



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00624

(22) Data de depozit: 29/08/2018

(41) Data publicării cererii:
28/02/2019 BOPI nr. 2/2019

(71) Solicitant:
• DENTIX MILLENIUM S.R.L.,
STR.MAGNOLIEI 15A, SĂBĂRENI, GR, RO

(72) Inventatori:
• BUDEI DRAGOȘ VLADIMIR,
STR.MICȘUNELELOR 242 C1,
COMUNA DRAGOMIREȘTI VALE, IF, RO

(74) Mandatar:
ALACARTE IP S.R.L., ALEEA FETEȘTI
NR.11, BL.F1, SC.C, AP.26, SECTOR 3,
BUCUREȘTI

(54) IMPLANT OSOS DIN TITAN SAU ALIAJE DE TITAN,
ȘI PROCEDU ELECTROCHIMIC DE OBȚINERE
A UNOR NANOTUBURI DE TiO₂ PE SUPRAFAȚA ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un implant osos din titan sau aliaje de titan și la un procedeu electrochimic de obținere a unor nanotuburi de TiO₂ pe suprafața acestuia, în special pe implanturi dentare, în vederea realizării unei biocompatibilități îmbunătățite cu substratul osos, implanturile având aplicabilitate în domeniul medical. Implantul conform invenției este acoperit la suprafață cu nanotuburi de TiO₂ de formă cilindrică cu diametrul exterior cuprins între 130...200 nm, diametrul interior între 100...160 nm, cu grosimea peretelui cuprinsă între 15...20 nm, lungimea cuprinsă între 1,4...2,2 μm, nanotuburile fiind așezate sub formă de fagure la o densitate cuprinsă între 25000000...59000000 nanotuburi/m². Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) se aplică un tratament mecanic preliminar de suprafață prin sablare cu perle ceramice timp de 10...30 s, o a doua sablare cu electro-corindon timp de 5...15 s și o sablare cu coji de nucă de cocos timp de 30...60 s,

b) degresare chimică cu vapori de solvenți organici la o temperatură cuprinsă între 45...70°C, urmată de o degresare chimică cu o soluție de NaOH 7...15% la o temperatură cuprinsă între 45...70°C urmată de clătire cu apă ultrapură,

c) o preanodizare la o densitate a curentului constantă cuprinsă între 0,0712...0,7 mA/cm² timp de 5...150 min, sub agitare ultrasonică la 40 KHz, implantul fiind anodiar catodul un electrod din platină sau oțel,

d) o anodizare într-o soluție de electrolit constituită în procente în greutate din 70...96% etilenglicol, 0,1...5% glicerină, 2...20% apă, 1...50 ppm alchilbenzosulfonat de Na și 0,5...5% fluorură de amoniu, cu aplicarea unei tensiuni crescătoare cu viteza de 1 V/min de la valoarea inițială până la 50 V, cu menținere timp de 6...14 h la o temperatură cuprinsă între 10...55°C, și

e) spălare post anodizare cu apă ultrapură până la obținerea unui gradient < 60 uS/cm între două spălări succesive, urmată de uscarea în aer purificat.

Revendicări: 4
Figuri: 14

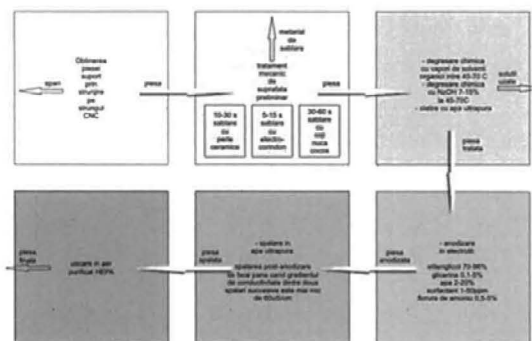


Fig. 1

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).



17

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2018 00624</i>
Data depozit <i>29-08-2018</i>

Implant osos din titan sau aliaje de titan și procedeu electrochimic de obținere a unor nanotuburi de TiO₂ pe suprafața acestuia

Invenția se referă la un implant osos din titan sau aliaje de titan și la un procedeu electrochimic de obținere a unor nanotuburi de TiO₂ pe suprafața acestuia, în special pe implanturi dentare, în vederea realizării unei biocompatibilități îmbunătățite cu substratul osos, destinate utilizării în domeniul medical.

Studiile in vivo au evidențiat ca nanotuburile de TiO₂ prezintă o biocompatibilitate îmbunătățită cu substratul osos (*Williams, D.F. Biomaterials 2008, 29, 2941, Kasemo, B. J. Prosthet. Dent. 1983, 49, 832, McCafferty, E.; Wightman, J.P. Appl. Surf. Sci. 1999, 143, 92, Webster, T.J.; Ergun, C.; Doremus, R.H. Siegel, R.W.; Bizios, R. Biomaterials 2000, 21, 1803*) și nu determina apariția fibrozei sau inflamațiilor cronice (*Popat, K.C.; Leoni, L.; Grimes, C.A.; Desai, T.A. Biomaterials 2007, 28, 3188*).

Structurile din dioxid de titan obținute pe suprafața implanturilor din titan au obținut o recunoaștere unanimă datorita beneficiilor pe care le induc, acestea îmbunătățind bioreactivitatea, osteointegrarea precum și refacerea țesuturilor.

În literatura de specialitate sunt cunoscute câteva procedee destinate obținerii nanotuburilor de TiO₂. Un astfel de procedeu este dezvăluit în brevetul KR101274229B1, și constă în obținerea de TiO₂ la suprafața piesei din titan prin pulverizarea cu hidroxipatită. Dezavantajele acestei metode constau în faptul că grosimea stratului depus nu este uniformă, iar aderența acestuia este inferioară structurilor obținute prin anodizare, deoarece este realizată prin legături slabe, de tip Van der Waals.

