRULUI NR.6,
BL.T3A, SC.A, ET.2, AP.6, CRAIOVA, DJ,
RO;

• **CROITORU SORIN MIHAI,** ȘOS. PIPERA
NR.17-19, BL.3 D, SC.2, AP.22, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **GORGAN MIRCEA RADU,** STR.
N.SLANICEANU NR.19, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **BREHAR FELIX-MIRCEA,**
STR.CLUCEREASA ELENA NR.74,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• **TANASESCU SPERANȚA VALERIA,**
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.35, BL.P13, SC.A,
AP.12, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **BOTEA-PETCU ALINA,**
ȘOS.ALEXANDRIA NR.102, BL. L29, SC.1,
ET.2, AP.10, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **SOFRONIA ANCUȚA MIHAELA,**
STR.AVALANȘEI NR. 14-16, BL. 1, SC.A,
AP.1, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• **MARINESCU CORNELIA ALINA,**
ALEEA BANUL UDREA NR.2, BL.4, SC.2,
ET.3, AP.87, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **GHEORGHE MIHAELA DANIELA,**
STR.MR. BĂCILĂ NR.28-30, BL.1, SC.1,
AP.111, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **SANDU ROMICA,** STR.PĂDURENI NR.10,
BL.52, SC.2, ET.1, AP.14, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **NEACȘU DANA ANDREEA,**
STR. CĂDEREA BASTILIEI NR.26,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL POROS BIOCOMPOZIT ȘI PROCEDEU DE ELABORARE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material poros biocompozit, utilizat pentru reconstrucție osoasă, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul conform invenției este constituit, în procente masice, din 45...50% hidroxiapatită, 37...43% dioxid de titan, 4...9% carbonat de calciu și 5...8% fosfat de calciu. Procedeu conform invenției constă în omogenizarea prin amestecare a componentelor sub formă de pulbere la temperatura de 240°C, răcirea treptată a amestecului până la temperatura ambiantă, odată cu adăugarea unor agenți de condiționare uzuali, formarea în matriță, din care rezultă un semifabricat crud, care este supus sinterizării în

două etape, rezultând un material cu o structură sinterizată cristalină, nanometrică, de hidroxiapatită având o granulație de 200...800 nm, ranforsată de o structură cristalină micronică de dioxid de titan cu o granulație de 15...110 μm, o porozitate de 32...43%, un modul de elasticitate transversal de 410...550 MPa, o rezistență la compresiune de 30...60 MPa și o alungire de 6...11%.

Revendicări: 4

Figuri: 2



MATERIAL POROS BIOCOMPOZIT ȘI PROCEDEU DE ELABORARE A ACESTUIA

Invenția se referă la un material poros biocompozit cu matrice ceramică ranforsată cu particule pe bază de metal biocomptibil, utilizabil pentru reconstrucție osoasă de mici dimensiuni și formă complexă și la un procedeu de elaborare a acestuia.

Sunt cunoscute materiale poroase biocomptibile utilizate pentru reconstrucție osoasă: polimerice [US008598256B2], metalice [US 20060285991 A1; CN104668565A], ceramice [US008623394B2; US9180224B2] și compozite [MX2015001840A; US4722870A].

Dezavantajul principal al acestor biomateriale constă în faptul că acestea prezintă diferențe sensibile între valorile porozității față de cea a țesutului osos ce urmează a fi reconstruit.

Se cunosc procedee complexe de obținere a biomaterialelor pentru reconstrucție osoasă: injecția de pulberi la temperaturi și presiuni ridicate urmată de deliere și sinterizare [CN 104668565A; US 20060285991 A1] care prezintă dezavantajul că prin eliminarea lianților se obțin materiale cu porozitate scăzută în condiții tehnico-economice dezavantajoase; infiltrare topitură metalică în schelet ceramic poros și tratament termic final [US 4722870 A] cu dezavantajul complexității procedurii de elaborare și necesității de prelucrări ulterioare până la geometria dorită a produsului finit; tratament termic de spumare a matricei biomaterialului [US008598256B2] cu dezavantajul utilizării de agenți de spumare ce prezintă o valoare ridicată a raportului preț:calitate.

