

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244037 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432100**

(22) Data zgłoszenia: **2019.12.06**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.06.14 BUP 12/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.11.20 WUP 47/2023**

(51) MKP:

A61F 2/02 (2006.01)

C22C 23/04 (2006.01)

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:
SABINA LESZ, Zabrze, PL
BARTŁOMIEJ HRAPKOWICZ, Katowice, PL
ADRIAN GABRYŚ, Zabrze, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

**Bioresorbowalny stop na osnowie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych
lub półszlachetnych do zastosowań medycznych i sposób jego wytwarzania**

PL 244037 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest bioresorbowalny stop na osnowie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych lub półszlachetnych do zastosowań medycznych i sposób jego wytwarzania. Bioresorbowalny stop stanowi materiał należący do grupy materiałów inżynierskich, będący stopem metali na osnowie magnezu. W zależności od techniki wytwarzania, z powyższego stopu można otrzymać materiał o strukturze krystalicznej, nanokrystalicznej oraz amorficznej. Jednym z zastosowań tego materiału są bioresorbowalne implanty ortopedyczne.

Obecnie stosowanymi materiałami na implanty ortopedyczne (m.in.: gwoździe, płytki, wkręty) są stale austenityczne, stopy kobaltu czy tytanu. Funkcją implantów jest zespolenie i stabilizacja złamanej kości. Problemem technologicznym stosowanych implantów np. płytek jest ich standaryzacja, czyli określone kształty, wymiary. Wymuszają one na lekarzu, by podczas operacji odkształcił odpowiednio implant, niszcząc warstwę powierzchniową. Skutkiem tego procesu jest korozja, która jest nie do zaakceptowania dla pacjenta, ponieważ może ona spowolnić procesy gojenia, wywołać stany zapalne czy nawet martwicę tkanek. W wyniku tego, po zakończeniu procesu zrostu kości, pacjent musi poddać się ponownej operacji. Wiąże się to z dodatkowym bólem oraz ewentualnym spowolnieniem procesów gojenia.

Ponowna operacja zwiększa prawdopodobieństwo złego samopoczucia pacjenta, spowolnienia gojenia ran, powikłań pooperacyjnych i wydłużenia czasu rehabilitacji, dlatego opracowano wieloskładniowy stop na osnowie magnezu. Stop cechuje się składem zawierającym biozgodne pierwiastki, które są budulcami ludzkich kości.

Bioresorbowalny stop będący przedmiotem wynalazku można scharakteryzować zawartością metali szlachetnych bądź półszlachetnych. Odpowiednio dobrany skład chemiczny oraz metoda wytwarzania pozwala osiągnąć odpowiednie struktury (amorficzna, krystaliczna, nanokrystaliczna) oraz własności mechaniczne.

Z europejskich opisów patentowych EP2744532B1, EP1419793B1 oraz EP2213314A1 jednoznacznie wynika, że magnez jest optymalnym metalem na składnik bazowy biodegradowalnych implantów medycznych. Charakteryzuje się on wysoką biotolerancją oraz odpowiednimi wartościami własności mechanicznych do zastosowań implantologicznych. Ponadto bazując na wiedzy zawartej w artykule "Influence of the Microstructure and Silver Content on Degradation, Cytocompatibility, and Antibacterial Properties of Magnesium-Silver Alloys In Vitro", za pomocą dodatków stopowych w postaci srebra, możliwe jest sterowanie tempem korozji stopów magnezu. Z uwagi na wyższy potencjał metali szlachetnych od magnezu, jest to możliwe także dla złota, platyny, miedzi oraz innych pierwiastków.

Celem wynalazku jest uzyskanie stopu na osnowie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych lub półszlachetnych jako materiał bazowy do zastosowań medycznych, głównie implantów, charakteryzujący się wysoką wytrzymałością mechaniczną, korozyjną oraz biotolerancją.

Cel ten został osiągnięty poprzez odpowiedni skład chemiczny, oraz proces wytwarzania – mechanicznej syntezy, co pozwoliło na uzyskanie homogenicznego stopu.

Bioresorbowalny stop na osnowie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych lub półszlachetnych do zastosowań medycznych charakteryzuje się tym, że w zakresie składu chemicznego określonego wzorem $Mg_{a-x}Zn_bCa_cMS_x$, gdzie $a = 50 - 90$, $b = 5 - 40$, $c = 0 - 5$, $x = 0,5 - 10$, stop zawiera wagowo $50 \div 90\%$ magnezu, $0 \div 5\%$ wapnia, $5 \div 40\%$ cynku i $0,5 \div 10\%$ MS – metalu szlachetnego bądź półszlachetnego, gdzie $a + b + c + x = 100\%$.

Sposób wytwarzania bioresorbowalnego stopu na osnowie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych lub półszlachetnych do zastosowań medycznych, polega na tym, że pierwiastki składowe wytwarzanego stopu są dodawane do pojemnika ze stali nierdzewnej w formie proszków lub/oraz kawałków, pod osłoną gazu obojętnego. Następnie mieszanina jest poddawana procesowi wysokoenergetycznej mechanicznej syntezy przez różną liczbę cykli, w celu uzyskania homogenicznego stopu. Na jeden cykl procesu składa się godzina mielenia oraz pół godziny przerwy.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest zastąpienie procesu metodą odlewania poprzez zastosowanie mechanicznej syntezy. Stop wytworzony w ten sposób, cechuje się pożądaną szybkością biodegradacji, możliwą do przystosowania względem funkcji implantu. Uzyskany stop wykazuje zbliżone własności mechaniczne założone w zakresie niezbędnym dla stabilizacji kości oraz niedopuszczenia do osteopenii, czy też nadmiernego wzrostu kości.