Un alt procedeu de obținere a structurilor de TiO₂ pe suprafața titanului este dezvăluit în cererea de brevet KR20110082658A, conform căruia celula electrochimică este formată dintr-un anod de titan sau un aliaj de titan, un catod de platină, tungsten sau argint și o soluție de electrolit cuprinzând glicerol, fluorură de amoniu 0,4 la 2,0 % în greutate și apă 10 la 50 % în greutate din totalul soluției de electrolit, iar oxidarea anodică este efectuată sub o tensiune constantă de 10 la 50V și o densitate de curent constantă de 5 la 50 mA/cm², tensiunea finală fiind menținută timp de 30 min la 3h, urmată de o etapă de infiltrare a unui medicament bisfosfonat la suprafața implantului.

Din cererea de brevet KR20100075032A, este cunoscut un procedeu de obținere a unei matrice de nanotuburi de oxid de titan, care cuprinde următoarele etape: pre-tratarea suprafeței unui metal selectat din grupul constând din Hf, Zr, Ta, Nb, Ti și W pentru



obținerea unei planeități corespunzătoare, folosind o lustruire chimică sau o lustruire mecanică, urmată de formarea unor nanotuburi poroase prin anodizarea succesivă a piesei metalice fără film de oxid.

Cererea de brevet CN103628111A, dezvăluie un procedeu de preparare a unei rețele ordonate de nanotuburi de TiO_2 pe o rețea de Ti cu suprafață mare, prin oxidare anodică într-o celulă conținând un electrolit cu fluor.

Brevetul ES2552278B1 dezvăluie un procedeu electromagnetic de acoperire a unui implant cu un strat de titan nanostructurat.

Brevetul EP2164425B1 redă un implant având o suprafață nanotubulară obținut prin folosirea unei tehnici de anodizare la o tensiune de 20 V timp de 20 min., cu obținerea unor nanotuburi cu o dimensiune a porilor de circa 80 nm și o lungime de circa 400 nm.

Brevetul RO131205B1, redă un procedeu pentru acoperirea implanturilor medicale pe bază de titan care constă în obținerea unei suspensii bazice de clinoptilolit, prin agitare timp de 30 min, la o temperatură de 80°C, care se introduce într-o autoclavă din oțel inoxidabil căptușită cu teflon, în suspensia bazică se suspendă vertical implantul cu două inele de teflon dispuse perpendicular unul pe celălalt, curățat în prealabil cu o soluție care conține mai puțin de 10% sodă caustică și mai puțin de 5% agenți tensioactivi neionici și glicol, clătit cu apă distilată din abundență, uscat prin presare între două hârtii de filtru, și menținut la temperatura camerei timp de 1...2 h înainte de a fi imersat în suspensia bazică de clinoptilolit, după care autoclava se introduce într-o etuvă cu convecție, și se menține timp de 24...72 h la o temperatură cuprinsă în intervalul 100...230°C, apoi se scoate autoclava din etuvă și se răcește brusc cu apă de la robinet, se scoate implantul, se spală cu apă distilată, presându-se între hârtii de filtru, și se lasă la uscat la temperatura camerei.

Din literatura de specialitate cercetată nu s-a remarcat existența nici unui procedeu prin care să se obțină **nanotuburi de TiO_2 cu controlul simultan al diametrului porilor, înălțimii și a densității nanotuburilor** pe suprafața implantului.

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve prezenta invenție constă în stabilirea unui procedeu care să permită **controlul simultan al diametrului porilor, înălțimii și a densității nanotuburilor de TiO_2** pentru obținerea unor nanostructuri de tuburi asamblate cu o configurație regulată.

Rezolvarea propusă în prezenta invenție, a problemei tehnice menționate anterior, constă într-un implant osos din titan sau aliaj din titan, acoperit la suprafață cu nanotuburi de TiO_2 forma cilindrică, diametru exterior de 130nm la 200nm, diametru interior de de 100

nm la 160 nm, grosime a peretelui de 15 nm la 20 nm, lungime de 1,4 μ m 2,2 μ m nanotuburile fiind așezate sub formă de fagure la o densitate de 25.000.000 la 59.000.000 de nanotuburi pe mm²

Un alt obiect al invenției se referă la un procedeu electrochimic de obținere a unor nanotuburi de TiO₂ pe suprafața implanturilor osoase, constituit din următoarele etape succesive:

a) un tratament mecanic preliminar de suprafață cuprinzând succesiv o operație de sablare cu perle ceramice timp de 10-30 s, o operație de sablare cu electro-corindon timp de 5-15 s și o operație de sablare cu coji de nucă de cocos timp de 30-60 s,

b) o operație de degresare chimică cu vapori de solvenți organici la o temperatură cuprinsă între 45-70°C, urmată de o degresare chimică cu o soluție de NaOH 7-15% la 45-70°C și clătire cu apă ultrapură,

c) o pre-anodizare la o densitate de curent constantă cuprinsă între 0,0712 mA/cm² și 0,7 mA/cm² pentru o perioadă de timp de 5-150 minute, sub agitare ultrasonică la 40KHz, implantul funcționând ca anod iar catodul fiind un electrod din platină sau oțel,

d) o anodizare într-o soluție de electrolit care cuprinde etilenglicol 70-96% în greutate, glicerină 0,1-5% în greutate, apă 2-20% în greutate, alchilbenzosulfonat de sodiu 1-50ppm în greutate, fluorură de amoniu 0,5-5% în greutate toate față de greutatea totală a electrolitului, cu aplicarea unei tensiuni crescătoare cu viteza de 1V/min, de la valoarea inițială până la 50V, urmata de menținerea acestei valori pentru o perioadă de timp cuprinsa între 6 și 14 ore, la o temperatură cuprinsă între 10 și 55 °C,

e) o operație de spălare post-anodizare cu apă ultrapură până la obținerea unui gradient mai mic de 60uS/cm între două spălări succesive, urmată de uscarea în aer purificat.