Dezavantajul comun al materialelor/procedeelelor de elaborare mai sus menționate este dificultatea obținerii de valori ale porozității corespunzătoare țesutului osos ce urmează a fi reconstruit în condițiile asigurării de avantaje tehnico-economice de realizare a geometriei complexe a produsului finit.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asigurarea unei asocieri de agenți de spumare care, în combinație cu un sistem de lianți și amestec de pulberi biocompozite, să ducă la obținerea unui material poros biocompozit prin procedeu de injecție de joasă și medie presiune urmat de un tratament complex de sinterizare în cadrul căruia au loc procesele de spumare și deliere.

Materialul poros biocompozit, conform invenției, este constituit din 45...50% procente masice de hidroxiapatită (HAP), 37...43% procente masice de dioxid de titan (TiO₂), 4...9% procente masice de carbonat de calciu (CaCO₃) și 5...8% procente masice de fosfat de calciu

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ și are o structură sinterizată cristalină nanometrică cu HAP cu granulație de 200...800 nm ranforsată cu o structură cristalină micronică de TiO_2 cu granulație de 15...110 μm ; are o porozitate de 32...43%, suprafața specifică de 2...17 m^2/g , volum total de pori 6...15 $\times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{g}$, densitate de 0,9...2,1 g/cm^3 , modul de elasticitate transversal de 410...550 MPa, rezistență la 30...60 MPa și alungire de 6...11%.

Un material poros biocompozit preferat este constituit din 47% procente masice de HAP, 40% procente masice de TiO_2 , 6% procente masice de CaCO_3 și 7% procente masice de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ și are o structură sinterizată cristalină nanometrică cu HAP cu granulație medie de 370 nm ranforsată cu o structură cristalină micronică de TiO_2 cu granulație medie de 75 μm ; are o porozitate de 38%; suprafața specifică de 9,3 m^2/g , volum total de pori 13,7 $\times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{g}$ pori intercomunicanți, densitate de 1,5 g/cm^3 ; modul de elasticitate transversal de 490 MPa; rezistență la compresiune 36 MPa și alungire de 10%.

Procedeul de obținere a unui material poros biocompozit conform invenției începe cu etapa de elaborare a materiei prime, formată dintr-un amestec de pulberi biocompozite, omogenizat la o temperatură ridicată, și care se răcește treptat pe măsura adăugării de agenți de spumare și lianți până la temperatura ambiantă când se trece la operația de injecție de joasă/ medie presiune a materiei prime într-o matriță. După extragerea semifabricatului din matriță, acesta este supus unui tratament termic complex de sinterizare în doi pași în cadrul căruia, pe parcursul încălzirii aferente pasului 1 au loc procese de deliere și spumare, iar în pasul 2 se desfășoară un proces de densificare a materialului biocompozit cu păstrarea scheletului poros realizat la sfârșitul pasului 1.

Materialul poros biocompozit, conform invenției și obținut prin procedeul prezentat oferă următoarele avantaje:

- are caracteristici fizico-mecanice comparabile cu cele ale țesuturilor osoase poroase și este utilizat pentru reconstrucția osoasă a acestora;
- permite obținerea lui în formă cât mai apropiată de defectul osos pe care îl va reconstrui;
- poate fi conceput într-o gamă arhitecturală variată a porilor în funcție de agenții de spumare utilizați, respectiv tratamentul de spumare aferent;
- eficiența tratamentului termic complex este susținută prin combinarea judicioasă a proceselor de spumare și delierea simultan cu sinterizarea.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de realizare a invenției în legătură și cu figurile 1 și 2 care reprezintă:

- fig. 1, procede de elaborare a materialului poros biocompozit conform invenției și cu detalii macro-si microscopice ale materialului elaborat;
- fig. 2, model 3D al unei vertebre reconstruită cu material poros biocompozit.

Materialul poros biocompozit, conform invenției, este alcătuit din 47% procente masice de HAP, 40% procente masice de TiO_2 , 6% procente masice de CaCO_3 și 7% procente masice de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ și are o structură sinterizată cristalină nanometrică cu HAP cu granulație medie de 370 nm ranforsată cu o structură cristalină micronică de TiO_2 cu granulație medie de 75 μm ; are o porozitate de 38%; suprafața specifică de 9,3 m^2/g , volum total de pori $13,7 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$ pori intercomunicanți, densitate de 1,5 g/cm^3 ; modul de elasticitate transversal de 490 MPa; rezistență la compresiune 36 MPa; alungire de 10%.

