

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239348**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431321**

(22) Data zgłoszenia: **30.09.2019**

(51) Int.Cl.
B29C 64/118 (2017.01)
B33Y 40/10 (2020.01)

(54) **Sposób pokrywania powierzchni biozgodnych stopów metali lekkich
z wykorzystaniem techniki przyrostu FDM**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
06.04.2021 BUP 07/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.11.2021 WUP 35/21

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
**KATARZYNA CESARZ-ANDRACZKE,
Mysłowice, PL
RYSZARD NOWOSIELSKI, Sośnicowice, PL
DOROTA BABILAS, Żory, PL
KAMIL PAŁKA, Rybnik, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 239348 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób pokrywania powierzchni biogodnych stopów metali lekkich z wykorzystaniem techniki przyrostu FDM (Fused Deposition Modeling) mającej zastosowanie w inżynierii medycznej, w szczególności jako metoda otrzymywania powłok polimerowych do kontrolowania szybkości degradacji biogodnych stopów metali lekkich jako materiału na krótkookresowe implanty ortopedyczne.

Dotychczas warstwy polimerowe na stopach Mg wytwarzano głównie przy zastosowaniu metody spin coating (powlekanie obrotowe) lub dip coating (powlekanie zanurzeniowe). Zarówno metoda spin coating i dip coating nie gwarantuje równomiernego pokrycia całej powierzchni elementu, szczególnie na krawędziach obrabianego materiału. Równomierność pokrycia powierzchni elementu zależy od lepkości i gęstości przygotowanego wcześniej materiału powlekającego w postaci roztworu/żelu. Ponadto morfologia powierzchni nie jest powtarzalna, ponieważ nie można na nią wpływać w żaden sposób podczas procesu nakładania warstwy. Należy nadmienić, że warstwy PLA wytworzone metodą dip coating i spincoating charakteryzują się zbyt niską adhezją do kontrolowania szybkości degradacji ew. implantu wytworzonego ze stopu Mg, Ca.

W metodzie spin coating można powlekać tylko jedną próbkę przy jednym uruchomieniu urządzenia, które ma stosunkowo niską wydajność. Ponadto zużycie materiału w procesie powlekania obrotowego jest bardzo niskie około 10% lub mniej, a odpady z roztworu pokrywającego nie są wykorzystywane ponownie. Niedogodnością powyższej metody jest marnotrawstwo w produkcji.

Metoda dip coating nie jest odpowiednia dla materiałów aktywnych chemicznie takich jak stopy na osnowie Mg czy Ca, gdyż wymaga od materiału podłoża dużej odporności chemicznej na roztwór powlekający.

Kannan i wsp. w pracy "Polylactic acid coating on a biodegradable magnesium alloy: An in vitro degradation study by electrochemical impedance spectroscopy" w czasopiśmie Thin Solid Films 520 (2012), str. 6841–6844 nanieśli powłokę PLA na powierzchnię stopu magnezu AZ91 metodą spin coating. W pierwszym kroku szlifowano papierem SiC o ziarnistości 320 i oczyszczono ultradźwiękowo w acetonie powierzchnię stopu AZ91. Następnie granulki PLA rozpuszczono w dichlorometanie. Stop AZ91 umieszczono w spincoaterze i naniesiono na jego powierzchnię roztwór PLA. Stężenie roztworu PLA było zróżnicowane (60–90 g/l), aby uzyskać różne grubości warstw. Sposób pokrywania według wynalazku również wymaga przygotowania powierzchni próbki, jednakże eliminuje etap związany z rozpuszczaniem PLA w dichlorometanie. W proponowanej metodzie materiałem do pokrycia PLA jest filament drukarki 3D.

Z kolei w pracy "Preparation and characterization of PLA coating and PLA/MAO composite coatings on AZ31 magnesium alloy for improvement of corrosion resistance" P. Shi i wsp. w czasopiśmie Surface & Coatings Technology 262 (2015) 26–32 użyli do sporządzenia roztworu PLA rakotwórczego chloroformu. Warstwę PLA naniesiono metodą dip coating polegającą na zanurzeniu próbki stopu we wcześniej przygotowanym roztworze PLA. Po naniesieniu warstwy próbkę suszono w 40°C przez 24 godziny. W proponowanej metodzie nie stosuje się rakotwórczych roztworów. Sposób pokrywania powierzchni biogodnych stopów metali lekkich z wykorzystaniem techniki przyrostu FDM w porównaniu z metodą zastosowaną przez P. Shi i wsp. jest mniej czasochłonny, ponieważ nie wymaga obróbki wykańczającej w formie np. suszenia w piecu przez dobę.

Celem wynalazku jest opracowanie niskotemperaturowej, niskoodpadowej metody powlekania powierzchni stopów magnezu warstwą polimerową o powtarzalnej, przewidywalnej morfologii według wcześniej założonego modelu pokrywającego w równomierny sposób element metalowy z wykorzystaniem technik przyrostowych FDM.

Cel ten osiągnięto przez wykorzystanie technologii druku 3D jako metody do nakładania powłok polimerowych na powierzchnie metali, która zapewnia uzyskanie powtarzalnej, przewidywanej morfologii warstwy. Sam proces nakładania warstwy odbywa się w temperaturze pokojowej na podłożu podgrzanym do 200°C, co czyni go procesem niskotemperaturowym. Ponadto materiał do nakładania powłok polimerowych stanowi filament drukarki, dzięki czemu nie ma konieczności sporządzania roztworów ze szkodliwych substancji dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego. Ilość zużytego filamentu drukarki odpowiada polu powierzchni pokrytej polimerem, przez co można uznać proponowane rozwiązanie metodą nisko odpadową.

