

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

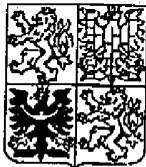
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2490-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11. 02. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.02.96, 02.10.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/600744, 96/726313**

(33) Země priority: **US, US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 04. 99**
(Věstník č. 4/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/02220**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/29793**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

A 61 L 27/00

(71) Přihlášovatel:

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF
TECHNOLOGY, Cambridge, MA, US;
THE GENERAL HOSPITAL CORPORATION,
Boston, MA, US;

(72) Původce:

Merrill Edward W., Belmont, MA, US;
Harris William H., Belmont, MA, US;
Jasty Murali, Weston, MA, US;
Muratoglu Orhun, Cambridge, MA, US;
Bragdon Charles R., Weymouth, MA, US;
O Connor Daniel O., East Taunton, MA, US;
Venugopalan Premnath, Cambridge, MA, US;

(74) Zástupce:

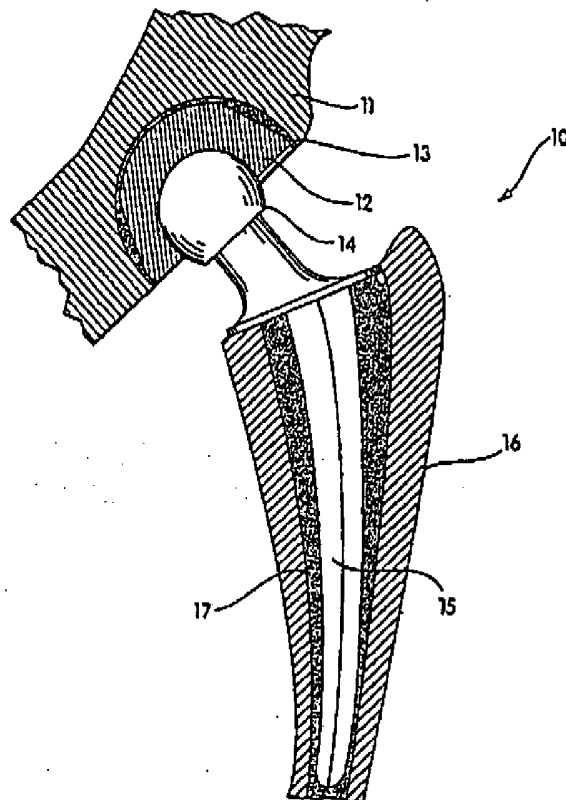
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Ozařováním a tavením modifikovaný
velmi vysokomolekulární polyethylen,
způsob jeho výroby, lékařské protézy
z něho vyráběné a způsob výroby těchto
protéz**

(57) Anotace:

Ozařováním a tavením modifikovaný velmi vysokomolekulární polyethylen je převážně bez stanovitelných volných radikálů. Lékařská protéza pro použití v těle je vytvořena z ozařováním a tavením modifikovaného takového velmi vysokomolekulárního polyethylenu. Protézy pak vykazují menší uvolňování částic z protézy během jejího nošení a jsou v podstatě odolné proti oxidaci. Při provádění způsobu výroby zesíťovaného velmi vysokomolekulárního polyethylenu, který nemá v podstatě stanovitelné radikály se obvyklý velmi vysokomolekulární polyethylen ozařuje a zahřívá nad teplotu tání.



CZ 2490-98 A3

17.02.99

Ozařováním a tavením modifikovaný velmi vysokomolekulární polyethylen, způsob jeho výroby, lékařské protézy z něho vyráběné a způsob výroby těchto protéz

Oblast techniky

Vynález se týká ozařováním a tavením modifikovaného velmi vysokomolekulárního polyethylenu, způsobu jeho výroby, dále lékařských protéz z něho vyráběných, jakož i způsobu výroby takovýchto protéz. Jedná se zde především o ortopedické protézy, jako jsou implantáty kyčelního a kolenního kloubu.