Procedeul de elaborare, conform invenției, cuprinde, într-o primă etapă, elaborarea materiei prime în echipamentul de mixare a cărui cuvă este preîncălzită la temperatura de 240°C , fiind prevăzută cu 2 elemente de mixare care se rotesc continuu cu turația de 30 rot/min pe toată durata procesului de mixare. Se adaugă succesiv pulberile componente, la anumite trepte de temperatură între care viteza de răcire a amestecului de pulberi este de $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$, după cum urmează: inițial, la temperatura de 240°C menținută timp de 30 minute se omogenizează un amestec din pulberi biocompozite format din 32% procente masice de HAP cu granulație medie de 200 nm cu rol de matrice și 8% procente masice de hidrură de titan (TiH_2) cu granulație medie de 120 μm cu rol atât de precursor de ranforsant cât și de agent de spumare, la care se adaugă 20% procente masice de CaCO_3 cu granulație medie de 90 μm cu rol de agent de spumare; la aceeași temperatură de 240°C , care se menține încă 30 minute, se adaugă 9% procente masice de etilen-acetat de vinil (EVA) cu granulația de 0,2 mm, cu rol de liant; la temperatura de 75°C menținută timp de 30 minute se adaugă 2% procente masice de fulgi de ceară de palmier, de asemenea cu rol de liant; la temperatura de 55°C menținută timp de 30 minute se adaugă 1% procent masic de fulgi de acid stearic cu rol de liant; la temperatura de 45°C menținută timp de 30 minute se adaugă 2% procente masice de ceară de albine cu granulație medie de 0,4 mm, având rol de liant; la temperatura de 35°C menținută timp de 30 minute se adaugă 6% procente masice de ceară de parafină cu granulația medie de 0,3 mm, având rol de liant; la temperatura ambiantă se adaugă 20% procente masice de bicarbonat de amoniu (NH_4HCO_3) cu granulație medie de 140 μm cu rol de agent de spumare, pentru care omogenizarea mai durează 30 minute. Semifabricatul în stare crudă din materia primă, figura 1a, obținută se formează prin procedeul de injecție de joasă/medie presiune cu următorii parametri: temperatura de injecție de 45°C și presiunea de injecție de 10

bari. Semifabricatul în stare crudă astfel obținut se supune tratamentului termic complex de sinterizare în doi pași în cadrul căruia, în cuptorul tip cameră prevăzut cu ventilator cu catalizator, în atmosferă de argon de puritate 99,99%, cu debit de 750 ml/min și viteză medie de încălzire de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, în pasul 1, până la 900°C cu menținere de 5 minute, au loc procese alternative de spumare și deliere, iar în pasul 2, la temperatura de 800°C cu menținere de 600 minute se finalizează procesul de elaborare a materialului poros biocompozit. Procesele alternative de spumare și deliere din cadrul pasului 1 se desfășoară pe diferite paliere de temperatură cu menținere de 90 minute la fiecare temperatură, după cum urmează: la 30°C are loc începutul procesului de spumare a NH_4HCO_3 ; la 40°C are loc începutul procesului de deliere a cerii de parafină; la 50°C are loc începutul procesului de deliere a cerii de albine; la 60°C are loc începutul procesului de deliere a acidului stearic simultan cu sfârșitul procesului de spumare a NH_4HCO_3 ; la 80°C are loc începutul procesului de deliere a cerii de palmier; la 200°C are loc sfârșitul procesului de deliere a cerii de albine; la 240°C are loc începutul procesului de deliere a liantului tip EVA; la 400°C are loc începutul procesului de spumare a TiH_2 ; la 500°C are loc sfârșitul procesului de deliere a cerii de parafină și a acidului stearic; la 540°C are loc sfârșitul procesului de deliere a cerii de palmier; la 550°C are loc sfârșitul procesului de deliere a EVA; la 600°C are loc începutul procesului de spumare a CaCO_3 ; la 800°C are loc sfârșitul procesului de spumare a TiH_2 ; la 850°C are loc sfârșitul procesului de spumare a CaCO_3 . În pasul 2 al tratamentului complex de sinterizare, la temperatura de 800°C cu menținere de 600 minute se formează punțile de sinterizare în materialul poros cu menținerea structurii nanometrice a matricei ceramice a biocompozitului poros, figura 1b, după care până la temperatura ambiantă are loc răcirea materialului o dată cu cuptorul. Procesele fizico-chimice care se desfășoară până la atingerea temperaturii de 600°C au loc în următoarele condiții de tratament termic: în argon, cu ventilator și catalizator în funcțiune (cu flapsuri deschise), prin acționare programabilă iar în continuare, până la atingerea temperaturii ambiante, tratamentului termic se desfășoară în argon, cu flapsuri închise ale ventilatorului cuptorului, prin acționare programabilă.

