

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **203494**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **352600**

(51) Int.Cl.  
**A61L 27/10 (2006.01)**  
**A61F 2/28 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **04.03.2002**

---

(54) **Sposób wytwarzania porowatego tworzywa ceramicznego, zwłaszcza na implanty**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**08.09.2003 BUP 18/03**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.10.2009 WUP 10/09**

(73) Uprawniony z patentu:  
**Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów  
Ogniotrwałych i Budowlanych,Warszawa,PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**Zbigniew Jaegermann,Warszawa,PL**  
**Sławomir Michałowski,Warszawa,PL**  
**Joanna Karaś,Warszawa,PL**  
**Zbigniew Polesiński,Warszawa,PL**

(74) Pełnomocnik:  
**Bartuła Michał E., Rzecznik Patentowy,  
Biuro Techniczno-Prawne PATENT**

---

**PL 203494 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania porowatego tworzywa ceramicznego, zwłaszcza na implanty do wypełniania ubytków tkanki kostnej.

Ortopedia i traumatologia narządów ruchu w coraz większym stopniu posługują się różnymi materiałami syntetycznymi przy leczeniu ubytków kostnych i rekonstrukcji stawów. Ubytki takie występują w torbielach kostnych, w nowotworowych ogniskach układu kostnego, przy wszczepianiu endoprotez, w niektórych postaciach zmian zwyrodnieniowych czy w osteotomiach korygujących zniekształcenia osi kończyn. Ponadto występują w urazach zmiążdżeniowych kości gąbczastej w obrębie nasad i przynasad kości długich, kości miednicy i stępu, a także przy uszkodzeniach trzonów kręgow.

Ubytki kostne są na ogół uzupełniane własną kością pacjenta lub kością z banku kości, które to kości posiadają zdolności kościotwórcze i ulegają przebudowie po wszczepieniu. Nie dają one jednak mocnej stabilizacji wewnętrznej, zwłaszcza w pierwszym okresie po zabiegu. Często zdarza się, że nie jest możliwe uzyskanie ich w odpowiedniej ilości lub jakości odpowiadającej potrzebom powstałym w czasie zabiegu chirurgicznego, na przykład w przypadkach osteoporozy. Stosowane w ortopedii metale w większości podlegają korozji szczelinowej, wżerowej i napięciowej, co szczególnie w środowisku biologicznym, powoduje powstawanie toksycznych produktów wyzwalających miejscowe stany zapalne i częste reakcje alergiczne. Niektóre metale o małej podatności na korozję, jak tytan i jego stopy, są lepiej tolerowane przez organizm człowieka i mają zastosowanie w produkcji endoprotez, łączników do zespalania złamań, stabilizatorów kręgosłupa i implantów stomatologicznych. Jednakże zauważono niekorzystne oddziaływanie immunologiczne i rozluźnienie połączenia tytanu z kością poprzez otaczanie się tkanką włóknistą prawdopodobnie w wyniku wytwarzania się połączenia  $Ti(HPO_4)_2(H_2O)$ . Dlatego prowadzi się intensywne poszukiwania trwałej, odpornej na działanie płynów organizmu warstwy ceramicznej na powierzchni implantów tytanowych (hydroksyapatyt, bioszkle, diament). Większość stosowanych w medycynie polimerów organicznych ulega w środowisku biologicznym degradacji i starzeniu, tracąc swoje początkowe właściwości i wytwarzając produkty drażniące tkanki biorcy. Ostatnio sugeruje się jednak, że niektóre poliuretany są biozgodne. Za nieszkodliwe dla organizmu człowieka uważa się poli(kwas mlekowy), poli(kwas glikolowy) oraz polialkohol winylowy). Rozkładają się one w organizmie pod wpływem oddziaływania płynów fizjologicznych, a końcowym produktem przemiany jest woda i dwutlenek węgla. Zauważono jednak, że w obrębie tkanki kostnej zresorbowany implant z poli(kwasu mlekowego) pozostawia po sobie tkankę włóknistą zamiast oczekiwanej tkanki kostnej. Prawdopodobnie pośrednim produktem rozkładu jest kwas mlekowy lub glikolowy obniżający nadmiernie lokalnie pH środowiska. Lepiej zachowują się kompozyty zawierające polimery kwasu mlekowego i glikolowego oraz materiały ceramiczne (na przykład fosforany wapnia) chociaż na ogół mają gorsze właściwości mechaniczne.