19 10 88

Protéza pro použití v lékařství, zhotovená z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti

Oblast techniky

Tento vynález se týká ortopedie, konkrétně protéz, kterými jsou implantáty kyčelního a kolenního kloubu, jakož i způsobu přípravy těchto protéz a materiálů, které jsou pro tuto přípravu používány. Tato přihláška je částečně pokračující přihláškou přihlášky č. 08/726 313, podané 2. října 1996 a nazvané Radiation and Melt Treated Ultra High Molecular Weight Polyethylene Prosthetic Devices, která je částečně pokračující přihláškou přihlášky č. 08/600 744, podané 13. února 1996 a nazvané Melt-irradiated Ultra High Molecular Weight Polyethylene Prosthetic Devices. Obsah uvedených přihlášek je v tomto dokumentu uváděn výhradně jako odkaz.

Dosavadní stav techniky

Použití syntetických polymerů, například polyethylenu s velmi vysokou molekulovou hmotností v kombinaci s kovovými slitinami, způsobilo převratný pokrok v oblasti protetických pomůcek, například při jejich použití v pro celkovou náhradu kyčelního nebo kolenního kloubu. Opotřebení syntetického polymeru stykem s kovem kloubní náhrady může mít vážné nežádoucí účinky, které se zpravidla projeví až po několika letech. Různými studiemi bylo prokázáno, že takové opotřebení vede k uvolňování mikročástec polyethylenu do tkání v okolí protézy. Předpokládá se, že v důsledku abraze jsou krystality tvořené záhyby polymerního řetězce protahovány a na povrchu pohyblivých částí umělého kloubu vznikají fibrilární struktury. Protážené krystality mohou potom praskat za vzniku submikroskopických částec. Reakcí na sílíci vnikání těchto polyethylenových částec do prostoru mezi protézu a kost dochází k resorpci

19.10.98

kosti v okolí protézy. Makrofágy, které jsou v mnoha případech neschopny pohltnout tyto polyethylenové částičky, syntetizují a uvolňují velké množství cytokinů a růstových faktorů, což v konečném důsledku může vést k resorpci kosti osteoklasty a monocyty. Tato osteolýza může přispívat k mechanickému uvolňování součástí protézy, v jehož důsledku je někdy nutná opakovaná operace s příslušnými průvodními problémy.

Podstata vynálezu

Stručný popis vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je implantovatelná protéza, zhotovená alespoň z části z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti (Ultra high molecular weight polyethylene - UHMWPE), ve kterém nelze zjistit přítomnost volných radikálů, za účelem snížení vzniku malých částiček z této protézy jejím opotřebením při používání.

Dalším předmětem tohoto vynálezu je snížení osteolytických a zánětlivých reakcí, vznikajících při užívání implantovaných protéz.

Dalším předmětem tohoto vynálezu je protéza, která může být implantována po delší dobu.

Dalším předmětem tohoto vynálezu je zlepšený UHMWP, který může být užíván buď ke shora uvedenému účelu, nebo jako materiál jiných výrobků.

Dalším předmětem tohoto vynálezu je UHMWPE, který má vysokou hustotu sítě a ve kterém nelze zjistit přítomnost volných radikálů.

Ještě dalším předmětem tohoto vynálezu je zlepšený UHMWPE, který má zvýšenou odolnost proti opotřebením.

Postupy podle tohoto vynálezu je možno získat protézu používanou uvnitř těla, vyrobenou z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti (UHMWPE), ve kterém nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Tímto zářením může být například γ -záření nebo elektronové záření. Použitý

UHMWPE je zesítěný. S výhodou je použitý UHMWPE v podstatě neoxidovaný a v podstatě odolný proti oxidaci. Dalšími možnostmi jsou UHMWPE se třemi tavnými píky se dvěma tavnými píky nebo s jedním tavným píkem. V některých provedeních je za účelem snížení vzniku malých částeček z protézy při jejím opotřebení během užívání obsah krystalické fáze v UHMWPE nižší než 50 %, tloušťka lamel nižší než 29 nm a modul pružnosti v tahu nižší než 940 MPa. Část protézy, například ve tvaru kloboučku nebo misky, může mít zatěžovaný povrch vyroben z UHMWPE. Tento zatěžovaný povrch může být ve styku s druhou částí protézy, jejíž povrch, přiléhající na povrch první části, je z kovového nebo keramického materiálu.

Jiným aspektem tohoto vynálezu je radiačně modifikovaný UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Tento UHMWPE je zesítěný. S výhodou je tento UHMWPE v podstatě neoxidovaný a v podstatě odolný proti oxidaci. Dalšími možnostmi jsou UHMWPE se třemi tavnými píky se dvěma tavnými píky nebo s jedním tavným píkem.