Structura materialului poros biocompozit astfel elaborat este caracterizată prin pori intercomunicanți, figura 1b, are o porozitate de 38%; suprafața specifică de $9,3 \text{ m}^2/\text{g}$, volum total de pori $13,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, densitate de $1,5 \text{ g}/\text{cm}^3$; modul de elasticitate transversal de 490 MPa; rezistență la compresiune 36 MPa și alungire de 10%. Modelarea și simularea comportamentului mecanic al corpului vertebral, figura 2a, ce prezintă un defect care a fost îndepărtat și necesită reconstrucție osoasă cu un grefon osos fabricat din material poros

biocompozit conform invenției, figura 2b, demonstrează că ansamblul format din corp vertebral și grefon osos, figura 2c, rezistă la solicitările mecanice frecvent întâlnite la nivelul coloanei vertebrale umane.

REVENDICĂRI

1. Material poros biocompozit **caracterizat prin aceea că** este constituit din 45...50% procente masice de hidroxiapatită (HAP), 37...43% procente masice de dioxid de titan (TiO_2), 4...9% procente masice de carbonat de calciu (CaCO_3) și 5...8% procente masice de fosfat de calciu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ și are o structură sinterizată cristalină nanometrică cu HAP cu granulație de 200...800 nm ranforsată cu o structură cristalină micronică de TiO_2 cu granulație de 15...110 μm ; are o porozitate de 32...43%, suprafața specifică de 2...17 m^2/g , volum total de pori 6...15 $\times 10^{-3}$ cm^3/g și densitate de 0,9...2,1 g/cm^3 , figura 1b;

2. Material poros biocompozit, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are modul de elasticitate transversal de 410...550 MPa, rezistență la compresiune 30...60 MPa și alungire de 6...11% și poate fi utilizat la reconstrucția osoasă de corp vertebral, figura 2a, în varianta constructivă de grefon osos, figura 2b;

3. Procedeu de elaborare a materiei prime pentru materialul poros biocompozit, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** se realizează într-un echipament de mixare cu o cuvă căptușită cu oțel inoxidabil, preîncălzită la o temperatură de 230...270 $^{\circ}\text{C}$, prevăzută cu 2 elemente de mixare care se rotesc continuu cu turația de 20...50 rot/min, pe toată durata procesului. În cuva de mixare se adaugă succesiv pulberi componente, la anumite trepte de temperatură, între care viteza de răcire a amestecului de pulberi este de 1...5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, după cum urmează: inițial, la temperatura de 230...270 $^{\circ}\text{C}$ menținută timp de 20...40 minute se omogenizează un amestec din pulberi biocompozite format din 28...35% procente masice de HAP cu granulație de 150...300 nm cu rol de matrice și 6...10% procente masice de TiH_2 cu granulație de 100...150 μm cu rol atât de precursor de ranforsant cât și de agent de spumare, la care se adaugă 17...22% procente masice de CaCO_3 cu granulație de 80...100 μm cu rol de agent de spumare; la aceeași temperatură de 230...270 $^{\circ}\text{C}$, care se menține încă 25-35 minute, se adaugă 7...11% procente masice de EVA cu granulația de 0,1...0,4 mm, cu rol de liant; la temperatura de 72...77 $^{\circ}\text{C}$ menținută timp de 25...35 minute se adaugă 1...4% procente masice de fulgi de ceară de palmier, cu rol de liant; la temperatura de 53...57 $^{\circ}\text{C}$ menținută timp de 25...35 minute se adaugă 0,5...2% procente masice de fulgi de acid stearic cu rol de liant; la temperatura de 43...47 $^{\circ}\text{C}$ menținută timp de 25...35 minute se adaugă 1...4% procente masice de ceară de albine cu granulație de 0,3...0,7 mm, având rol de liant; la temperatura de 33...37 $^{\circ}\text{C}$ menținută timp de 25...35 minute se adaugă 4...8% procente masice de ceară de parafină cu granulație de 0,2...0,5 mm, având rol de liant; la temperatura ambiantă se adaugă

17...22% procente masice de NH_4HCO_3 cu granulație de 100...200 μm având rol de agent de spumare, pentru care omogenizarea mai durează 25...35 minute.