Ponieważ środowisko fizjologiczne człowieka lub zwierzęcia ma charakter utleniający, zarówno metale jak i polimery organiczne ulegają w nim, w krótszych lub dłuższych okresach czasu - zależnie od rodzaju materiału - istotnym zmianom chemicznym. Zmiany te oddziałują bardzo często szkodliwie na organizm pacjenta wywołując w nim reakcje metaboliczne, bakteryjne, immunologiczne, a nawet rakotwórcze.

Natomiast liczne badania na zwierzętach i próby kliniczne wykazały, że wiele tlenkowych materiałów ceramicznych jest w pełni biozgodnych. Znalazły one zastosowanie w chirurgii kostnej. Niemniej poszukiwania nowych materiałów bioceramicznych lub zawierających je kompozytów ciągle trwają. Dąży się do poprawy ich przydatności dla celów chirurgicznych i rozszerzenia zakresu ich zastosowań. Z punktu widzenia zachowania biologicznego wyróżnia się trzy rodzaje materiałów ceramicznych: 1) obojętne wobec organizmu pacjenta:  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , 2) o aktywnej powierzchni: hydroksyapatyt, szkła bioaktywne, 3) absorbowane: węglan wapnia, niektóre fosforany wapnia.

Po wprowadzeniu do tkanki pacjenta materiały dwóch pierwszych rodzajów pozostają w nim trwale, co czasem jest zaletą a czasem ich wadą. W szczególności materiały zwarte, nieporowate umieszczone trwale w kościach wykazują znacznie wyższe od nich moduły sprężystości (tlenek glinu: ~ 380 GPa, hydroksyapatyt: ~ 120 GPa, kość zbita: ~ 30 GPa, kość gąbczasta: ~ 1 GPa). Tak duża różnica modułu sprężystości między implantami a tkanką kostną (dotyczy to zwłaszcza implantów metalowych) prowadzi do przenoszenia obciążeń tylko przez implant; pozbawiona ich kość ulega zanikowi lub niekorzystnej przebudowie. Można tego uniknąć przez wprowadzanie implantów bioceramicznych o dużej porowatości. Wpływa to jednak na ich znaczne osłabienie mechaniczne.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 107 161 sposób otrzymywania porowatego ceramicznego materiału ortopedycznego, polegający na tym, że tlenek glinu o uziarnieniu poniżej 10  $\mu\text{m}$  w ilości od 90 do 100 części wagowych miesza się z tlenkiem magnezu w ilości od 2 do 6 części wagowych i węglanem wapnia w ilości od 1 do 4 części wagowych, a następnie dodaje się od 40 do 70 części wagowych 5-40% roztworu wodnego politlenochlorku glinu i ponownie miesza. Z otrzymanej masy odlewa się ortopedyczne kształtki, które suszy się w temperaturze od 100 do 150°C i wypala w temperaturze od 1450 do 1650°C, po czym trawi się 50-100% kwasem fosforowym w temperaturze od 150 do 250°C w czasie od 10 do 200 minut, a następnie płucze się w wodzie aż do zaniku jonów fosforanowych i ponownie suszy w temperaturze od 100 do 150°C.