Dalším aspektem tohoto vynálezu jsou průmyslově vyráběné předměty, například takové předměty se značně zatěžovaným povrchem a povlaky odolné proti opotřebení, vyráběné z takového UHMWPE. Jedním z provedení takových výrobků je tyčovina, ze které je možno vyrábět tvarované výrobky například obráběním.

Ještě dalším aspektem tohoto vynálezu je způsob výroby zesítěného UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Vychází se z běžného UHMWPE s lineárními polymerními řetězci. Tento UHMWPE se zahřívá nad bod tání, takovým způsobem, že po této operaci v něm prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Potom se tento UHMWPE zchladí na teplotu místnosti. Při některých provedeních se tento zchlazený UHMWPE dále zpracovává obráběním nebo se sterilizuje.

Jedno z preferovaných provedení tohoto způsobu je nazýváno CIR-SM, t.j. ozařování za studena a následující tavení (cold irradiation and subsequent melting). UHMWPE se při provádění tohoto způsobu přehřívá pod bod tání tohoto materiálu.

Jiné preferované provedení tohoto způsobu je nazýváno WIR-AM, t.j. ozařování za tepla a adiabatické tavení (warm

irradiation and adiabatic melting). Při tomto způsobu se UHMWPE přehřívá na teplotu, která je nižší než bod tání tohoto materiálu, s výhodou na teplotu v intervalu mezi 100 °C a teplotou nižší, než je bod tání UHMWPE. S výhodou je UHMWPE uložen při této operaci v tepelně-izolačním materiálu, který snižuje ztráty tepla. Přehřátý UHMWPE se potom ozařuje dostatečně vysokou dávkou při dostatečně vysoké intenzitě dávky, aby teplem vytvářeným při této operaci došlo ke vzniku tepla dostatečného k roztavení prakticky všech krystalů obsažených v tomto materiálu a tím k eliminaci všech zjistitelných volných radikálů, které vznikly například při ozařování. S výhodou se pro tento adiabatický způsob používá elektronové záření.

Jiným aspektem tohoto vynálezu je výrobek získaný shora popsanými způsoby provedení.

Ještě další aspekt tohoto vynálezu, který je nazýván MIR, t.j. ozařování taveniny (melt irradiation), je používán pro výrobu zesíteného UHMWPE. Vychází se z běžného UHMWPE. Tento materiál se s výhodou umístí tak, aby byl obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík. UHMWPE se zahřeje nad bod tání, takže všechna krystalická fáze je roztavena. Roztavený UHMWPE se ozařuje a ozářený UHMWPE se následovně ochladí na asi 25 °C.

Dále popsaným provedením způsobu MIR se získává materiál s vysokým stupněm zapletení a zesílení řetězců. Vychází se z běžného UHMWPE. Tento materiál se s výhodou umístí tak, aby byl obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík. UHMWPE se zahřívá nad bod tání po dobu postačující k tomu, aby v tomto materiálu mohlo dojít ke vzniku zapletených řetězců. Ozařováním zahřátého UHMWPE se dosáhne toho, že řetězce jsou v tomto zapleteném stavu fixovány. Následovně se materiál ochladí na asi 25 °C.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob výroby protéz pro použití v lékařství, z nichž vniká nižší množství částic opotřebením při používání, z UHMWPE modifikovaného ozařováním, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Připraví se UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Z tohoto materiálu se vyrobí protéza pro

použití v lékařství, ze které vniká nižší množství částic opotřebením při používání a jejíž zatěžovaný povrch je zhotoven z UHMWPE. Výroba této protézy může být prováděna standardními způsoby, známými odborníkům v příslušné oblasti, například obráběním. Předmětem tohoto vynálezu je dále rovněž způsob léčby pacientů, u kterých je indikována tato protéza. Použije se tvarovaná protéza zhotovená z radiačně modifikovaného UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Z této protézy vniká při používání jejím opotřebením nižší množství částic. V preferovaných provedeních je zatěžovaný povrch protézy zhotoven z UHMWPE.