Cu ajutorul procedeuului electrochimic de mai sus, se pot îmbunătăți suprafețele unor implanturi osoase, de preferință a unor implanturi dentare, prin realizarea unor nanotuburi de TiO₂ cu o structură regulată, sub formă de fagure, cu următoarele caracteristici și dimensiuni medii: forma cilindrică, diametru exterior de 200nm, diametru interior de 160 nm, grosime a peretelui de 20 nm, lungime de 2,2 μ m și o densitate de 25.000.000 de nanotuburi pe mm². Probele au fost realizate prin anodizare pe durata a 14 ore.

Prezenta invenție permite realizarea de nanotuburi din TiO₂ pe implanturi dentare la dimensiuni și forme reale, acesta fiind un element de noutate esențial; pentru exemplificare, în **Fig. 2** este redată suprafața unui implant produs prin prelucrare

mecanica, înainte de anodizare, la o mărire de 12.000x, cu denumirea comercială Dentix Millennium, iar în **Fig.3.** este redată suprafața unui implant Dentix Millennium produs prin prelucrare mecanică, după inițierea unui proces anodizare, incidenta laterală, la o mărire de 20.000x.

Toate celelalte încercări de până acum s-au efectuat pe probe plane (disc sau rectangulare), fapt ce simplifică mult din economia proceselor electrochimice care au loc în timpul anodizării.

Termenul "apă ultrapură" este definit ca fiind o apă **distilată** cu un conținut total de solide dizolvate mai mic de 2 **ppm** având o concentrație de molecule de **H₂O** apropiată de **99,9998%**.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje față de procedeele cunoscute din stadiul tehnicii

- tratamentul mecanic preliminar în 3 etape de durate diferite, permite formarea unei suprafețe destinate atacului anodic, suprafața ce prezintă o rugozitate uniformă și controlabilă în funcție de tratament;
- compoziția electrolitului permite obținerea pe suprafața implanturilor a unor densități de nanostructuri diferite, controlabile prin varierea concentrațiilor componentelor soluției de electrolit;
- înălțimea structurilor nanometrice este controlabilă prin varierea timpului total de anodizare
- diametrul interior al nanotuburilor este controlabil prin varierea densității de curent în etapa de pre-anodizare și a vitezei de creșterea a tensiunii de anodizare, în etapa de anodizare;
- distribuția uniformă a nanotuburilor obținute prin anodizare este controlabilă prin dimensiunile și geometria tridimensională a catodului.
- datorită caracteristicilor sale, procedeul conform invenției permite aplicarea la nivel industrial.

În **Fig. 1** este redată diagrama fluxului procedurii electrolitice de obținere prin anodizare a unor tuburi de TiO₂ pe implanturi osoase.

În **Fig. 2** este redată suprafața unui implant produs prin prelucrare mecanică, înainte de anodizare, la o mărire de 12.000x, cu denumirea comercială Dentix Millennium

În **Fig.3** este redată suprafața unui implant Dentix Millennium produs prin prelucrare mecanica, după inițierea unui proces anodizare, incidenta laterala, la o mărire de 20.000x.

În **Fig.4** este redată suprafața unui implant dentar (exemplul 1) realizat de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, vizualizare SEM la mărire de 50x.

În **Fig.5** este redată suprafața unui implant dentar (exemplul 2) realizat de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, vizualizare SEM la marire de 200x.

În **Fig. 6** este redată suprafața unui implant dentar (exemplul 2) realizat de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, vizualizare SEM la marire de 2500x.

În **Fig. 7** este redată suprafața unui implant dentar (exemplul 1) realizat de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, acoperit cu un strat de TiO_2 , vizualizare SEM la mărire de 200x.

În **Fig. 8** este redată suprafața unui implant dentar (exemplul 1) realizat de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, acoperit cu un strat de nanotuburi de TiO_2 , vizualizare SEM la mărire de 2500x.

În **Fig. 9** este redată suprafața unui implant dentar (exemplul 1) realizat de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, acoperit cu un strat de nanotuburi de TiO_2 , vizualizare SEM la mărire de 20.000x.

În **Fig. 10** este redată suprafața unui implant implant dentar (exemplul 2) realizat de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, vizualizare SEM la marire de 50x.

În Fig.11 este redată suprafața unui implant dentar (exemplul 2) realizat de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, acoperit cu un strat de nanotuburi de TiO_2 , vizualizare SEM la mărire de 20.000x.

În Fig.12 este redată suprafața a doua implanturi dentare prezentate comparativ (exemplul 1 si 2) realizate de Dentix Millennium SRL din Ti CP4 99,9%, acoperite cu un strat de nanotuburi de TiO_2 , vizualizare SEM la marire de 20.000x.

În **Fig. 13** este redată suprafața unui implant Dentix Millennium cu acoperire incipientă de nanotuburi de TiO_2 ; procesul a fost întrerupt după etapa de pre-anodizare.

În **Fig. 14** este redată suprafața unui implant Dentix Millennium cu acoperire de nanotuburi de TiO_2 , pe care s-au cultivat celule de osteo-sarcom.