Sposób pokrywania powierzchni biogodnych stopów metali lekkich z wykorzystaniem techniki przyrostu FDM (Fused Deposition Modeling) polega na tym, że próbkę stopu metali lekkich, zwłaszcza

Mg, Zn, Ca szlifuje się, poddaje odtłuszczeniu, następnie wykonuje się z użyciem komputerowego wspomagania projektowania materiałów model próbki, pozwalający na utworzenie trójwymiarowego modelu warstwy o ściśle określonym kształcie i wymiarach geometrycznych, który to model transferuje się do oprogramowania urządzenia i na jego podstawie wytwarza się powszechnie znanymi metodami model warstwy, przy czym do uzyskania adhezji warstwy i podłoża metalicznego podgrzewa się podłoże metaliczne w zakresie temperatur od 100–210°C, korzystnie 150°C lub nanosi się warstwę wiążącą o grubości 100 µm do 5 mm, którą stanowi proszek kopolimeru 50/50 metakrylanu metylu z akrylanem metylu z płynem – metylmetakrylanem w stosunku objętościowym 3:1 (3 części proszku do 1 części płynu), po czym suszy w temperaturze pokojowej.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie warstwy polimerowej na podłożu metalicznym, która odwzorowuje własności fizyczne i budowę założoną w zaprojektowanym wcześniej modelu i następnie nakładania warstwy polimerowej o pożądanych parametrach w odniesieniu do zastosowań np. w implantologii medycznej.

Stopy metali lekkich, stopy na osnowie Mg lub Ca rozpatrywane są jako biomateriały na resorbowalne implanty medyczne. Resorbowalny implant wytworzony ze stopu na osnowie Mg lub Ca stopniowo powinien degradować w ludzkim organizmie z szybkością zapewniającą utrzymanie własności mechanicznych zdolnych przenosić obciążenia podczas ruchu odbiorcy do czasu zrostu kości.

Niedogodnością zastosowania stopów na osnowie Mg lub Ca na resorbowalne implanty medyczne jest zbyt duża szybkość ich degradacji w warunkach fizjologicznych, a przy tym ewentualne przekroczenie dziennych dopuszczalnych dawek pierwiastków wprowadzanych do organizmu. Resorbowalny stop magnezu/wapnia pokryty ochronną powłoką polimerową (polilaktydu: PLA, politereftalanu etylenu: PET) charakteryzuje się odpowiednią szybkością degradacji, a powłoka polimerowa dodatkowo zabezpiecza powierzchnię przed utlenianiem i uszkodzeniami w czasie operacji umieszczenia implantu w organizmie pacjenta. Ponadto powłoka polimerowa zabezpiecza powierzchnię implantu w czasie jego montażu.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest równomierne pokrycie całej powierzchni biozgodnego stopu metali lekkich również na krawędziach elementu. Metoda będąca przedmiotem wynalazku pozwala na uzyskanie warstw polimerowych na podłożu metalowym i polega na wykorzystaniu druku 3D do projektowania budowy i następnie nakładania warstwy polimerowej o pożądanych parametrach w odniesieniu do zastosowań np. w implantologii medycznej.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość uzyskania powtarzalnej morfologii warstwy i równomierne pokrycie całej powierzchni elementu – również na krawędziach elementu według zaprojektowanego modelu CAD za pomocą np. programu SolidEdge i zastosowania dedykowanych funkcji oprogramowania drukarki 3D. Dzięki zastosowaniu tej metody można wręcz zamodelować morfologię warstwy tak, żeby była również nośnikiem leków. Ponadto istnieje możliwość bezobsługowej realizacji procesu drukowania, możliwość nadrukowania cienkich warstw PLA o grubości 100 µm przy użyciu dyszy o średnicy 200 µm. Grubość warstwy wytworzonej metodą według wynalazku zależy od użytej dyszy i mieści się w zakresie 100 µm–800 µm.

Istnieje również możliwość zwiększania wydajności procesu przez nadrukowanie warstw na kilku elementach jeden po drugim według zadanego programu. Ponadto metoda ta nie wymaga użycia rozтворów i substancji toksycznych, a materiał filamentu jest wytwarzany z surowców naturalnych takich jak mączka kukurydziana, dzięki czemu jest on w pełni biodegradowalny. Z ekonomicznego punktu widzenia jest to również metoda charakteryzująca się niskokosztowymi elementami eksploatacyjnym i oprzyrządowania (drukarki) niezbędnego do realizacji procesu funkcjonalizacji.

Wynalazek bliżej objaśniono w poniższych przykładach realizacji.

Przykład 1

Sposób wykonania warstw PLA o grubości 0,2 mm na krystalicznym stopie Mg53Zn4Ca (wt%) w postaci prostopadłościanu o wymiarach 10 mm x 20 mm x 10 mm za pomocą drukarki 3D w technologii FMD firmy Crealty Ender.

Funkcjonalizacja powierzchni krystalicznego stopu magnezu Mg53Zn4Ca (wt%) polimerem PLA z wykorzystaniem technik przyrostowych FDM składa się z następujących etapów:

- przygotowanie powierzchni próbki stopu Mg53Zn4Ca (wt%) w postaci prostopadłościanu o wymiarach 10 mm x 20 mm x 10 mm,
- zaprojektowania modelu CAD w programie SolidEdge warstwy do druku,
- podgrzania próbki stopu do temperatury ok. 150°C,
- nadrukowania warstwy PLA na powierzchni stopu,

W celu przygotowania powierzchni próbki stopu $Mg_{53}Zn_{4}Ca$ (wt%) w postaci prostopadłościanu o wymiarach 10 mm x 20 mm x 10 mm należy szlifować powierzchnię papierem ściernym o ziarnistości 220 i następnie odtłuścić ją acetonem. W kolejnym należy zaprojektować model warstwy CAD w programie SolidEdge. Następnie podgrzać próbkę stopu przy pomocy np. opalarki elektrycznej do temp. ok. 100–210°C, najkorzystniej 150°C. Ze względu na niską temperaturę operacji ten etap procesu może odbywać się bez osłony gazu ochronnego. Temperaturę próbki należy mierzyć np. za pomocą termoelektrycznego czujnika temperatury. Następnie próbkę stopu należy umieścić na powierzchni roboczej drukarki i rozpocząć proces nadrukowania warstwy z użyciem filamentu PLA. Do wykonania warstwy o grubości 0,2 mm należy zastosować dyszę o średnicy 400 μm . Podczas procesu nadrukowania warstwy temperatura próbki stopu utrzymywać w zakresie 100–130°C wykorzystując grzanie powierzchni roboczej drukarki do 150°C. Ostatnim krokiem wydruku warstwy jest zastosowanie funkcji ironing w celu uzyskania powtarzalnej morfologii powłoki polimerowej.

