RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **214958** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **390782**

(22) Data zgłoszenia: **22.03.2010**

(51) Int.Cl.
C25D 11/26 (2006.01)
A61L 27/06 (2006.01)

(54) **Sposób modyfikacji warstwy wierzchniej tytanu i jego stopów fosforem lub wapniem i fosforem metodą elektrochemicznego utleniania plazmowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
26.09.2011 BUP 20/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2013 WUP 10/13

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
WOJCIECH SIMKA, Katowice, PL
ALEKSANDER IWANIAK, Mysłowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 214958 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji warstwy wierzchniej tytanu i jego stopów wapniem i fosforem metodą elektrochemicznego utleniania plazmowego.

Tytan i jego stopy tytanu stosowane są do produkcji różnego rodzaju endoprotez. Powierzchnia materiału stosowanego do wyrobu endoprotez powinna, w określonych obszarach powierzchni, charakteryzować się wysoką bioaktywnością, a zatem możliwością zrastania z otaczającą kością. Zwiększenie bioaktywności można uzyskać poprzez wytworzenie odpowiednich warstw aktywnych biologicznie, w tym wzbogaconych w wapń i fosfor.

Znany jest z polskiego zgłoszenia P-374886 sposób wytwarzania kompozytowych powłok NCD/Ca-P na podłożach metalicznych, stosowanych w medycynie i weterynarii, wytwarzanych metodą plazmową, prowadzony w dwóch etapach wytwarzania na powierzchni podłoża implantu warstwy nanokrystalicznego diamentu i warstw hydroksyapatytowych, charakteryzujący się tym, że implant umieszcza się na elektrodzie wysokiej częstotliwości komory próżniowej reaktora plazmowego, po czym do elektrody doprowadza się energię o częstotliwości 13,56 MHz i wprowadza się do komory gaz węglonośny, przepływający z natężeniem od 10 do 90 sccm tak, aby ciśnienie w komorze wynosiło od 10 do 80 Pa, przy ujemnym potencjale autopolaryzacji elektrody wysokiej częstotliwości nie mniejszym niż 400 V. W tych warunkach utrzymuje się implant w czasie nie krótszym niż 2 minuty i nie dłuższym niż 30 minut. Następnie zmniejsza się dopływ gazu węglonośnego aż do całkowitego zamknięcia zaworów i ogranicza się ujemny potencjał autopolaryzacji do poziomu od 50 do 150 V, jednocześnie wpuszcza się do komory tlen o natężeniu przepływu w zakresie od 1 do 10 sccm. Takie parametry utrzymuje się przez czas 1 do 10 minut. Następnie zmniejsza się dopływ tlenu do komory i rozpoczyna się nakładanie warstw wapnia i fosforu. Z polskiego zgłoszenia nr P-374333 znany jest sposób wytwarzania kompozytowych powłok NCD/Ca-P na podłożach metalicznych implantów, stosowanych w medycynie i weterynarii, charakteryzujący się tym, że implant umieszcza się na elektrodzie wysokiej częstotliwości komory próżniowej reaktora. Do elektrody doprowadza się energię o częstotliwości 13,56 MHz. Następnie wprowadza się do komory gaz węglonośny, przepływający z natężeniem od 10 do 90 sccm tak, aby ciśnienie w komorze wynosiło od 10 do 80 Pa, przy ujemnym potencjale autopolaryzacji elektrody wysokiej częstotliwości nie mniejszej niż 400 V. W tych warunkach utrzymuje się implant w czasie nie krótszym niż 2 minuty i nie dłuższym niż 30 minut. Następnie zmniejsza się dopływ gazu węglonośnego do komory aż do całkowitego zamknięcia zaworów i zmniejsza się ujemny potencjał autopolaryzacji do poziomu 50 do 150 V, jednocześnie wpuszcza się do komory tlen o natężeniu przepływu w zakresie od 1 do 10 sccm. Parametry takie utrzymuje się przez czas 1 do 10 minut. Następnie zamyka się dopływ tlenu i odcina się energię do elektrody. Po 1 do 20 minut, wyjmuje się implant z komory z warstwą nanokrystalicznego diamentu i poddaje się sezonowaniu w temperaturze otoczenia w czasie do 15 minut. Tak przygotowane podłoże poddaje się drugiemu etapowi wytwarzania powłok zawierające wapń (Ca) i fosfor (P). Znany jest także sposób z polskiego patentu nr 200 599 otrzymywania powłok kompozytowych na implantach kostnych. Na stopie tytanu wytwarza się, w procesach azotowania lub węgloazotowania jarzeniowego, dyfuzyjną warstwę azotowaną typu $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ lub węgloazotowaną typu $Ti(C,N)+Ti_2N+\alpha Ti(N)$, po czym tak przygotowany detal poddaje się procesowi impulsowego laserowego osadzania powłoki składającej się z mieszaniny fosforanów wapna z dominującym udziałem hydroksyapatytu. Następnie kształtuje się strukturę i skład fazowy powłoki poprzez wygrzewanie w atmosferze powietrza i pary wodnej w temperaturze od 300 do 700°C. Znane są także sposoby wytwarzania bioaktywnych powłok hydroksyapatytowych na implantach metalowych z patentów amerykańskich nr US 6344276, US 6569489, US 7550091, US 7387846 i US 4818572. Znany jest z polskiego zgłoszenia nr P-324134 sposób wytwarzania tlenkowej powłoki anodowej na wyrobach z tytanu i jego stopów. Po odtłuszczeniu wyroby zanurza się kolejno: przez 1 do 2 minut w 0,5 do 1,5 molowym roztworze wodorotlenku sodu NaOH o temperaturze około 330 K, w wodzie destylowanej, przez 2 do 5 minut w 20% do 30% wag. roztworze kwasu azotowego HNO_3 o temperaturze około 330 K i ponownie w wodzie destylowanej. Następnie wyroby poddaje się anodowaniu w około 5% wag. roztworze kwasu fosforowego H_3PO_4 w temperaturze pokojowej, przy użyciu prądu stałego o gęstości 5 do 20 mA/cm^2 i przy napięciu 65 V do 75 V. Korzystne jest, gdy gęstość prądu podczas anodowania nie przekracza 15 mA/cm^2 przy napięciu 70 V. Znany jest sposób wytwarzania fosforanowej powłoki ochronnej na wyrobach z tytanu i jego stopów z polskiego zgłoszenia nr P-367556. Sposób polega na anodowaniu, które przeprowadza się w 1,5 do 2,5 molowym roztworze kwasu ortofosforowego H_3PO_4 o temperaturze 15 do 30°C, w czasie nie krót-