În continuare sunt redatate trei exemple de realizare a invenției în legătură cu figurile prezentate în secțiune Desene, care fac parte din prezenta invenției. Exemplele sunt

redate în scop ilustrativ și nu se intenționează limitarea sub nicio formă a obiectului prezentei invenții.

Exemplul 1: În continuare este redat un exemplu de realizare a invenției în legătură cu **Fig.1**.

Piesa de suport, în cazul de față un implant dentar din titan, realizat de Dentix Millennium SRL, din Ti CP4 99,9%, redat în **Fig. 4** (vizualizare SEM la mărire de 50x) vizualizare SEM la mărire de 200x), **Fig 5** (vizualizare SEM la mărire de 200x) și respectiv **Fig. 6** (vizualizare SEM la mărire de 2500x), obținut prin strunjire pe un strung CNC este supusă unui tratament mecanic preliminar de suprafață cuprinzând succesiv o operație de sablare cu perle ceramice timp de 10s, o operație de sablare cu electro-corindon timp de 5s și o operație de sablare cu coji de nucă de cocos timp de 30s. Piesa sablată este supusă unei operații de degresare chimică cu vapori de alcool izopropilic la o temperatură cuprinsă între 45-70°C, urmată de o degresare chimică cu o soluție de NaOH 15% la 45-70°C și clătire cu apă ultrapură.

În continuare, este efectuată o pre-anodizare, în care piesa este introdusă într-o celulă electrochimică și este legată la anod iar catodul este format dintr-un electrod de platină, la o densitate de curent constantă de 0,0712 mA/cm² pentru o perioada de timp de 150 minute, sub agitare ultrasonică la 40KHz. În continuare, în aceeași celulă se efectuează o anodizare într-o soluție de electrolit care cuprinde etilenglicol 70 % în greutate, glicerină 5% în greutate, apă 20% în greutate, alchilbenzosulfonat de sodiu 50ppm în greutate, fluorură de amoniu 5% în greutate, față de cantitatea totală de electrolit, cu aplicarea unei tensiuni crescătoare cu viteza de 1V/min, de la valoarea inițială până la 50V, urmata de menținerea acestei valori pentru o perioada de timp de 14 ore, la o temperatură de 55 °C. În continuare, piesa anodizată este supusă unei operații de spălare post-anodizare cu apă ultrapură până la obținerea unui gradient mai mic de 60uS/cm între două spălări succesive, și uscată în aer purificat.

Se obțin nanotuburi cu următoarele caracteristici: forma cilindrică, diametru exterior de 200nm, diametru interior de 160 nm, grosime a peretelui de 20 nm, lungime de 2,2μm și o nanotuburile fiind așezate sub formă de fagure la o densitate de 25.000.000 de nanotuburi pe mm².

Suprafața unui implant dentar obținut conform procedului redat în exemplul 1 se poate observa din **Fig. 7** (vizualizare SEM la mărire de 200x) și **Fig. 8** (vizualizare SEM la mărire de 2500x.), **Fig. 9** vizualizare SEM la mărire de 20.000x.

Exemplul 2: În continuare este redat un alt exemplu de realizare a invenției în legătură cu figura 1.

Piesa de suport, în cazul de față este tot un implant dentar din titan, redat în Fig. 10 (vizualizare SEM la mărire de 50x) obținut prin strunjire pe un strung CNC și supus apoi unui tratament mecanic preliminar de suprafață cuprinzând succesiv o operație de sablare cu perle ceramice timp de 10s, o operație de sablare cu electro-corindon timp de 5s și o operație de sablare cu coji de nucă de cocos timp de 30s. Piesa sablată este supusă unei operații de degresare chimică cu vapori de alcool izopropilic la o temperatură cuprinsă între 45-70°C, urmată de o degresare chimică cu o soluție de NaOH 15% la 45-70°C și clătire cu apă ultrapură. În continuare, este efectuată o pre-anodizare, în care piesa este introdusă într-o celulă electrochimică și este legată la anod iar catodul este format dintr-un electrod de platină, la o densitate de curent constantă de 0,055 mA/cm² pentru o perioada de timp de 150 minute, sub agitare ultrasonică la 40KHz. În continuare, în aceeași celulă se efectuează o anodizare într-o soluție de electrolit care cuprinde etilenglicol 72,5 % în greutate, glicerină 5% în greutate, apă 20% în greutate, alchilbenzosulfonat de sodiu 50ppm în greutate, fluorură de amoniu 2.5% în greutate, față de cantitatea totală de electrolit, cu aplicarea unei tensiuni crescătoare cu viteza de 1V/min, de la valoarea inițială până la 50V, urmata de menținerea acestei valori pentru o perioada de timp de 7 ore, la o temperatură de 55 °C. În continuare, piesa anodizată este supusă unei operații de spălare post-anodizare cu apă ultrapură până la obținerea unui gradient mai mic de 60uS/cm între două spălări succesive, și uscată în aer purificat.

Se obțin nanotuburi cu următoarele caracteristici: forma cilindrică, diametru exterior de 130nm, diametru interior de 100 nm, grosime a peretelui de 15 nm, lungime de 1,4μm , nanotuburile fiind așezate sub formă de fagure la o densitate de 59.000.000 de nanotuburi pe mm².

Suprafața implantului dentar obținut conform procedului redat în exemplul 2, se poate observa din Fig. 11 (vizualizare SEM la mărire de 20.000x).

Din Fig. 12 se poate constata atât modificarea diametrului, cât și a grosimii pereților și a înălțimii tuburilor în cele două regimuri de anodizare prezentate în exemplele 1 și respectiv 2, imaginile fiind în ambele cazuri vizualizări SEM la o mărire de 20.000x.