Przykład 2

Sposób wykonania warstw PLA o grubości 0,2 mm na powierzchni krystalicznego stopu magnezu $Mg_{53}Zn_{4}Ca$ (wt%) z wykorzystaniem technik przyrostowych FDM składa się z następujących etapów:

- przygotowanie powierzchni próbki stopu $Mg_{53}Zn_{4}Ca$ (wt%) w postaci prostopadłościanu o wymiarach 10 mm x 20 mm x 10 mm,
- zaprojektowania modelu CAD w programie SolidEdge warstwy do druku,
- wydrukowania warstwy PLA na powierzchni roboczej drukarki,
- przygotowania warstwy wiążącej złożonego z akrylu chemoutwardzalnego (duracryl),
- naniesienia warstwy akrylu chemoutwardzalnego na powierzchnię stopu,
- nałożenia wydrukowanej warstwy PLA na warstwę akrylu chemoutwardzalnego (duracryl),
- pozostawienia do wyschnięcia warstwy wiążącej przez 24 h w temperaturze pokojowej.

W celu przygotowania powierzchni próbki stopu $Mg_{53}Zn_{4}Ca$ (wt%) w postaci prostopadłościanu o wymiarach 10 mm x 20 mm x 10 mm należy szlifować powierzchnię papierem ściernym o ziarnistości 220 i następnie odtłuścić ją acetonem. W kolejnym kroku należy zaprojektować model warstwy CAD w programie SolidEdge. Następnie wydrukować warstwę PLA według wcześniej zaprojektowanego modelu za pomocą drukarki 3D. Do wykonania warstwy o grubości 0,2 mm należy zastosować dyszę o średnicy 400 μm . Następnym krokiem jest przygotowanie warstwy wiążącej złożonej z akrylu chemoutwardzalnego przez wymieszanie proszku kopolimeru 50/50 metakrylanu metylu z akrylanem metylu z płynem – metylmetakrylanem w stosunku objętościowym 3:1 (3 części proszku do 1 części płynu). Korzystnie dodawać proszek do płynu. Tak przygotowany akryl chemoutwardzalny nanieść przy użyciu szpatułki na powierzchnię stopu, korzystnie jeśli warstwa jest o grubości 2 mm. Usunąć ewentualne naddatki akrylu. Na warstwę akrylu nałożyć przy użyciu pęsety wydrukowaną wcześniej warstwę PLA. Pozostawić próbkę do wyschnięcia warstwy wiążącej przez 24 h w temperaturze pokojowej.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób pokrywania powierzchni biogodnych stopów metali lekkich z wykorzystaniem techniki przyrostu FDM (Fused Deposition Modeling) **znamienny tym**, że próbkę stopu metali lekkich, zwłaszcza Mg, Zn, Ca szlifuje się, poddaje odtłuszczeniu, następnie wykonuje się z użyciem komputerowego wspomaganie projektowania materiałów model próbki, pozwalający na utworzenie trójwymiarowego modelu warstwy o ściśle określonym kształcie i wymiarach geometrycznych, który to model transferuje się do oprogramowania urządzenia i na jego podstawie wytwarza się powszechnie znanymi metodami model warstwy, przy czym do uzyskania adhezji warstwy i podłoża metalicznego podgrzewa się podłoże metaliczne w zakresie temperatur od 100–210°C, korzystnie 150°C lub nanosi się warstwę wiążącą o grubości 100 μm do 5 mm, którą stanowi proszek kopolimeru 50/50 metakrylanu metylu z akrylanem metylu z płynem – metylmetakrylanem w stosunku objętościowym 3:1 (3 części proszku do 1 części płynu), po czym suszy w temperaturze pokojowej.

Rysunki

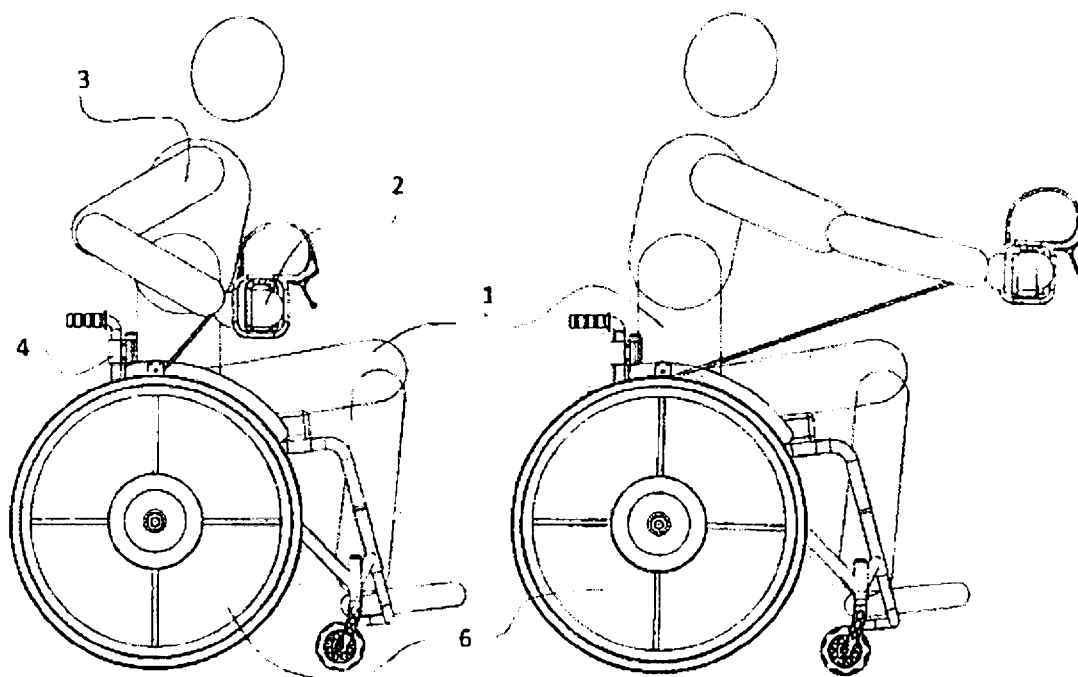


Fig. 1.