szym niż 0,25 h. Korzystnie, anodowanie przeprowadza się prądem stałym o gęstości prądu na powierzchni anodowanej od 0,3 do 0,5 A/m^2, przy napięciu między anodą i katodą nieprzekraczającym 3 V.

Znane sposoby wytwarzania bioaktywnych powłok na implantach metalicznych są skomplikowane aparaturowo lub też prowadzą do otrzymania warstwy o niskiej zawartości wapnia i fosforu.

Sposób według wynalazku polega na tym. że modyfikowany element, wstępnie oszlifowany lub wypolerowany elektrolitycznie, zanurza się w wodnym roztworze kwasu fosforowego i/lub podfosforynu o temperaturze 15-50°C, a następnie poddaje utlenianiu anodowemu przy anodowej gęstości prądu 5-5000 mA/dm^2 i napięciu 100-650 V, w czasie od 1 do 60 minut.

Korzystnie, podfosforyn w roztworze jest podfosforynem wapnia $Ca(H_2PO_2)_2$ o stężeniu od 1-150 g/dm^3.

Korzystnie, podfosforyn w roztworze jest podfosforynem sodu NaH_2PO_2 o stężeniu od 1-250 g/dm^3.

Wynalazek umożliwia uzyskanie na wyrobach warstewki tlenkowej wzbogaconej w biozgodny wapń i fosfor. Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość modyfikacji warstwy wierzchniej implantów lub innych wyrobów z tytanu i jego stopów, np. Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-15Mo wstępnie szlifowanych lub wypolerowanych elektrolitycznie. Utleniona anodowo tym sposobem powierzchnia, np. implantów, jest odporna na korozję i charakteryzuje się dobrą biotolerancją w czasie długotrwałego przebywania w środowisku tkanek i płynów ustrojowych. Ponadto powierzchnia ta ma strukturę porowatą o dużej zawartości fosforu lub wapnia i fosforu.

P r z y k ł a d 1

W procesie modyfikacji warstwy wierzchniej tytanu stosuje się kąpiel zawierającą kwas fosforowy(V) o stężeniu 3,5-4 mol/dm^3 i podfosforyn sodu (NaH_2PO_2) w ilości 10-50 g/dm^3. Proces prowadzi się w temperaturze 20-30°C stosując anodową gęstość prądu 3000-4000 mA/dm^2, napięcie 200 V i czas trwania procesu 5-10 minut.

P r z y k ł a d 2

W procesie modyfikacji warstwy wierzchniej stopu Ti-6Al-4V stosuje się kąpiel zawierającą kwas fosforowy(V) o stężeniu 4-4,5 mol/dm^3 i podfosforyn wapnia $Ca(H_2PO_2)_2$ w ilości 50-75 g/dm^3. Proces prowadzi się w temperaturze 20-30°C stosując anodową gęstość prądu 500-1000 mA/dm^2, napięcie 550 V i czas trwania procesu 1-5 minut.

P r z y k ł a d 3

W procesie modyfikacji warstwy wierzchniej stopu Ti-6Al-7Nb stosuje się kąpiel zawierającą podfosforyn wapnia ($Ca(H_2PO_2)_2$) w ilości 90-100 g/dm^3. Proces prowadzi się w temperaturze 20-30°C stosując anodową gęstość prądu 200-2500 mA/dm^2, napięcie 450 V i czas trwania procesu 1-5 minut.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji warstwy wierzchniej tytanu i jego stopów fosforem lub wapniem i fosforem metodą elektrochemicznego utleniania plazmowego, **znamienny tym**, że modyfikowany element, wstępnie oszlifowany lub wypolerowany elektrolitycznie, zanurza się w wodnym roztworze kwasu fosforowego i/lub podfosforynu o temperaturze 15-50°C. a następnie poddaje utlenianiu anodowemu przy anodowej gęstości prądu 5-5000 mA/dm^2 i napięciu 100-650 V, w czasie od 1 do 60 minut.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podfosforyn w roztworze jest podfosforynem wapnia $Ca(H_2PO_2)_2$ o stężeniu od 1-150 g/dm^3.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podfosforyn w roztworze jest podfosforynem sodu NaH_2PO_2 o stężeniu od 1-250 g/dm^3.

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)