Opis patentowy nr PL. 330 575 ujawnia sposób wytwarzania kompozytowego tworzywa implantacyjnego, który polega na tym, że wstępnie prażony w temperaturze od 700 do 900°C proszek hydroksyapatytowy w ilości od 70 do 95% obj. miesza się z włóknami węglowymi w ilości od 5 do 30% obj., pokrytymi wcześniej warstwą fosforanów wapnia. Po dokładnym wymieszanii substraty poddaje się procesowi mielenia, przesiewa przez sito 0,2 mm, po czym formuje i spieka korzystnie łącznie techniką prasowania na gorąco w atmosferze argonu pod ciśnieniem od 20 do 30 MPa w temperaturze od 1000 do 1200°C z wytrzymaniem w maksymalnej temperaturze przez okres od 15 do 45 minut.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że sporządza się gęstwą ceramiczną z węglanu wapnia o uziarnieniu poniżej 30  $\mu\text{m}$  w ilości od 56,0 do 76,0% wagowych związku pierwiastka z grupy litowców w postaci fluorku litu, fosforanu litu, węglanu litu, chlorku sodu, węglanu sodu lub ich dowolnej mieszaniny i/lub z grupy berylowców, w postaci chlorku wapnia, fluorku wapnia lub ich dowolnej mieszaniny, o uziarnieniu poniżej 35  $\mu\text{m}$ , w ilości łącznej od 0,1 do 11,0% wagowych, plastyfikatora w postaci poli(alkoholu winylu) w ilości od 0,3 do 3,2% wagowych, upłynniacza w postaci mieszaniny poliwęglanów amonu w ilości od 0,1 do 0,9% wagowych, odpieniacza w postaci alkoholu w ilości od 0 do 0,3% wagowych i wody w ilości od 12,6 do 43,6% wagowych. Uzyskaną gęstwą homogenizuje się i umieszcza w niej gąbczastą matrycę, którą wielokrotnie ściska się i rozpręża, powodując nasączenie gęstwą w trakcie rozprężania. Następnie matrycę wyjmuje się, wielokrotnie ściska, usuwając nadmiar gęstwy, wolno suszy i wypala w atmosferze utleniającej lub obojętnej w temperaturze od 450 do 720°C.

Węglan wapnia ma krystalograficzną postać korzystnie aragonitu lub kalcytu.

Korzystnie gąbczastą matrycą jest gąbka strukturalna o gęstości od 2 do 32 porów/cm, a gazem obojętnym jest azot, wodór, dwutlenek węgla, argon, hel lub ich dowolna mieszanina.

Otrzymane przedstawionym powyżej sposobem tworzywo ceramiczne charakteryzuje się porowatością otwartą od 70 do 95%, wielkością porów otwartych od 200 do 5000  $\mu\text{m}$  oraz zbliżoną do kości gąbczastej wytrzymałością mechaniczną na ściskanie od 0,9 do 5,5 MPa. Gęstość pozorna, wyznaczona metodą geometryczną, wynosi od 0,6 do 1,0 g/cm<sup>3</sup>.

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że tworzywo jest dobrze tolerowane przez tkanki żywe zwierząt doświadczalnych. Ponadto jest ono całkowicie resorbowane w organizmie z równoczesnym zastępowaniem odbudowaną pełnowartościową kością. Znaczna porowatość tworzywa umożliwia nasączenie go substancjami farmakologicznymi o działaniu leczniczym, antibakteryjnym, aktywującym.

Uzyskane cechy, właściwości tworzywa umożliwiają wykonywanie z niego najwyższej jakości implantów do uzupełniania ubytków kości.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

#### **P r z y k ł a d I**

Syntetyczny aragonit miele się do uziarnienia poniżej 27  $\mu\text{m}$ , miesza się w ilości 62,9% wagowych z fluorkiem litu o uziarnieniu poniżej 30  $\mu\text{m}$  w ilości 4,2% wagowych, poli(alkoholem winylu) w ilości 1,2% wagowych suchej masy, mieszaniną poliwęglanów amonu w ilości 0,45% wagowych, alkoholem etylowym w ilości 0,1% wagowych i wodą w ilości 31,15% wagowych.