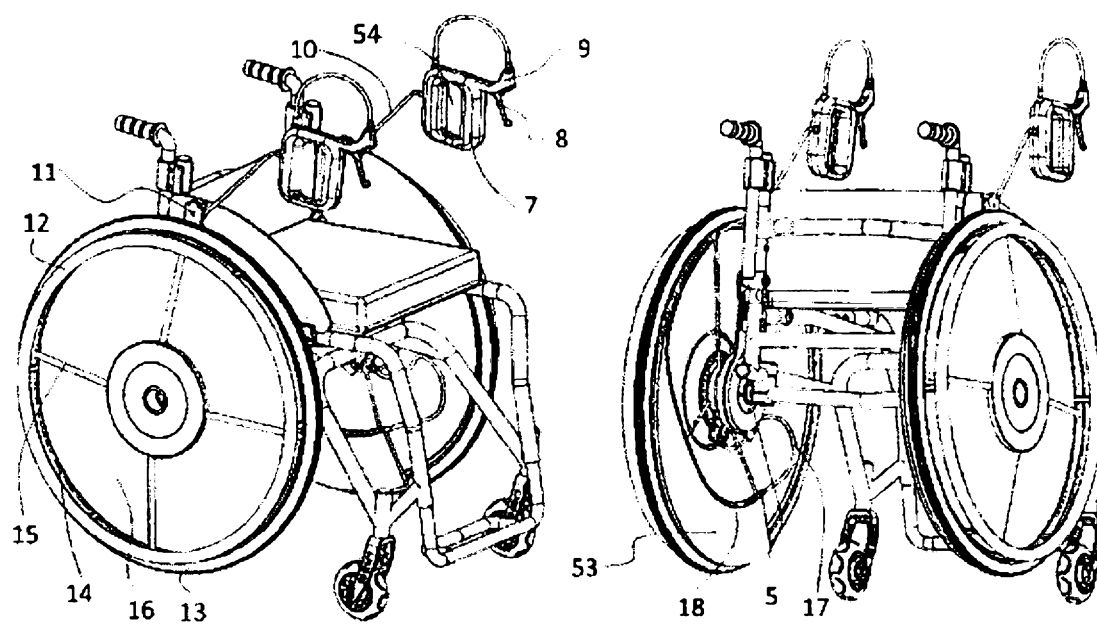


Fig. 2.

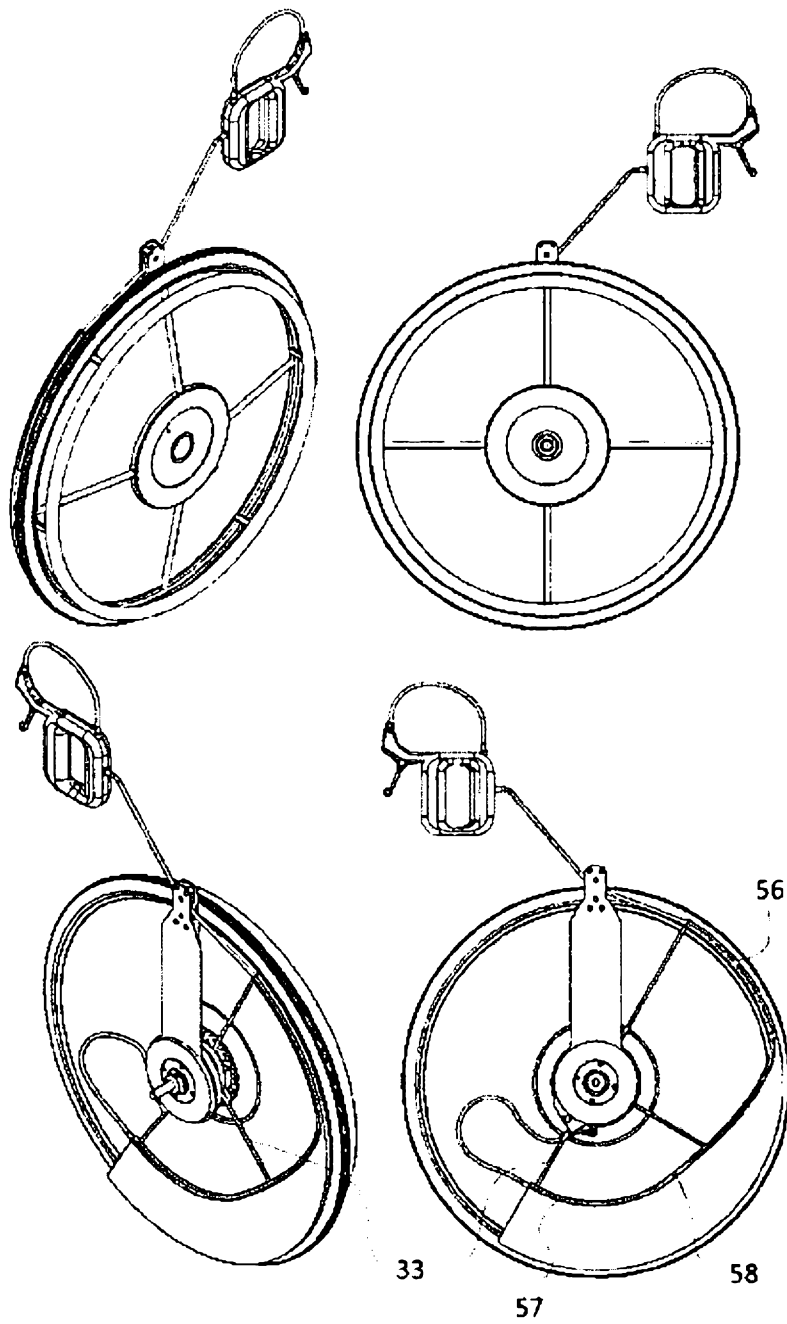


Fig.3.