Stopy można stosować jako biomateriał na np. bioresorbowalny implant ortopedyczny dla człowieka oraz zwierząt. Implant po pełnym zroście kości, ulegnie kontrolowanej biodegradacji w skutek

wpływu organizmu. Pozostałością zostaną jedynie mikro-, makro- oraz ultraelementy, mogące być wchłonięte i wykorzystane przez organizm z pozytywnym skutkiem, przetworzone bądź wydalone, bez szkodliwych działań.

Stężenie metalu szlachetnego lub półszlachetnego w stopach na bazie magnezu pozwala na optymalizację własności fizycznych i chemicznych stopu, przyspiesza proces gojenia oraz odkaża ranę.

Dzięki zastosowaniu stopu możliwe jest uzyskanie implantów, które podczas zrostu kości zapewnią stabilne zespolenie, dobór odpowiednich własności mechanicznych oraz po etapie zespolenia zostaną zdegradowane nie obciążając organizmu.

Wynalazek objaśnianą poniższe przykłady wykonania.

Przykład 1

Do wytworzenia 10 g stopu $Mg_{65}Zn_{30}Ca_4Au$ (at%) użyto:

- 4,052 g magnezu,
- 5,031 g cynku,
- 0,411 g wapnia,
- 0,505 g złota.

Mg w ilości 4,052 g, Zn w ilości 5,031 g, Au w ilości 0,505 g w postaci proszku oraz kawałki Ca o łącznej masie 0,411 g zostały naważone oraz przeniesione do stalowego pojemnika o pojemności 65 ml, zamykanego O-ringiem, zawierającego 23 kulki stalowe o średnicy 10 mm. Proces odważania oraz przesypywania wykonano pod osłoną gazu ochronnego Argonu, w celu zapobiegnięcia utleniania się składników stopu. Proszek następnie mielono w procesie wysokoenergetycznego mielenia przez 8 godzin w cyklach godzina mielenia – pół godziny przerwy. Przerwy były istotne dla ochłodzenia się stopu w pojemniku. Rezultatem było uzyskanie homogenicznego proszku.

Przykład 2

Do wytworzenia 10 g stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_4Au$ (at%) użyto:

- 3,553 g magnezu,
- 5,576 g cynku,
- 0,391 g wapnia,
- 0,480 g złota

Mg w ilości 3,553 g, Zn w ilości 5,576 g, Au w ilości 0,480 g w postaci proszku oraz kawałki Ca o łącznej masie 0,391 g zostały naważone oraz przeniesione do stalowego pojemnika o pojemności 65 ml, zamykanego O-ringiem, zawierającego 23 kulki stalowe o średnicy 10 mm. Proces odważania oraz przesypywania wykonano pod osłoną gazu ochronnego – Argonu, w celu zapobiegnięcia utleniania się składników stopu. Proszek następnie mielono w procesie wysokoenergetycznego mielenia przez 13 godzin w cyklach godzina mielenia – pół godziny przerwy. Przerwy były istotne dla ochłodzenia się stopu w pojemniku. Rezultatem było uzyskanie homogenicznego proszku.

Przykład 3

Do wytworzenia 10 g stopu $Mg_{64}Zn_{30}Ca_4Ag_2$ (at%) użyto:

- 3,995 g magnezu,
- 5,038 g cynku,
- 0,411 g wapnia,
- 0,554 g srebra

Mg w ilości 3,995 g, Zn w ilości 5,038 g, Ag w ilości 0,554 g w postaci proszku oraz kawałki Ca o łącznej masie 0,411 g zostały naważone oraz przeniesione do stalowego pojemnika o pojemności 65 ml, zamykanego O-ringiem, zawierającego 196 kulek stalowych o średnicy 5 mm. Proces odważania oraz przesypywania wykonano pod osłoną gazu ochronnego Argonu, w celu zapobiegnięcia utleniania się składników stopu. Proszek następnie mielono w procesie wysokoenergetycznego mielenia przez 20 godzin w cyklach godzina mielenia – pół godziny przerwy. Przerwy były istotne dla ochłodzenia się stopu w pojemniku. Rezultatem było uzyskanie homogenicznego proszku. Ilość cykli mielenia służy do kontroli procesu oraz uzyskiwanej struktury. Studzenie pojemnika między cyklami jest istotne, gdyż zapobiega gwałtownej aglomeracji cząstek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Bioresorbowalny stop na podstawie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych lub półszlachetnych do zastosowań medycznych, **znamienny tym**, że w zakresie składu chemicznego określonego wzorem $Mg_{a-x}Zn_bCa_cMS_x$, gdzie $a = 50 - 90$, $b = 5 - 40$, $c = 0 - 5$, $x = 0,5 - 10$, stop zawiera wagowo: $50 \div 90\%$ magnezu, $0 \div 5\%$ wapnia, $5 \div 40\%$ cynku i $0,5 - 10\%$ MS, gdzie $a + b + c + x = 100\%$.
2. Bioresorbowalny stop według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako MS stosuje się metale szlachetne i/lub półszlachetne takie jak iryd i/lub platyna i/lub srebro i/lub złoto i/lub miedź i/lub ren.
3. Sposób wytwarzania bioresorbowalnego stopu na podstawie magnezu z dodatkiem metali szlachetnych lub półszlachetnych na implanty medyczne, **znamienny tym**, że pierwiastki według zastrz. 1 poddaje się mechanicznej syntezie w wysokoenergetycznym młynie kulowym w obecności mielników w postaci kul o średnicy $5 \div 40$ mm, przy czym stosunek masy kul do masy wsadu wynosi 10:1, natomiast czas trwania procesu stanowią cykle w zakresie od 5 – 30 cykli, przy czym jeden cykl oznacza 1 godzinę mielenia oraz półgodziną przerwę, proces prowadzi się pod osłoną gazu ochronnego – argonu.