Do ujednorodnionej gęstwy wkłada się odpowiednio ukształtowaną matrycę z poliuretanowej pianki strukturalnej o gęstości 24 porów/cm. Matrycę wielokrotnie ściska się i rozpręża, w wyniku czego nasącza się ona całkowicie gęstwą. Następnie matrycę wyjmuje się z gęstwy i wielokrotnie ściska do 4-krotnego pomniejszenia jej objętości. Po wyciśnięciu nadmiaru gęstwy z porów, matrycę suszy się w temperaturze 20°C przez 12 godzin i dosusza w temperaturze 60°C przez 3,5 godziny. Wysuszoną matrycę wypala się przez okres 4 godzin do temperatury 300°C i przez okres 5 godzin do temperatury 500°C z wytrzymaniem w tej temperaturze przez 3 godziny. Po wypaleniu kształtki ceramicznej studzi się ją równomiernie, wolno do temperatury otoczenia.

W przypadku potrzeby kształtkę obrabia się mechanicznie do wymaganego kształtu i wymiarów, płucze w wodzie destylowanej oraz suszy.

Otrzymana kształtka charakteryzuje się porowatością otwartą 79%, wielkością porów od 400 do 1000  $\mu\text{m}$ , wytrzymałością mechaniczną na ściskanie 2,5 MPa i gęstością pozorną 0,77  $\text{g/cm}^3$ .

#### **Przykład II**

Syntetyczny aragonit w ilości 45,0% wagowych i naturalny kalcyt w ilości 20,0% wagowych mie się wspólnie do uziarnienia poniżej 20  $\mu\text{m}$ , miesza się z fosforanem litu o uziarnieniu poniżej 25  $\mu\text{m}$  w ilości 1,2% wagowych, węglanem litu o uziarnieniu poniżej 25  $\mu\text{m}$  w ilości 3,8% wagowych, chlorkiem wapnia o uziarnieniu poniżej 25  $\mu\text{m}$  w ilości 0,6% wagowych, plastykatorem w postaci poli(alkoholu winylu) w ilości 1,7% wagowych, upłynniaczem w postaci mieszaniny poliwęglanów amonu w ilości 0,5% wagowych, odpieniaczem w postaci alkoholu oktylowego w ilości 0,1% wagowych i wodą w ilości 27,1% wagowych.

Do ujednorodnionej gęstwy wkłada się odpowiednio ukształtowaną matrycę wykonaną z poliuretanowej pianki strukturalnej o gęstości 14 porów/cm. Matrycę wielokrotnie ściska się i rozpręża, w efekcie czego nasącza się ona gęstwą, a następnie wyjmuje ją i umieszcza na siatce. Matrycę ściska się kilkakrotnie do 6-krotnego pomniejszenia jej objętości i suszy w temperaturze 16°C przez 18 godzin i dosusza w temperaturze 40°C przez 6 godzin. Wysuszoną matrycę wypala się w atmosferze gazu obojętnego według programu: do temperatury 350°C przez 4 godziny, w zakresie temperatury od 350 do 700°C przez 8 godzin, wytrzymanie w maksymalnej temperaturze przez 3 godziny. Po wypaleniu kształtkę studzi się do temperatury otoczenia.

W przypadku potrzeby kształtkę obrabia się mechanicznie do wymaganego kształtu i wymiarów, płucze w wodzie destylowanej oraz suszy.

Otrzymana kształtka charakteryzuje się porowatością otwartą 75%, wielkością porów od 500 do 900  $\mu\text{m}$ , wytrzymałością na ściskanie 1,2 MPa i gęstością pozorną 0,84  $\text{g/cm}^3$ .