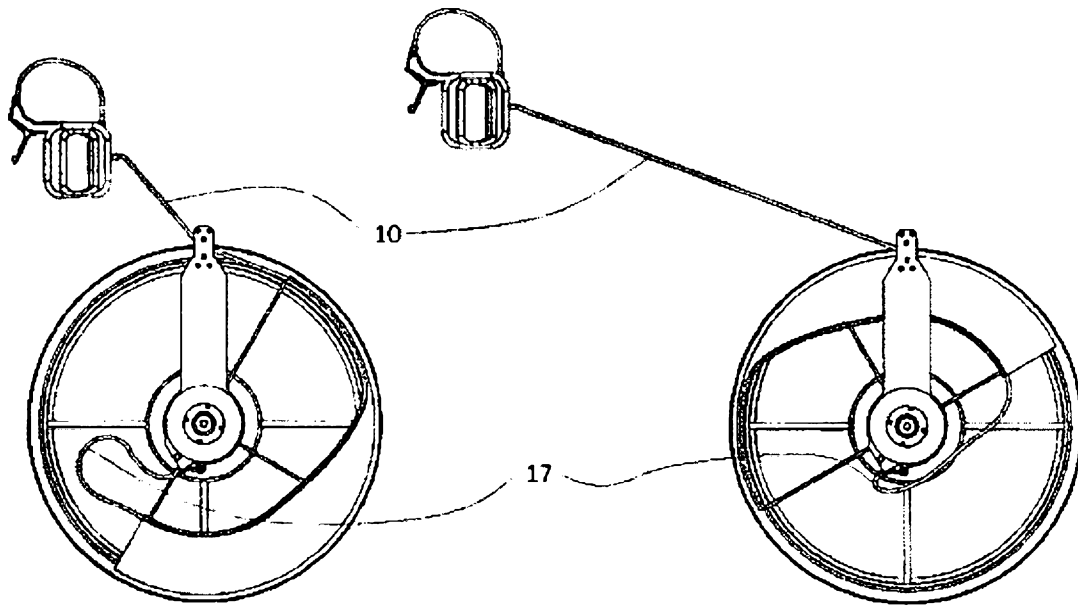


Fig. 4.

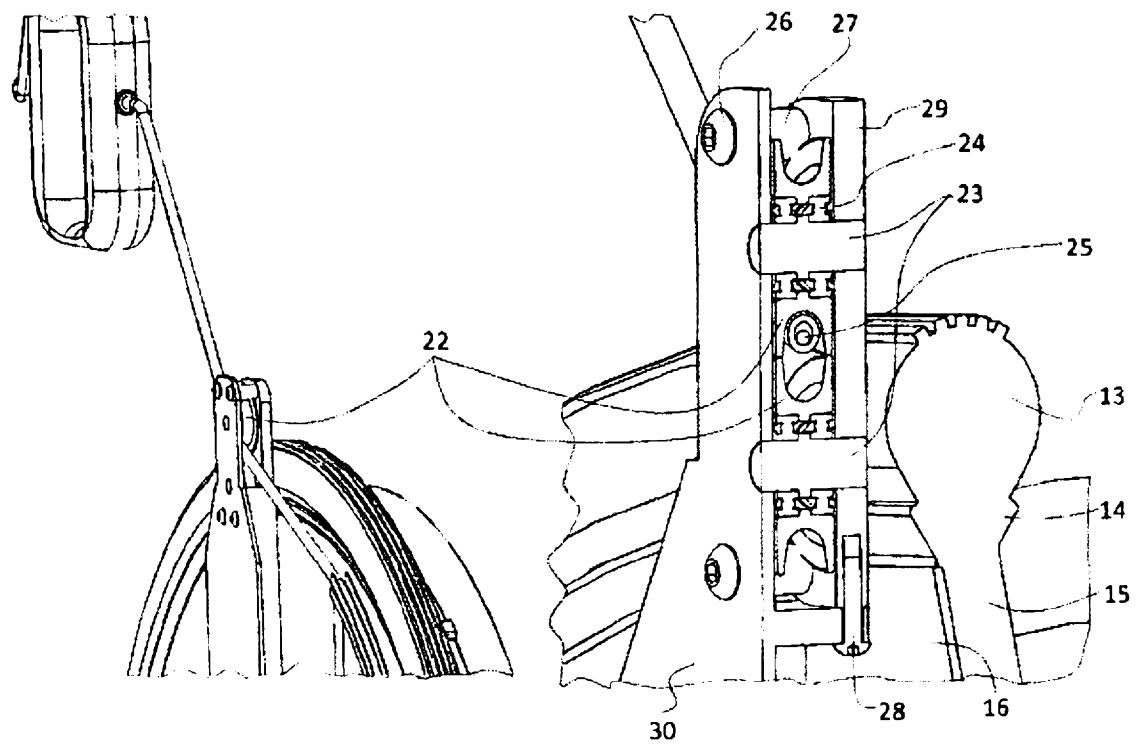


Fig. 5.

