

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235202**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409561**

(22) Data zgłoszenia: **23.09.2014**

(51) Int. Cl.

C25D 3/46 (2006.01)

C25D 5/00 (2006.01)

A61L 27/30 (2006.01)

A61L 31/02 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania nanodendrytycznych cząstek srebra na implancie metalowym
lub metalowo-ceramicznym, korzystnie tytanowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.03.2016 BUP 07/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JEREMIASZ KRZYSZTOF KOPER, Poznań, PL

JAROSŁAW JAKUBOWICZ, Poznań, PL

GRZEGORZ ADAMEK, Koźiegłowy, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 235202 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanodendrytycznych cząstek srebra na implancie metalowym lub metalowo-ceramicznym, korzystnie tytanowym.

Implanty przeznaczone do zastępowania tkanek kostnych, np. endoprotezy lub implanty stomatologiczne wykonywane są w zasadniczej części z materiałów metalowych, takich jak tytan i jego stopy oraz stopy kobaltu, tantalu i stale austenityczne. Materiały te cechują się bardzo dobrą wytrzymałością, dobrą odpornością na korozję i biogodnością.

Zastosowanie obróbki powierzchniowej, polegającej na wytworzeniu odpowiednich powłok na biomateriałach metalowych umożliwia poprawę ich biogodności, zmniejszenie reakcji alergicznych, ograniczenie dyfuzji szkodliwych związków. Ponadto w trakcie operacji wszczepiania implantów oraz w okresie pooperacyjnym, może dojść do zakażenia organizmu na skutek wprowadzania obcego ciała oraz kontaktu tkanek ze środowiskiem szpitalnym. W celu zapobieżenia powikłaniom wynikającym z działania środowiska bakteryjnego wskazane jest zastosowanie substancji bakteriobójczych, dozowanych w ilości bezpiecznej dla organizmu. Powszechnie znanym środkiem bakteriobójczym jest srebro, w szczególności w postaci nanocząstek, które są dostępne na rynku w postaci np. zawiesiny. Istnieje wiele metod wytwarzania nanocząstek srebra. A także znane są metody modyfikacji powierzchni poprawiających właściwości implantów. Przykładowo z opisu patentowego P.399743 znany jest sposób wytwarzania porowatych spieków w drodze metalurgii proszków z poroforem (np. sacharozą). Unikalne połączenie tych dwóch rozwiązań w jednym procesie wytwarzania umożliwia uzyskanie powierzchni biogodnej i bakteriobójczej.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania nanodendrytycznych cząstek srebra na implancie metalowym lub metalowo-ceramicznym, korzystnie tytanowym. To jest implancie o podłożu przewodzącym prąd elektryczny – metalowym, np. tytanie i jego stopach lub metalowo-ceramicznym, np. kompozytach tytan-hydroksyapatyt, lub tytan-bioszkło. W tym celu należy w pierwszej kolejności wytworzyć strukturę porowatą implantu poprzez zastosowanie metalurgii proszków lub anodowego utleniania. Następnie tak przygotowany implant poddaje się procesowi elektrolitycznego katodowego osadzania nanodendrytów srebra przy potencjale katodowym, korzystnie $-1V$ względem potencjału obwodu otwartego, w czasie zależnym od wielkości osadzanych cząstek, korzystnie 1 min. Proces przeprowadza się stosując elektrolit o temperaturze $15-20^{\circ}C$, korzystnie $20^{\circ}C$ zawierający jony srebra. Przy czym elektrolit podczas osadzania nanodendrytów srebra jest mieszany mieszadłem z szybkością rzędu 30–50 obrotów/minutę, korzystnie 50 obrotów/minutę. Po osadzeniu nanodendrytów srebra na powierzchni implant przepłukuje się wodą destylowaną i suszy w strumieniu sprężonego gazu, korzystnie azotu.

Proces elektrolitycznego katodowego osadzania nanodendrytycznych cząstek srebra może zostać przeprowadzony w komorze elektrochemicznej stanowiącej zlewkę szklaną. Korzystnym jest kiedy w elektrolicie zawierającym jony srebra zanurza się elektrodę referencyjną kalomelową lub chlorosrebrową. Nadto korzystnym rozwiązaniem sposobu według wynalazku jest kiedy, elektrolit zawierający jony srebra zawiera roztwór wodny o stężeniu: 0,01 mola $AgNO_3$ (azotanu srebra) oraz 0,01 mola HNO_3 (kwasu azotowego). Korzystnym jest również kiedy w elektrolicie zawierającym jony srebra stosuje się co najmniej jedną przeciwelektrodę w postaci srebrnej blaszki zapewniającej uzupełnianie jonów srebra w elektrolicie. Zastosowanie sposobu według wynalazku powoduje, iż nanocząstki srebra osadzają się w strukturze porowatej implantu, zarodkując w miejscach, w których powierzchnia nie jest pokryta warstwą tlenków, lub w miejscach gdzie ta warstwa tlenków jest najcieńsza (np. w porach).