4. Procedeul de tratament termic complex de sinterizare pentru elaborarea materialului poros biocompozit conform revendicărilor 1 și 2, fabricat din materia primă conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** se desfășoară în 2 pași într-un cuptor tip cameră prevăzut cu un ventilator cu catalizator, în atmosferă de argon de puritate 99,99% cu debit de 500...900 ml/min și viteză medie de încălzire de 8...12⁰C/min. În pasul 1, până la 890...910⁰C cu menținere de 2...7 minute, au loc procese alternative de spumare și deliere, iar în pasul 2, la temperatura de 750...850⁰C cu menținere de 480...720 minute se finalizează procesul de elaborare a materialului poros biocompozit. Procesele alternative de spumare și deliere din cadrul pasului 1 se desfășoară pe diferite paliere de temperatură cu menținere de 80...100 minute la fiecare temperatură, după cum urmează: la 27...33⁰C are loc începutul procesului de spumare a NH_4HCO_3 ; la 38...42⁰C are loc începutul procesului de deliere a cerii de parafină; la 48...52⁰C are loc începutul procesului de deliere a cerii de albine; la 58...62⁰C are loc începutul procesului de deliere a acidului stearic simultan cu sfârșitul procesului de spumare a NH_4HCO_3 ; la 78...82⁰C are loc începutul procesului de deliere a cerii de palmier; la 180...220⁰C are loc sfârșitul procesului de deliere a cerii de albine; la 230...250⁰C are loc începutul procesului de deliere a liantului tip EVA; la 380...420⁰C are loc începutul procesului de spumare a TiH_2 ; la 480...520⁰C are loc sfârșitul procesului de deliere a cerii de parafină și a acidului stearic; la 530...550⁰C are loc sfârșitul procesului de deliere a cerii de palmier; la 540...560⁰C are loc sfârșitul procesului de deliere a EVA; la 580...620⁰C are loc începutul procesului de spumare a CaCO_3 ; la 790...810⁰C are loc sfârșitul procesului de spumare a TiH_2 ; la 840...860⁰C are loc sfârșitul procesului de spumare a CaCO_3 . Pasul 2 începe cu răcirea rapidă în 1...5 minute de la palierul pasului 1, până la temperatura de 750...850⁰C cu menținere la acest palier de de 480...720 minute când are loc densificarea materialului poros biocompozit cu menținerea structurii nanometrice a matricei ceramice și a scheletului poros format la sfârșitul pasului 1, după care are loc răcirea până la temperatura ambiantă, odată cu cuptorul. Procesele fizico-chimice care se desfășoară până la atingerea temperaturii de 580...620⁰C au loc în următoarele condiții de tratament termic: în argon, cu ventilator și catalizator în funcțiune (cu flapsuri deschise), prin acționare programabilă iar în continuare, până la atingerea temperaturii ambiante, tratamentul termic se desfășoară în argon, cu flapsuri închise ale ventilatorului cuptorului, prin acționare programabilă.