Shora uvedený stručný popis vynálezu je možno lépe pochopit z následujícího podrobného popisu ve spojení s obrázky, které jsou k němu připojeny.

Stručný popis obrázků

Obr. 1 je příčný řez středem protézy kyčelního kloubu podle preferovaného provedení tohoto vynálezu.

Obr. 2 je pohled ze strany na protézu kloubní jamky stehenní kosti znázorněnou na obr. 1.

Obr. 3 je příčný řez podle linie 3-3 na obr. 2.

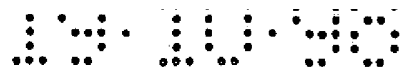
Obr. 4 je znázornění závislosti stupně krystalinity a bodu tání UHMWPE, ozařovaného ve formě taveniny, na dávce záření.

Obr. 5 je mikrosnímek naleptaného povrchu běžného UHMWPE, zhotovený pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, který znázorňuje krystalickou strukturu tohoto materiálu.

Obr. 6 je mikrosnímek naleptaného povrchu UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny, zhotovený při přibližně stejném zvětšení pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, který znázorňuje krystalickou strukturu tohoto materiálu.

Obr. 7 je znázornění závislosti stupně krystalinity a bodu tání v různých hloubkách protézy jamky kyčelního kloubu, zhotoveného z UHMWPE ozařovaného ve formě taveniny.

Obr. 8 je znázornění tavných endotherm DSC pro UHMWPE Hoechst-Celanese GUR 4050, připravený ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením (WIR-AM), s následovným



zahřátím a bez tohoto zahřátí.

Obr. 9 je znázornění tavných endotherm DSC pro UHMWPE Hoechst-Celanese GUR 1050, připravený ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením (WIR-AM), s následovným zahřátím a bez tohoto zahřátí.

Obr. 10 je znázornění závislosti teploty na čase při adiabatickém zahřívání UHMWPE modifikovaného pomocí metody WIR-AM s teplotou předehřátí 130 °C.

Obr. 11 je znázornění tahových křivek nemodifikovaného UHMWPE, UHMWPE modifikovaného způsobem CIR-SM a UHMWPE modifikovaného způsobem WIR-AM.

Podrobný popis vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je protéza pro použití v lékařství, určená k implantaci, zhotovená z polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti (UHMWPE), ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů.

Celkové znázornění protézy pro použití v lékařství ve formě protézy kyčelního kloubu 10 je uvedeno na obr. 1. Součástí znázorněné protézy je běžná kulová hlavice 14, připojená krčem ke dříku 15, který je běžným cementem 17 připojen ke stehenní kosti 16. Kulovou hlavici může být obvyklá hlavice zhotovená z oceli nebo jiných slitin běžně používaných slitin. Poloměr hlavice přesně odpovídá poloměru vnitřnímu poloměru protézy jamky kyčelního kloubu 12, která je připevněna cementem 13 přímo k pánevní kosti 11. Jinou možností je, že na pánevní kost 11 je nacementována kovová kyčelní vložka, a protéza jamky kyčelního kloubu 12, umístěná v kyčelní vložce je spojena s kovovou kyčelní vložkou způsobem, který je znám odborníkům v této oblasti.

Konkrétní tvary protéz tohoto typu se mohou značně lišit. Je známo mnoho konstrukcí protéz kyčelního kloubu a jsou známy i jiné protézy, jako protézy kolenního kloubu, protézy užívané pro kloubů v oblasti kotníku, zápěstí a prstních kloubů. Všechny tyto protézy mohou být zlepšeny tím způsobem, že alespoň jeden ze zatěžovaných povrchů bude zhotoven z vysokomolekulárního

polyethylenu podle tohoto vynálezu. Tyto zatěžovací povrchy mohou být povrchy vrstev, vložek nebo celých pomůcek, jak je znázorněno na obr. 1. Ve všech případech je výhodné, aby tento zatěžovaný povrch byl ve styku s kovovou nebo keramickou součástí protézy, takže tyto dva materiály mohou po sobě snadno klouzat. Jak je známo, může být povrch, na kterém nastává toto vzájemné klouzání, narušován a postupně opotřeben. Toto opotřebení může být podstatným způsobem sníženo, je-li používán materiál podle tohoto vynálezu.

