

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247456 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441461**

(22) Data zgłoszenia: **2022.06.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.12.18 BUP 51/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.07.07 WUP 27/2025**

(51) MKP:

C25D 11/02 (2006.01)

C25D 11/26 (2006.01)

A61L 27/06 (2006.01)

A61L 27/32 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

BEATA KUCHARSKA, Warszawa, PL

KONRAD KOWALCZYK, Warszawa, PL

JERZY ROBERT SOBIECKI, Warszawa, PL

TOMASZ BOROWSKI, Piastów, PL

MICHAŁ TARNOWSKI, Warszawa, PL

EMILIA SKOŁEK, Warszawa, PL

KRZYSZTOF KULIKOWSKI, Stasi Las, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób modyfikacji powierzchni azotowanego tytanu $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ powłoką tlenkową domieszkowaną fosforanami wapnia przy wykorzystaniu metody plazmowego utleniania elektrochemicznego oraz powłoką tlenkową na powierzchni azotowanego tytanu $TiO_2(Ca,P)+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ wytworzona tym sposobem

PL 247456 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji powierzchni azotowanego tytanu $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ (Grade 2) powłoką tlenkową domieszkowaną fosforanami wapnia przy wykorzystaniu metody plazmowego utleniania elektrochemicznego oraz powłoka tlenkowa na powierzchni azotowanego tytanu $\text{TiO}_2(\text{Ca,P})+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ wytworzona tym sposobem.

Stosowane w medycynie dla implantów wykonanych z tytanu i jego stopów obróbki powierzchniowe, prowadzą do uzyskania na ich powierzchni warstw biozgodnych, o dobrych właściwościach mechanicznych i korozyjnych.

W stanie techniki znane są rozwiązania obejmujące proces azotowania i tlenoazotowania tytanu i/lub stopu tytanu (PL222163B1) lub też utlenianie plazmowe tytanu (PL214958B1), co prowadzi do wytworzenia biozgodnych warstw o dobrych właściwościach korozyjnych.

Z opisu patentowego PL222163B1 znany jest sposób wytwarzania implantu kostnego z tytanu i/lub stopu tytanu z powierzchniowymi dyfuzyjnymi warstwami tlenoazotowanymi $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$, w którym dyfuzyjną warstwę azotowaną $\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ i warstwę tlenkową wytwarza się w warunkach wyładowania jarzeniowego w jednym cyklu technologicznym w niskotemperaturowej plazmie w zakresie temperatur $500 \div 800^\circ\text{C}$ w atmosferze czystego azotu lub mieszaniny azotu z argonem i/lub wodorem i/lub powietrzem i/lub tlenem, przy ciśnieniu w komorze roboczej urządzenia do obróbki jarzeniowej w zakresie 1–5 mbar.

Z opisu patentowego PL214958B1 znany jest sposób modyfikacji wierzchniej tytanu i jego stopów (np. Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-15Mo) fosforanem lub wapniem i fosforem metodą elektrochemicznego utleniania plazmowego, charakteryzujący się tym, że modyfikowany element, wstępnie oszlifowany lub wypolerowany elektrolitycznie, zanurza się w wodnym roztworze kwasu fosforowego i/lub podfosforynu o temperaturze $15\text{--}50^\circ\text{C}$, a następnie poddaje utlenianiu anodowemu przy anodowej gęstości prądu $5\text{--}5000 \text{ mA/dm}^2$ i napięciu $100\text{--}650 \text{ V}$, w czasie od 1 do 60 minut. Korzystnie w sposobie według wynalazku wykorzystano podfosforyn wapnia $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ o stężeniu od $1\text{--}150 \text{ g/dm}^3$.

Rozwiązania znane w stanie techniki nadal nie rozwiązują wszystkich problemów związanych z wytworzeniem na tytanie i/lub stopach warstw powierzchniowych o wysokiej zawartości wapnia i fosforu oraz o dobrych właściwościach korozyjnych.

Celem wynalazku jest wytworzenie nowej generacji biomateriałów tytanowych poprzez zastosowanie technologii utleniania azotowanego jarzeniowo tytanu (Grade 2) plazmową metodą elektrochemiczną.

Nieoczekiwanie wykazano, że obróbka utleniania azotowanego tytanu zapewnia wytworzenie warstwy hybrydowej łączącej zalety obu typów warstw: azotowanej i utlenianej, co zapewni lepszą biozgodność wytworzonego implantu w połączeniu z kością.

Wytworzenie warstwy azotowanej na stopie tytanu uniemożliwia proces metalozyzy czyli nieprzechodzenia składników stopu do otaczających tkanek ludzkich (PL2005995B1).