Exemplul 3. Demonstrarea biocompatibilității s-a efectuat prin studii *in vitro*, pe culturi celulare de osteo-sarcom și prin studii *in vivo*, prin implantarea la iepuri.

Pentru evidențierea creșterii *in vitro* a celulelor de osteo-sarcom pe suprafața unui implant Dentix Millennium cu acoperire de nanotuburi de TiO_2 , sunt prezentate comparativ imaginile suprafeței respectivului implant după etapa de pre-anodizare și după acoperirea cu tuburi de TiO_2 , pe care s-au cultivat celule de osteo-sarcom. Astfel, în **Fig. 13** este redată suprafața unui implant Dentix Millennium cu acoperire incipientă de nanotuburi de TiO_2 în care procedeul a fost întrerupt după etapa de pre-anodizare și în **Fig.14** este evidențiată suprafața unui implant Dentix Millennium cu acoperire de nanotuburi de TiO_2 , pe care s-au cultivat celule de osteo-sarcom. Se observa acoperirea uniformă a suprafeței, forma plană, cu multiple prelungiri, fapt ce demonstrează că suprafața este înalt biocompatibilă.

REVEDICĂRI

1. Implant osos din titan **caracterizat prin aceea că** este acoperit la suprafață cu nanotuburi de TiO_2 , cu de forma cilindrică, diametru exterior de 130nm la 200nm, diametru interior de 100 nm la 160 nm, grosime a peretelui de 15 nm la 20 nm, lungime de 1,4 μm 2,2 μm nanotuburile fiind așezate sub formă de fagure la o densitate de 25.000.000 la 59.000.000 de nanotuburi pe mm^2

2. Implant osos din titan **caracterizat prin aceea că** este un implant dentar.

3. Procedeu electrochimic de obținere a unor nanotuburi de TiO_2 pe suprafața unui implant osos **caracterizat prin aceea că** este constituit din următoarele etape succesive:

a) un tratament mecanic preliminar de suprafață cuprinzând succesiv o operație de sablare cu perle ceramice timp de 10-30 s, o operație de sablare cu electro-corindon timp de 5-15 s și o operație de sablare cu coji de nucă de cocos timp de 30-60 s,

b) o operație de degresare chimică cu vapori de solvenți organici la o temperatură cuprinsă între 45-70°C, urmată de o degresare chimică cu o soluție de NaOH 7-15% la 45-70°C și clătire cu apă ultrapură,

c) o pre-anodizare la o densitate de curent constantă cuprinsă între 0,0712 mA/cm^2 și 0,7 mA/cm^2 pentru o perioada de timp de 5-150 minute, sub agitare ultrasonică la 40KHz, implantul funcționând ca anod iar catodul fiind un electrod din platină sau oțel,

d) o anodizare într-o soluție de electrolit care cuprinde etilenglicol 70-96% în greutate, glicerină 0,1-5% în greutate, apă 2-20% în greutate, alchilbenzosulfonat de sodiu 1-50ppm în greutate, fluorură de amoniu 0,5-5% în greutate toate față de greutatea totală a electrolitului, cu aplicarea unei tensiuni crescătoare cu viteza de 1V/min, de la valoarea inițială până la 50V, urmata de menținerea acestei valori pentru o perioada de timp cuprinsa între 6 și 14 ore, la o temperatură cuprinsă între 10 și 55 °C,

e) o operație de spălare post-anodizare cu apă ultrapură până la obținerea unui gradient mai mic de 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ între două spălări succesive, urmată de uscarea în aer purificat.

4. Procedeu electrochimic conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** nanotuburile de TiO_2 au o structură regulată sub formă de fagure.

8

DESENE

Fig. 1

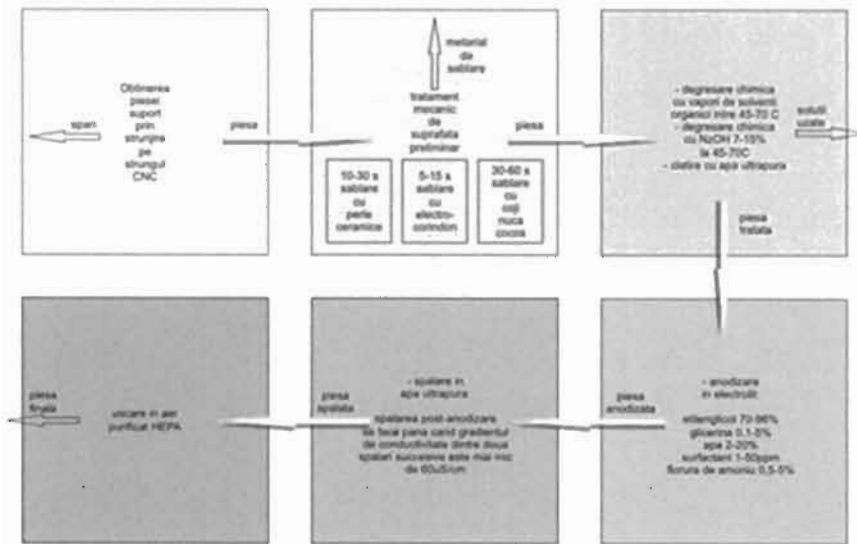
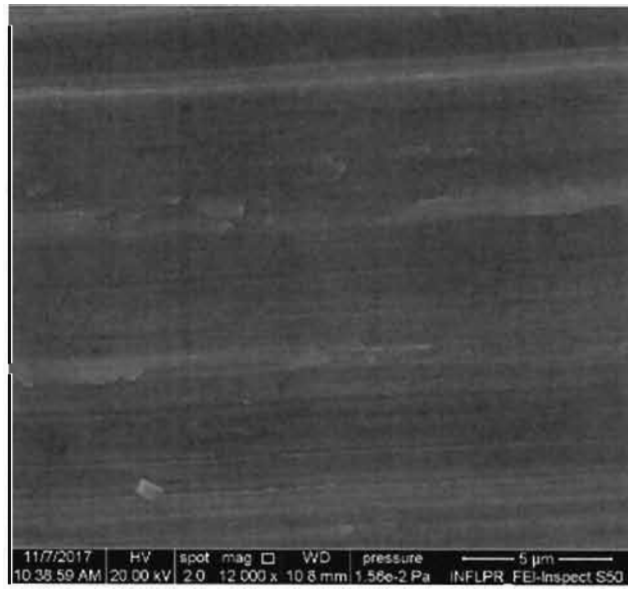