Na obr. 2 je protéza jamky kyčelního kloubu 12 znázorněna jako dutá součást půlkulovitého tvaru, jejíž celkový tvar je lépe zřejmý z jejího průřezu, znázorněného na obr. 3. Jak již bylo uvedeno, není nutné, aby vnější povrch 20 protézy jamky kyčelního kloubu byl kruhovitý nebo polokulovitý, a je možné aby byl hranatého tvaru, nebo jakéhokoliv jiného tvaru, který může přímo doléhat na pánevní kost, nebo na kovovou vložku, která doléhá na pánevní kost. Poloměr protézy jamky kyčelního kloubu, znázorněný vztahovou značkou 21 na obr. 3, činí s výhodou 20 až 35 mm. Tloušťka protézy jamky kyčelního kloubu, měřená od povrchu její polokulovité dutiny ke vnějšímu povrchu 20, je s výhodou asi 8 mm. Vnější poloměr je s výhodou 20 až 35 mm.

V některých případech může být kulová hlavice vyrobena z UHMWPE podle tohoto vynálezu a protéza jamky kyčelního kloubu z kovu, s výhodou jsou však protéza jamky kyčelního kloubu nebo vložka, na kterou je tato protéza připevněna, zhotovovány z UHMWPE, a na ně doléhající kulová hlavice z kovu. V praxi používané způsoby připevnění částí protézy ke kostem se případ od případu značně liší.

Protézou pro použití v lékařství podle tohoto vynálezu se rozumí celá protéza pro použití v lékařství nebo její část, t.j. jedna z jejích částí, určitá její vrstva nebo podložka. Součástí této protézy pro použití v lékařství jsou například náhrady částí kloubů a kostí, například náhrady částí kyčle, kolena, ramena, kotníku nebo prstu. Protézou může být výrobek tvaru kloboučku nebo misky, který má povrch schopný odolávat zátěži. Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž jiné části známé odborníkům v příslušné oblasti. Může se jednat rovněž o protézy

vyrobené z jiného materiálu než UHMWPE, které však obsahují povrchy vystavené zátěži, jejichž materiál je předmětem tohoto vynálezu.

Protézy podle tohoto vynálezu mají výhodné vlastnosti při styku se součástmi obsahujícími kovy, například slitiny kobaltu a chrómu, nerezovou ocel, titanové slitiny nebo slitiny niklu a kobaltu. Tak například náhrada kyčelního kloubu sestává z části ve formě kalíšku o vnitřním průměru 25 mm, která je v bezprostředním styku s kovovou koulí o průměru 25 mm. Povrch zmíněného kalíšku, který je vystaven zátěži, je vyroben z UHMWPE podle tohoto vynálezu, a jeho tloušťka je s výhodou alespoň 1 mm, výhodněji alespoň 2 mm, ještě výhodněji alespoň 6 mm a nejvýhodněji alespoň 8 mm.

Tyto protézy mohou mít jakýkoliv standardní tvar nebo podobu, nebo speciální tvar podle individuální zakázky, je však podmínkou, aby alespoň jeden jejich povrch vystavený zátěži byl zhotoven z UHMWPE podle tohoto vynálezu.

Protézy podle tohoto vynálezu jsou netoxické. Nedochází k jejich narušení působením součástí lidského těla, například působením krve nebo tělních tekutin. Je možno je sterilizovat standardními postupy, včetně sterilizace teplem a ethylénoxidem.

UHMWPE je lineární nerozvětvený polyethylén o molekulové hmotnosti vyšší než 500 000, s výhodou o molekulové hmotnosti vyšší než 1 000 000, výhodněji o molekulové hmotnosti vyšší než 2 000 000. Často je jeho molekulová hmotnost vyšší než 8 000 000. Počáteční průměrnou molekulovou hmotností je míněna molekulová hmotnost UHMWPE používaného jako výchozí materiál, před jeho ozářením.