#### **Przykład III**

Przygotowuje się gęstwą ceramiczną na którą składają się: proszek złożony z syntetycznego kalcytu zmielonego do uziarnienia poniżej 27  $\mu\text{m}$  w ilości 59,0% wagowych, fluorku wapnia o uziarnieniu poniżej 30  $\mu\text{m}$  w ilości 6,2% wagowych i węglanem sodu w ilości 3,2% wagowych, oraz płyn złożony z: poli(alkoholu winylu) w ilości 2,1% wagowych suchej masy, mieszaniny poliwęglanów amonu w ilości 0,3% wagowych, alkoholu izobutyloвого w ilości 0,2% wagowych i wody w ilości 29,0% wagowych.

Do ujednorodnionej gęstwy wkłada się odpowiednio ukształtowaną matrycę z poliuretanowej pianki strukturalnej o gęstości 20 porów/cm. Matrycę wielokrotnie ściska się i rozpręża, w wyniku czego nasącza się całkowicie gęstwą. Następnie matrycę wyjmuje się z gęstwy i wielokrotnie ściska do 3-krotnego pomniejszenia jej objętości. Po wyciśnięciu nadmiaru gęstwy z porów, matrycę suszy się w temperaturze pokojowej przez 12 godzin i dosusza w temperaturze 55°C przez 3 godziny. Wysuszoną matrycę wypala się w powietrzu przez okres 4 godzin do temperatury 350°C i przez okres 5 godzin do temperatury 500°C z wytrzymaniem w tej temperaturze przez 2 godziny. Po wypaleniu kształtki ceramicznej studzi się ją równomiernie, wolno do temperatury otoczenia.

W przypadku potrzeby kształtkę obrabia się mechanicznie do wymaganego kształtu i wymiarów, płucze w wodzie destylowanej oraz suszy.

Otrzymana kształtka charakteryzuje się porowatością otwartą 65%, wielkością porów od 400 do 1000  $\mu\text{m}$ , wytrzymałością mechaniczną na ściskanie 4,6 MPa i gęstością pozorną 0,7  $\text{g/cm}^3$ .

### **Zastrzeżenia patentowe**

1. Sposób wytwarzania porowatego tworzywa ceramicznego, zwłaszcza na implanty, polegający na sporządzeniu masy ceramicznej i w końcowej operacji wypaleniu jej, **znamienny tym**, że sporządza się gęstwą ceramiczną z węglanu wapnia o uziarnieniu poniżej 30  $\mu\text{m}$  w ilości od 56,0 do 76,0% wagowych, związku pierwiastka z grupy litowców, w postaci fluorku litu, fosforanu litu, węglanu litu, chlorku sodu, węglanu sodu lub ich dowolnej mieszaniny i/lub z grupy berylowców, w postaci chlorku wapnia, fluorku wapnia lub ich dowolnej mieszaniny, o uziarnieniu poniżej 35  $\mu\text{m}$ , w ilości łącznej od 0,1 do 11,0% wagowych, plastyfikatora w postaci poli(alkoholu winylu) w ilości od 0,3 do 3,2% wagowych, upłynniacza w postaci mieszaniny poliwęglanów amonu w ilości od 0,1 do 0,9% wagowych, odpieniacza w postaci alkoholu w ilości od 0 do 0,3% wagowych i wody w ilości od 12,6 do

43,6% wagowych, którą to gęstwę homogenizuje się i umieszcza w niej gąbczastą matrycę, którą wielokrotnie ściska się i rozpręża, powodując nasączenie gęstwą w trakcie rozprężania, a następnie matrycę wyjmuje się, wielokrotnie ściska, usuwając nadmiar gęstwy, wolno suszy i wypala w atmosferze utleniającej lub obojętnej w temperaturze od 450 do 720°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że węglan wapnia ma postać krystalograficzną aragonitu lub kalcytu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gąbczastą matrycą jest gąbka strukturalna o gęstości od 2 do 32 porów/cm.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazem obojętnym jest azot, wodór, dwutlenek węgla, argon, hel lub ich dowolna mieszanina.