Fig.2



Handwritten signature

7

Fig. 3

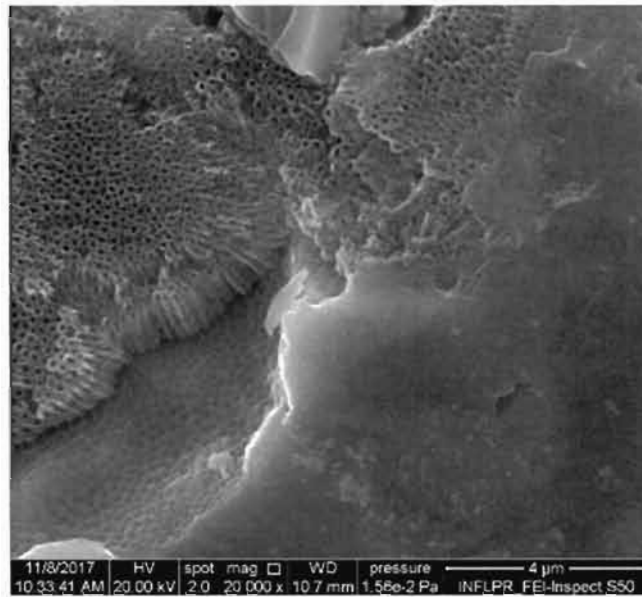
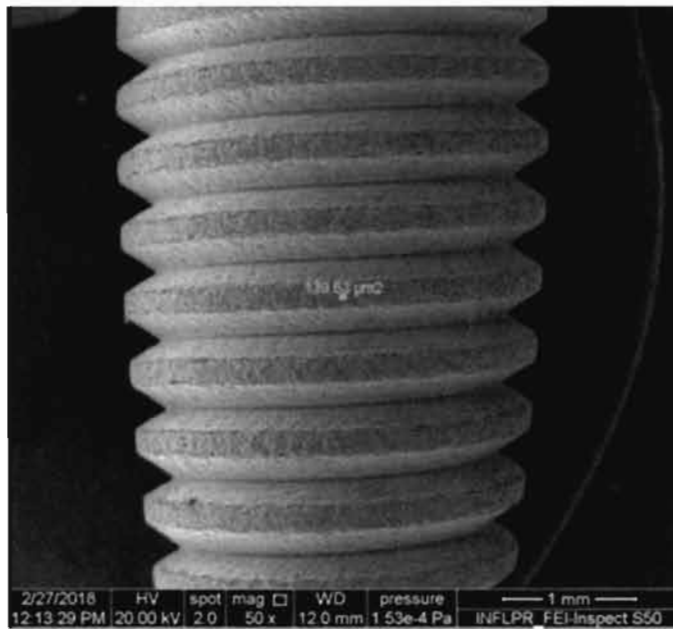


Fig. 4



② dew

Fig. 5

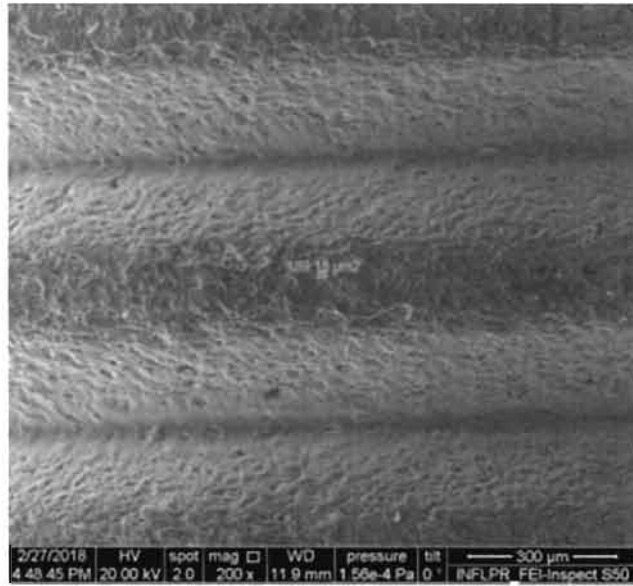
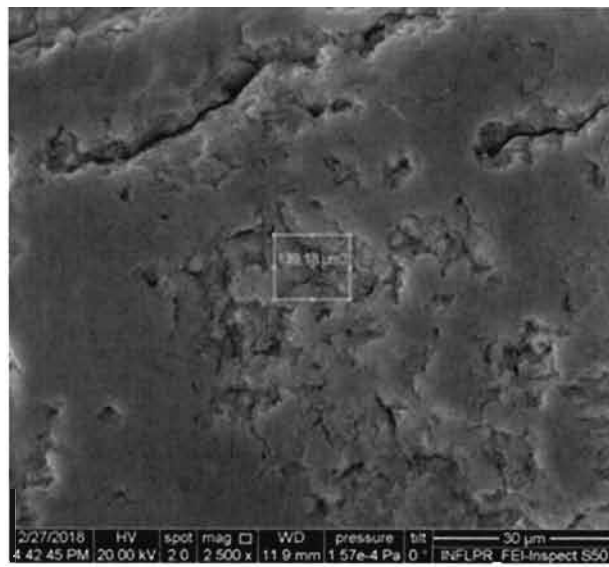