Běžný UHMWPE je získáván standardním způsobem, za použití Ziegler-Nattových katalyzátorů. Polymerní řetězce rostoucí z povrchu katalyzátoru krystalizují tím způsobem, že vzájemným spojením jejich částí vznikají krystaly tvořené záhyby řetězců. Příklady UHMWPE dodávaných ve formě prášků, jsou polyethylén Hifax Grade 1900 (vyráběný firmou Montell, Wilmington, Delaware), o molekulové hmotnosti asi 2 000 000 g/mol, neobsahující stearát vápenatý; GUR 4150, známý rovněž jako GUR 415 (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Houston, TX),

o molekulové hmotnosti asi 4 000 000 až 5 000 000 g/mol, který obsahuje 500 ppm stearátu vápenatého; GUR 4050, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Houston, TX), o molekulové hmotnosti asi 4 000 000 až 5 000 000 g/mol, a neobsahuje stearát vápenatý; GUR 4120, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Houston, TX), o molekulové hmotnosti asi 2 000 000 g/mol, který obsahuje 500 ppm stearátu vápenatého; GUR 4020, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Houston, TX), o molekulové hmotnosti asi 2 000 000 g/mol, a neobsahující stearát vápenatý; GUR 1050, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Německo), o molekulové hmotnosti asi 4 000 000 až 5 000 000 g/mol, který obsahuje 500 ppm stearátu vápenatého; a GUR 1120, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Německo), o molekulové hmotnosti asi 2 000 000, který obsahuje 500 ppm stearátu vápenatého. UHMWPE preferovanými pro použití v lékařství jsou GUR 4150 a GUR 1020. Pryskyřici se rozumí prášek.

UHMWPE může být zpracováván různými způsoby, například pístovým vytlačováním, lisováním nebo přímým lisováním. Při pístovém vytlačování se prášek UHMWPE protlačuje vyhřívaným prostorem, čímž se přemění na výlisky ve tvaru tyčí (výrobky tohoto typu možno obdržet např. od Westlake Plastics, Lenni, PA). Při lisování je prášek UHMWPE vytlačován působením vysokého tlaku do formy (výrobky tohoto typu možno obdržet např. od Poly-Hi Solidur, Fort Wayne, IN, nebo od Perplas, Stanmore, U.K.). Tvar formy může být například tlustý list nebo deska). Přímé lisování se používá hlavně pro výrobu síťovitých výrobků, například součástí protéz kyčelního kloubu nebo tibiálních implantátů do kolenního kloubu (možno obdržet například od firmy Zimmer, Inc., Warsaw, IN).

Při tomto způsobu zpracování je prášek UHMWPE slisováván přímo do konečného tvaru. "Hokejové kotouče", nebo kotouče se obecně získávají řezáním z tyče vyrobené z tyče získané pístovým vytlačováním nebo z desky získané lisováním.

Radiačně modifikovaným UHMWPE se míní UHMWPE, který byl podroben působení záření, například γ -záření nebo elektronového záření za účelem vzájemného spojení řetězců tohoto polymeru.

Koncentrace volných radikálů, která je tak nízká, že jejich

přítomnost nelze prakticky zjistit, je taková koncentrace volných radikálů, že ji není možno zjistit pomocí elektronové paramagnetické rezonance způsobem popsáným v publikaci Jahan a j., J. Biomedical Material Research 25, 1005 (1991). Volnými radikály jsou například trans-vinylénové radikály. UHMWPE, který byl ozářen při teplotě pod jeho bodem tání ionizujícím zářením, obsahuje příčné vazby, jakož i zamrzlé radikály s dlouhou dobou životnosti. Tyto volné radikály reagují v průběhu delších časových období s kyslíkem a způsobují zkrěhnutí UHMWPE v důsledku oxidativní degradace. Výhodou UHMWPE a protéz pro použití v lékařství podle tohoto vynálezu je skutečnost, že je používán radiačně modifikovaný UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Volné radikály mohou být odstraněny jakýmkoliv vhodným způsobem, například zahříváním UHMWPE nad jeho bod tání tak, aby došlo k roztavení v podstatě veškeré krystalické fáze. Po roztavení krystalické fáze jsou volné radikály schopny rekombinovat a tím dojde k jejich eliminaci.

UHMWPE, používaný při postupech podle tohoto vynálezu je zesítený. Výhodou zesítené struktury je snížená tvorba částecek opotřebením materiálu protézy.