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji powierzchni azotowanego tytanu $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ powłoką tlenkową domieszkowaną fosforanami wapnia przy zastosowaniu metody plazmowego utleniania elektrochemicznego, charakteryzujący się tym, że azotowany tytan $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ bez wcześniejszej obróbki zanurza się w kąpeli zawierającej kwas fosforowy (V) i diwodorofosforan (V) wapnia, a następnie poddaje się utlenianiu anodowemu przy napięciu w zakresie $9,5\text{--}200 \text{ V}$ i w czasie od 60 do 120 minut, przy czym wytworzona warstwa $\text{TiO}_2(\text{Ca,P})+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ jest o grubości od 5 do $15 \mu\text{m}$.

Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się kwas fosforowy (V) o stężeniu od 1 do 100 g/dm^3 .

Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się diwodorofosforan (V) wapnia o stężeniu 168 g/dm^3 .

Korzystnym jest także, jeżeli proces utleniania prowadzi się przy potencjale w zakresie $52\text{--}200 \text{ V}$.

Przedmiotem wynalazku jest również warstwa powierzchniowa tytanu $\text{TiO}_2(\text{Ca,P})+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ wytworzona sposobem według wynalazku.

Wynalazek umożliwia wprowadzenie do powierzchni warstwy stopu związku fosforu i wapnia, mające na celu zwiększenie bioaktywności materiału, tj. zdolności materiału implantu do wspomagania biologicznego procesu łączenia go z kością poprzez wytworzenie cienkiej warstwy hydroksyapatytu w strefie wierzchniej warstwy tlenkowej. Szczególnie wykorzystano fakt, że wytworzone warstwy

$TiO_2(Ca,P)+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ charakteryzują się większą bioaktywnością w porównaniu do warstw TiO_2 nie-wzbogaconych o związki fosforu i wapnia oraz dobrymi właściwościami korozyjnymi niż czysty technicznie tytan Grade 2. W stanie techniki brak jest informacji dotyczących technologii utlenienia plazmowego azotowanego jarzeniowo tytanu lub jego stopów. W porównaniu do znanych rozwiązań (PL214 958B1) w wynalazku zastosowano podłoże z azotowanego jarzeniowo tytanu Grade 2, a także inne czasy utlenienia plazmowego oraz inne składy elektrolitów. W skład kąpeli do utleniania wchodzi: kwas fosforowy (V) o stężeniu $1-100\text{ g/dm}^3$ oraz diwodorofosforan (V) wapnia ($Ca(H_2PO_4)_2$) w ilości 168 g/dm^3 .

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład 1

W procesie modyfikacji warstwy wierzchniej azotowanego tytanu Grade 2 stosuje się kąpiel zawierającą kwas fosforowy (V) o stężeniu $1-1,5\text{ g/dm}^3$ i diwodorofosforan (V) wapnia ($Ca(H_2PO_4)_2$) w ilości 168 g/dm^3 . Proces prowadzi się w temperaturze $20-30^\circ\text{C}$, stosując napięcie 100 V. Czas trwania procesu wynosi 120 minut.

Przykład 2

W procesie modyfikacji warstwy wierzchniej azotowanego tytanu Grade 2 stosuje się kąpiel zawierająca kwas fosforowy (V) o stężeniu 10 g/dm^3 i diwodorofosforan (V) wapnia ($Ca(H_2PO_4)_2$) w ilości 168 g/dm^3 . Proces prowadzi się w temperaturze $20-30^\circ\text{C}$, stosując napięcie 150 V. Czas trwania procesu wynosi 60 minut.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji powierzchni azotowanego tytanu $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ powłoką tlenkową domieszkowaną fosforanami wapnia przy zastosowaniu metody plazmowego utleniania elektrochemicznego, **znamienny tym**, że azotowany tytan $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ zanurza się w kąpeli zawierającej kwas fosforowy (V) i diwodorofosforan (V) wapnia, a następnie poddaje się utlenianiu anodowemu przy napięciu w zakresie $9,5-200\text{ V}$ i w czasie od 60 do 120 minut, przy czym wytworzona warstwa $TiO_2(Ca,P)+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ jest o grubości od 5 do $15\text{ }\mu\text{m}$.
2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwas fosforowy (V) o stężeniu od 1 do 100 g/dm^3 .
3. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że stosuje się diwodorofosforan (V) wapnia o stężeniu 168 g/dm^3 .
4. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że proces utlenienia prowadzi się przy potencjale w zakresie $52-200\text{ V}$.
5. Powłoka tlenkowa na powierzchni tytanu $TiO_2(Ca,P)+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ wytworzona sposobem określonym w zastr. 1-4.