Fig. 6



Handwritten signature

5

Fig. 7

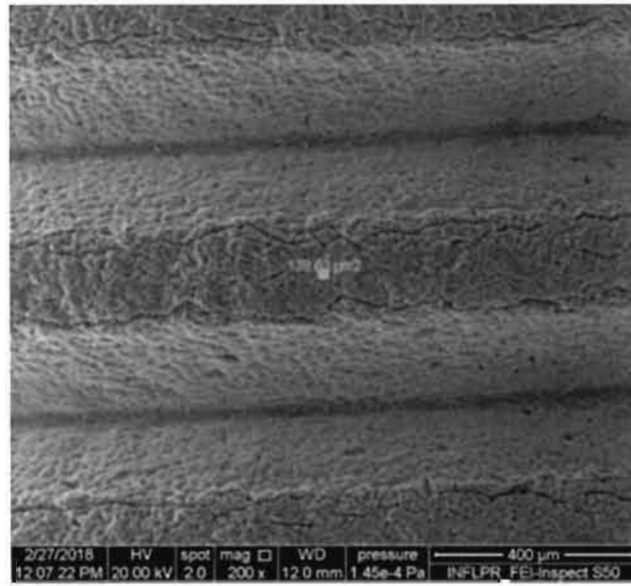
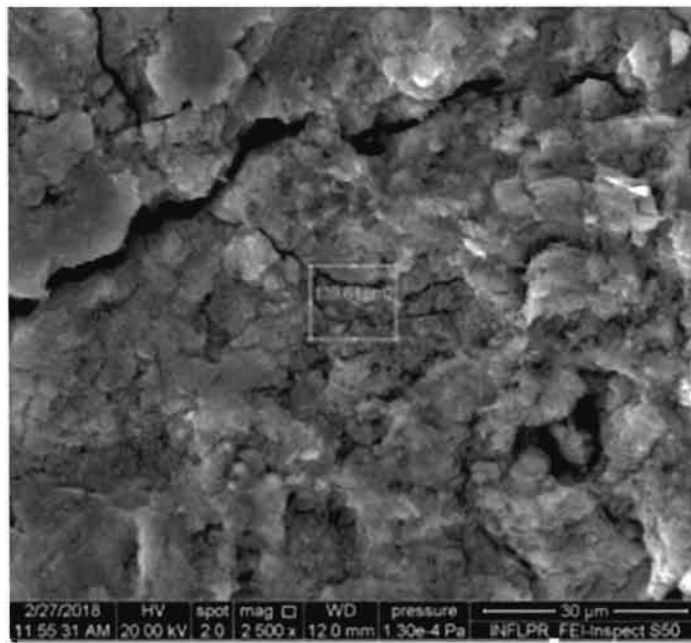


Fig. 8



A handwritten signature in black ink, appearing to read "A. Dew" or similar, is located in the bottom right corner of the page.

4

Fig. 9

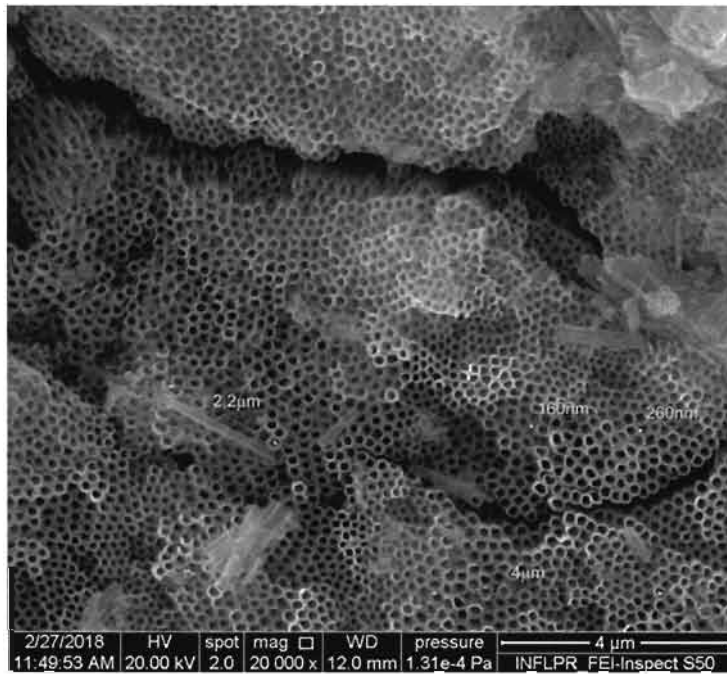
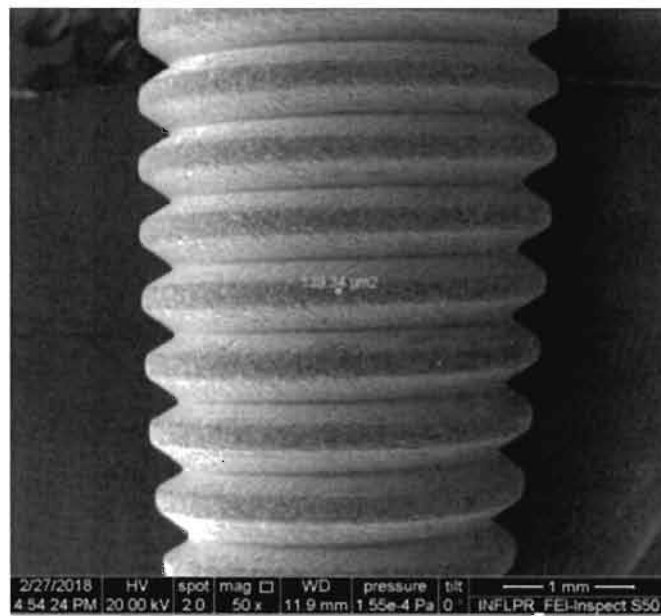