Otrzymane nanocząstki srebra mają rozgałęzioną formę nanodendrytów, o nanometrycznej grubości ramion, które będą sprzyjać działaniu bakteriobójczemu. Porowate podłoże, przygotowane w procesie metalurgii proszków lub utleniania anodowego pokryte warstwą tlenków zapewnia miejsce zarodkowania nanodendrytów i jednocześnie odpowiednią biogodność ograniczając uwalnianie szkodliwych związków do organizmu.

Sposób wytwarzania nanodendrytycznych cząstek srebra na przewodzących prąd elektryczny porowatych implantach metalowych lub metalowo-ceramicznych, w przykładzie realizacji przedstawiono na rysunku na którym fig. 1 przedstawia powierzchnię utlenionego anodowo porowatego tytanowego podłoża przeznaczonego do zastosowań w implantach, z zakotwiczonymi w porach dendrytycznymi nanocząstkami srebra, fig. 2 – powierzchnię porowatego tytanowego podłoża wytworzonego metodą metalurgii proszków do zastosowań w implantach, z zakotwiczonymi w porach dendrytycznymi nanocząstkami srebra, a fig. 3 pokazuje analizę składu chemicznego cząstek dendrytycznych – obszar analizy uwzględnia oprócz cząstek Ag także fragment podłoża Ti.

Przykład

Pierwszym etapem w procesie wytwarzania nanodendrytów srebra jest przygotowanie implantu tytanowego polegające na wytworzeniu porów w całej objętości lub powierzchni stosując proces metalurgii proszków z sacharozą jako poroforem, wytwarzając tzw. porowatą pianę metalową lub szkielet metalowy (odpowiednio: porowatą pianę metalowo-ceramiczną lub szkielet metalowo-ceramiczny). Alternatywnie powierzchnię implantu można poddać utlenianiu anodowemu, w którym podłoże metalowe lub metalowo-ceramiczne utlenia się w elektrolicie charakterystycznym dla danego materiału, a proces przebiega przy jednoczesnym trawieniu podłoża i powstawaniu w nim porów. W powyższych procesach dochodzi do całkowitego lub częściowego utlenienia powierzchni materiału. Tak wytworzony porowaty materiał implantu stanowi podłoże, na którym w kolejnym etapie osadza się nanodendryty srebra, stosując elektrolityczny proces osadzania katodowego z elektrolitu zawierającego jony srebra, np. roztworu wodnego: 0,01 mola AgNO_3 (azotanu srebra) oraz 0,01 mola HNO_3 (kwasu azotowego). Proces przebiega przy potencjale -1V względem potencjału obwodu otwartego w czasie 1 min. Przeciwelektroda w postaci srebrnej blaszki zapewnia uzupełnianie jonów srebra w elektrolicie. Implant, na którym osadza się nanodendryty srebra, srebrna przeciwelektroda w postaci blaszki oraz elektroda referencyjna kalomelowa, alternatywnie chlorosrebrowa są zanurzone w elektrolicie w komorze elektrochemicznej – zlewce szklanej, służącej do syntezy elektrochemicznej – osadzania nanodendrytów srebra. Elektrolit podczas osadzania nanodendrytów srebra jest mieszany mieszadłem magnetycznym z szybkością rzędu 50 obrotów/minutę. Temperatura elektrolitu wynosi około 20°C.

Po procesie osadzania nanodendrytów srebra powierzchnię materiału płucze się wodą destylowaną i osusza w strumieniu sprężonego gazu (np. azotu lub argonu).