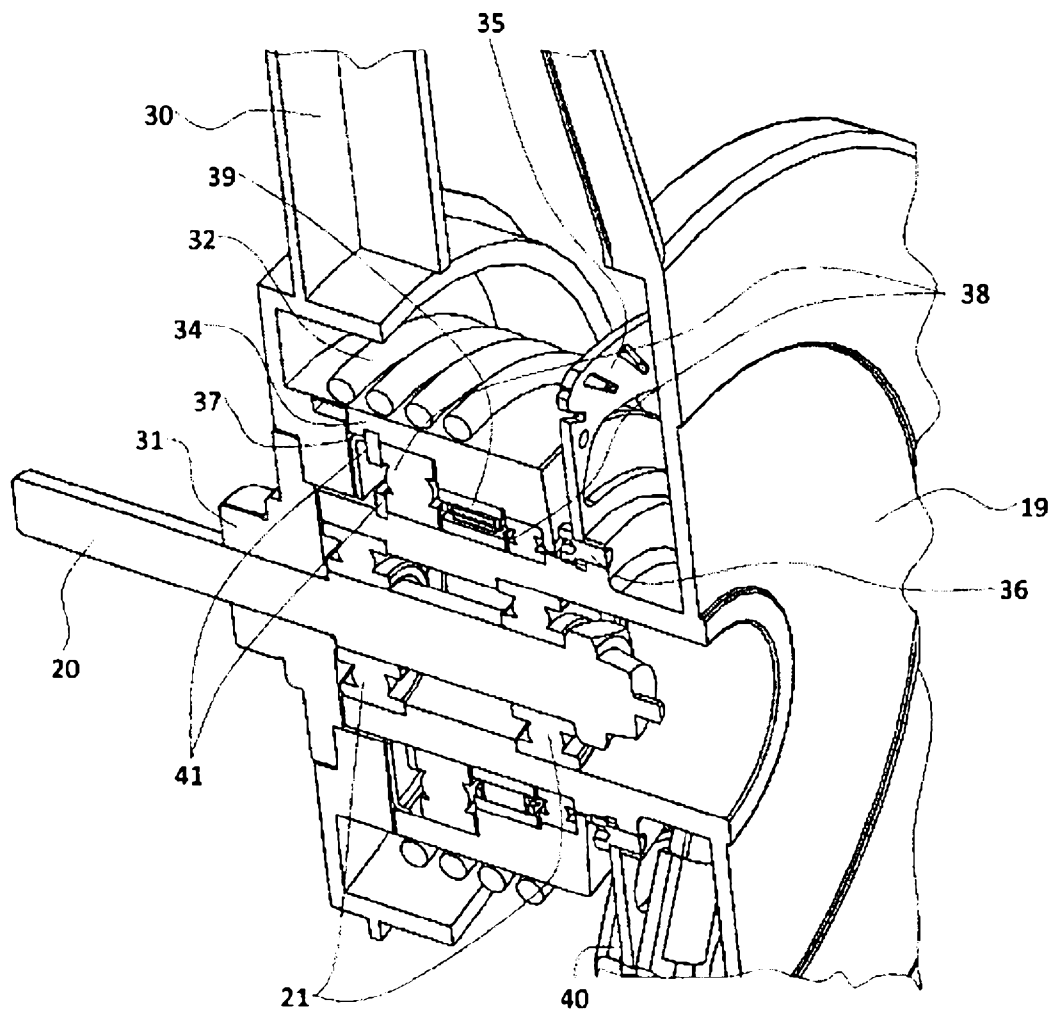


Fig. 6.