Fig. 10



[Handwritten signature]

Fig. 11

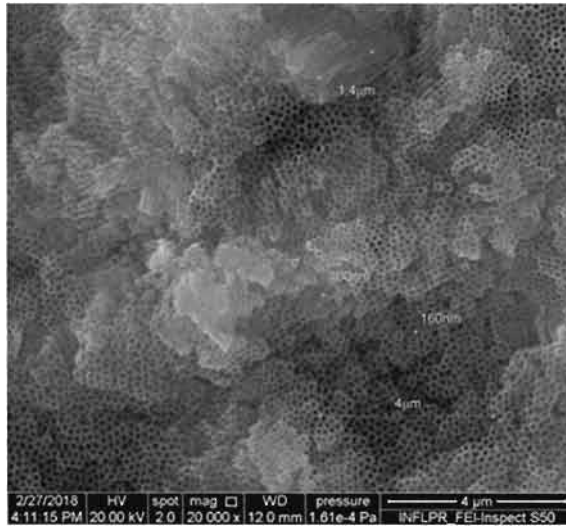
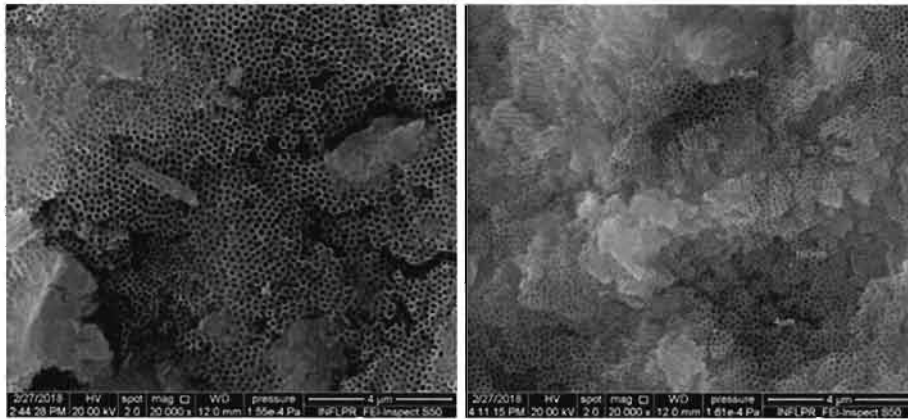


Fig. 12



Handwritten signature

Fig. 13

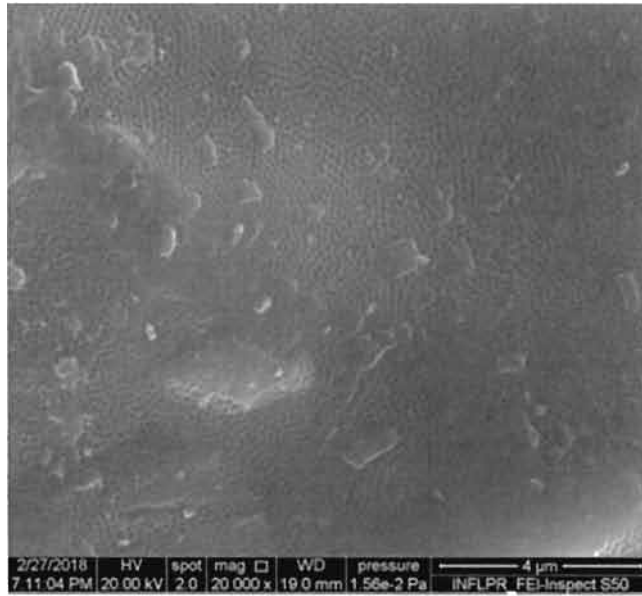
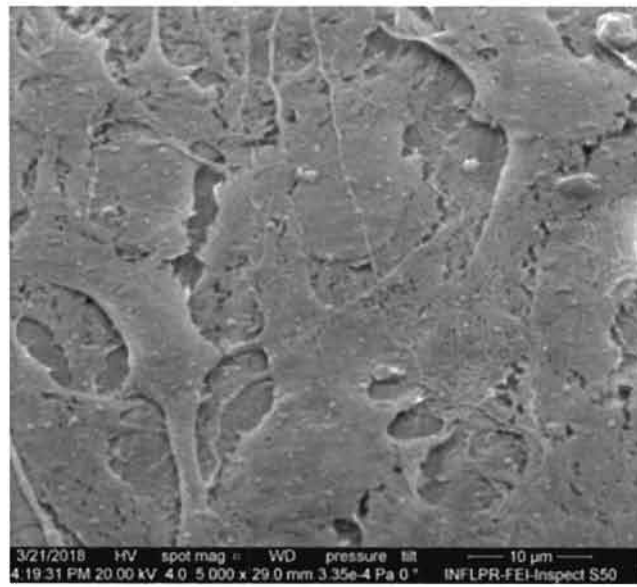


Fig. 14



Adu