Sposób według wynalazku znajduje szczególne zastosowanie w implantach wykorzystywanych w chirurgii kostnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nanodendrytycznych cząstek srebra na implancie metalowym lub metalowo-ceramicznym, korzystnie tytanowym **znamienny tym**, że na implancie metalowym lub metalowo-ceramicznym, korzystnie tytanowym, wytwarza się strukturę porowatą poprzez zastosowanie metalurgii proszków lub anodowego utleniania, a następnie implant zanurza się w elektrolicie o temperaturze 15–20°C, korzystnie 20°C zawierającym jony srebra i poddaje się procesowi elektrolitycznego katodowego osadzania nanodendrytów srebra przy potencjale katodowym, korzystnie -1V względem potencjału obwodu otwartego, w czasie zależnym od wielkości osadzanych cząstek, korzystnie 1 min, przy czym elektrolit podczas osadzania nanodendrytów srebra jest mieszany mieszadłem z szybkością rzędu 30–50 obrotów/minutę, korzystnie 50 obrotów/minutę, następnie po osadzeniu nanodendrytów srebra powierzchnię implantu metalowego lub metalowo-ceramicznego przepłukuje się wodą destylowaną i suszy w strumieniu sprężonego gazu, korzystnie azotu.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces elektrolitycznego katodowego osadzania nanodendrytycznych cząstek srebra przeprowadza się w komorze elektrochemicznej stanowiącej zlewkę szklaną.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2 **znamienny tym**, że w elektrolicie zawierającym jony srebra zanurza się elektrodę referencyjną kalomelową lub chlorosrebrową.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3 **znamienny tym**, że elektrolit zawierający jony srebra zawiera roztwór wodny o stężeniu: 0,01 mola AgNO_3 (azotanu srebra) oraz 0,01 mola HNO_3 (kwasu azotowego).
5. Sposób według zastrz. 1, 2, 3 lub 4 **znamienny tym**, że w elektrolicie zawierającym jony srebra stosuje się co najmniej jedną przeciwelektrodę w postaci srebrnej blaszki, zapewniającej uzupełnianie jonów srebra w elektrolicie.

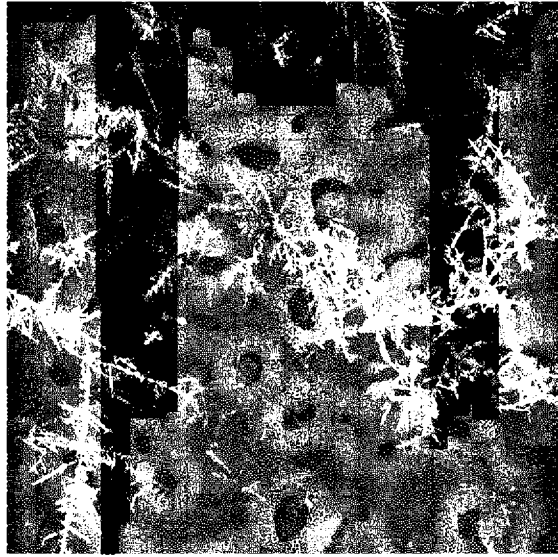
Rysunki

Fig. 1

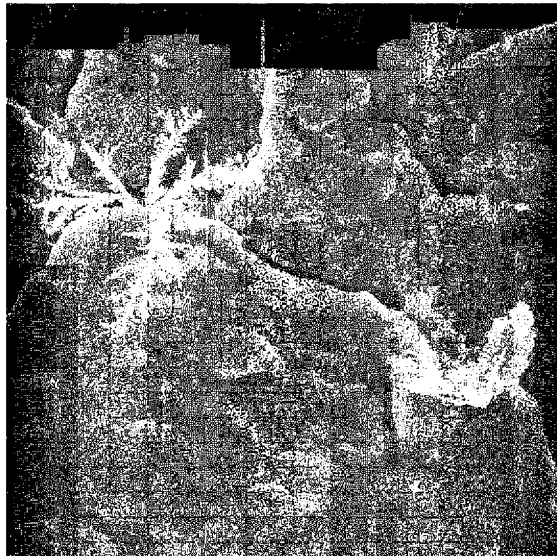


Fig. 2

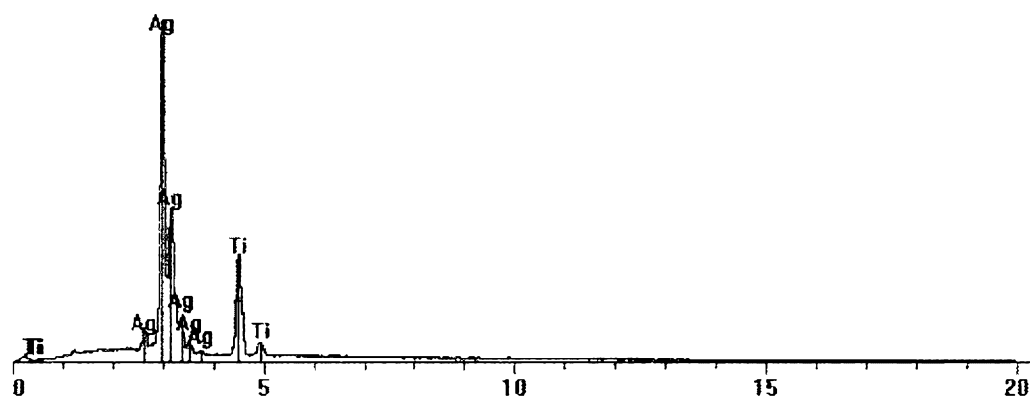


Fig. 3