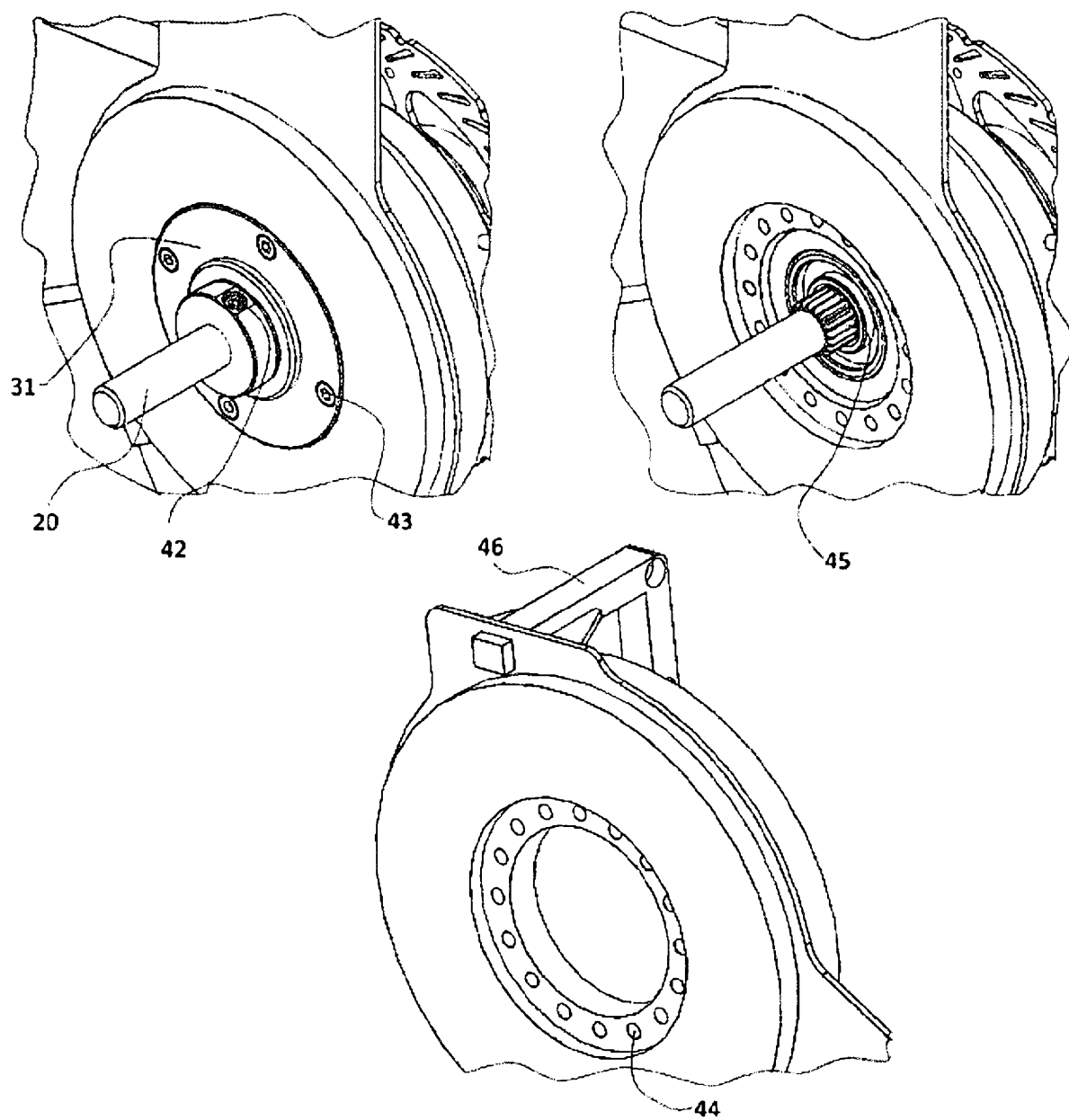


Fig. 7.

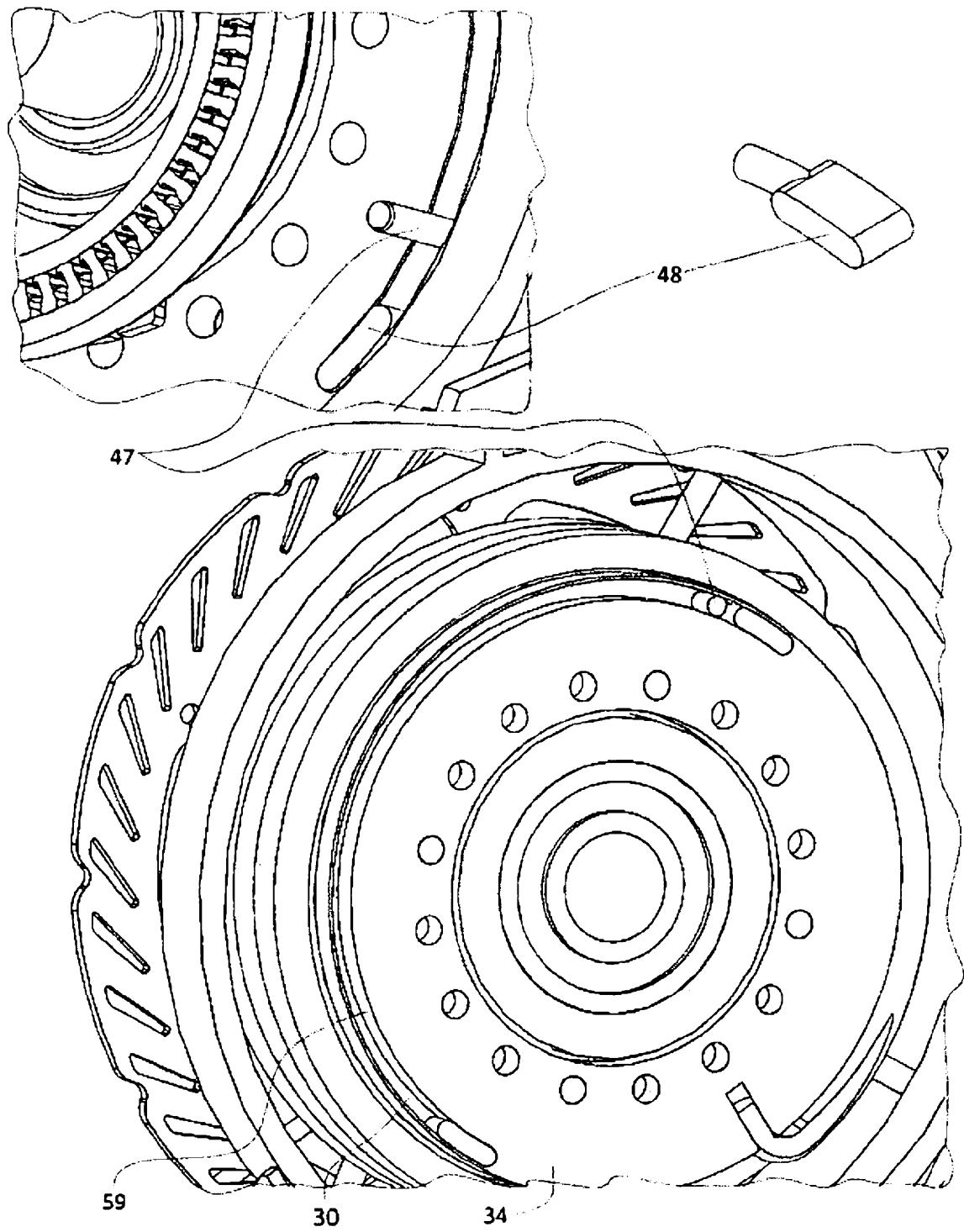


Fig. 8.