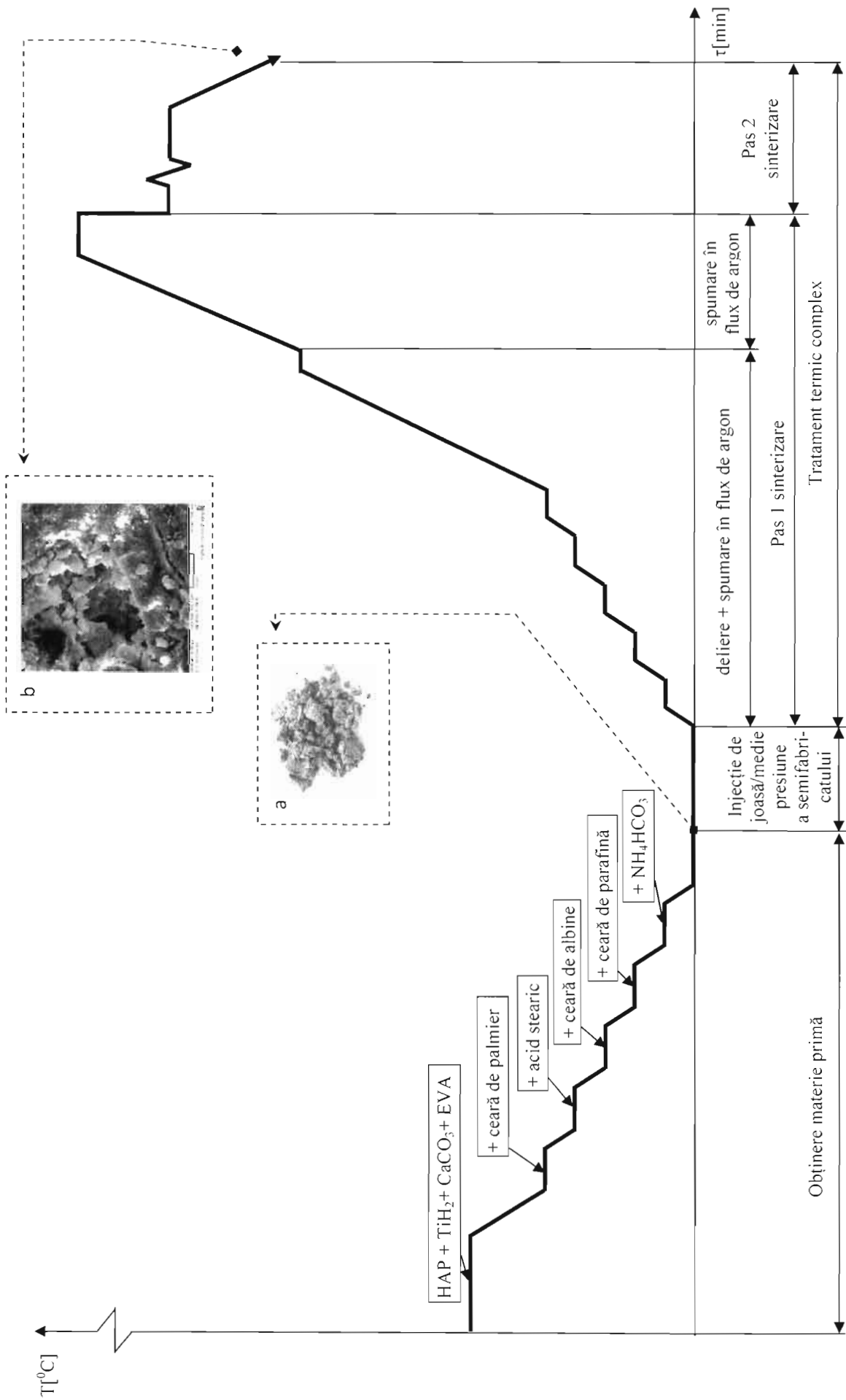
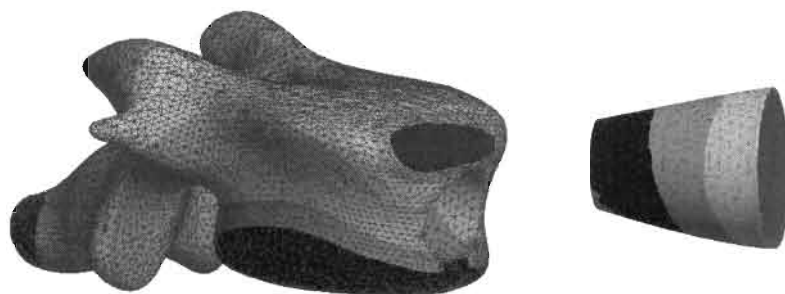


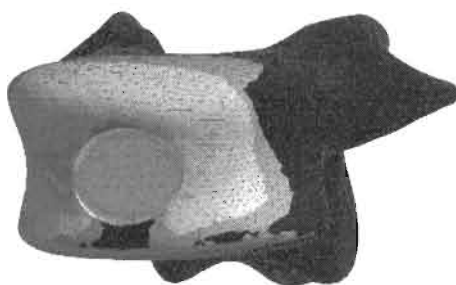
Figura 1
8

23
w



a

b



c

Figura 2