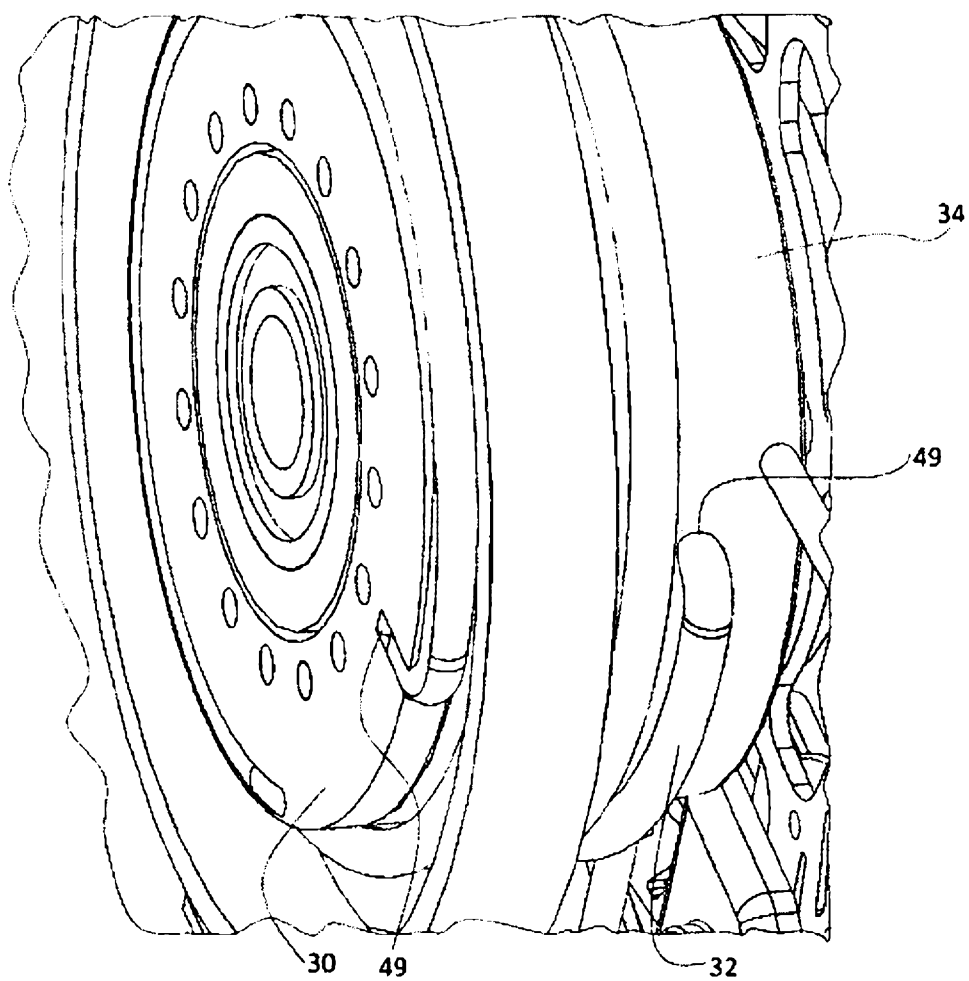


Fig. 9.

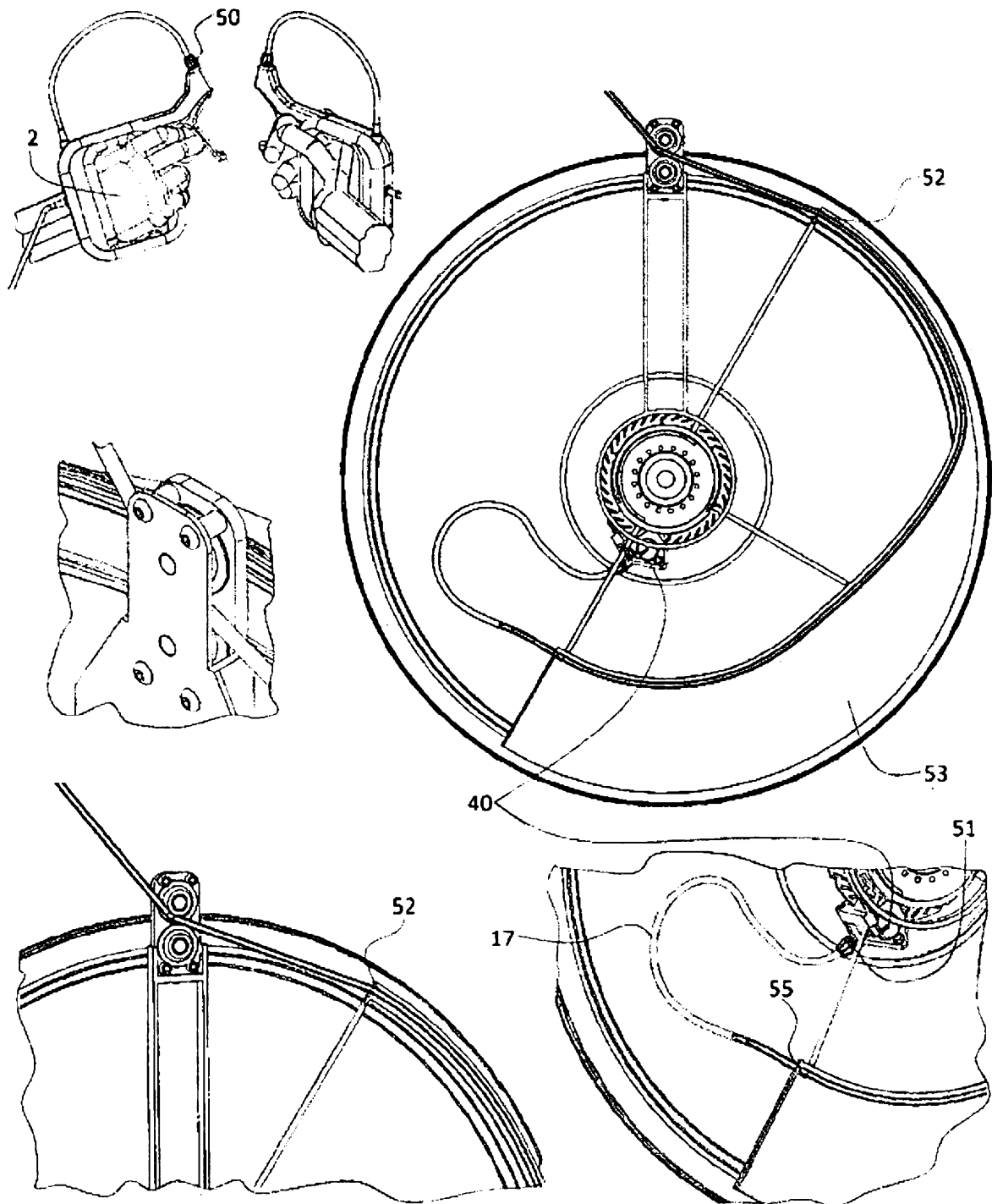


Fig. 10.