Výhodné je, aby UHMWPE nebyl v podstatě oxidován. Vzorkem zesíteného materiálu, který je považován za podstatě neoxidovaný vzorek se rozumí takový vzorek materiálu, v jehož infračervených spektrech je poměr ploch karbonylového píku při 1740 cm^{-1} přibližně stejný, jako tento poměr pro tentýž vzorek před zesítením.

Výhodné je, aby UHMWPE byl v podstatě odolný proti oxidaci. Za materiál, který je v podstatě odolný proti oxidaci, je považován takový materiál, který zůstává v podstatě nezoxidován po dobu alespoň 10 let. S výhodou je tato doba alespoň 20 let, výhodněji 30 let a nejvýhodněji se jedná o takový materiál, který zůstává v podstatě nezoxidován po celou dobu života pacienta.

V některých provedeních má UHMWPE tři tavné píky. Prvý tavný pík leží s výhodou v rozmezí 105 až $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodněji v rozmezí 110 až $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nejvýhodněji při $118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Druhý tavný pík leží

s výhodou v rozmezí 125 až 140 °C, výhodněji v rozmezí 130 až 140 °C, ještě výhodněji při 135 °C a nejvýhodněji při 137 °C. Třetí tavný pík leží s výhodou v rozmezí 140 až 150 °C, výhodněji v rozmezí 140 až 145 °C, a nejvýhodněji při 144 °C. V některých provedeních má UHMWPE dva tavné píky. Prvý tavný pík leží s výhodou v rozmezí 105 až 120 °C, výhodněji v rozmezí 110 až 120 °C a nejvýhodněji při 118 °C. Druhý tavný pík leží s výhodou v rozmezí 125 až 140 °C, výhodněji v rozmezí 130 až 140 °C, ještě výhodněji při 135 °C a nejvýhodněji při 137 °C. V některých provedeních má UHMWPE jeden tavný pík. Tento tavný pík leží s výhodou v rozmezí 125 až 140 °C, výhodněji v rozmezí 130 až 140 °C, ještě výhodněji při 135 °C a nejvýhodněji při 137 °C. Počet tavných píků se stanoví diferenciální snímací kalorimetrií (differential scanning calorimetry - DSC) při rychlosti zahřívání 10 °C/min.

Polymerní struktura UHMWPE, používaného v protézách podle tohoto vynálezu, způsobuje snížení množství částecek tohoto materiálu vznikajících jeho opotřebením. V důsledku snížení počtu částecek, které jsou z protézy odplavovány do tkání těla, se prodlužuje životnost protézy. S výhodou může protéza setrvat v těle po implantaci po dobu 10 let, výhodněji po dobu 20 let a nejvýhodněji po celou dobu života pacienta.

Tento vynález se rovněž týká jiných průmyslových výrobků, vyráběných z radiačně modifikovaného UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. S výhodou je pro tento účel používán zesítený UHMWPE. S výhodou je používán UHMWPE, který je v podstatě odolný proti oxidaci. V některých případech má tento UHMWPE tři tavné píky. V některých případech má tento UHMWPE dva tavné píky. V některých případech má tento UHMWPE jeden tavný pík. S výhodou má tento UHMWPE dva tavné píky. Tyto výrobky mohou být tvarované i netvarované, včetně výrobků vyráběných obráběním, jako jsou klobčky, ozubená kola, matice, kola sběračů, šrouby, svorníky, kabely, trubky a podobně, a tyče, folie, válce, desky a vlákna. Tvarované předměty mohou být vyráběny například obráběním. Prvotní výrobkem může být například tyčovina, ze které je možno obráběním vyrábět tvarované výrobky. Tyto výrobky jsou zvláště



vhodné pro použití tam, kde dochází ke značnému namáhání, například jako výrobky odolné proti opotřebení, výrobky, jejichž povrch snáší vysoké mechanické zatížení, například v důsledku toho, že se jedná o pohyblivé součásti a jako náhrada výrobků obvykle vyráběných z kovu. Tenké folie nebo listy z UHMWPE podle tohoto vynálezu mohou být rovněž například lepením připevněny k povrchům jiných materiálů, a tak může být získán povrch odolný vysoké zátěži a opotřebení.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž radiačně modifikovaný UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Tento UHMWPE je zesítěný. S výhodou je tento UHMWPE v podstatě neoxidovaný a v podstatě odolný proti oxidaci. V některých provedeních má tento UHMWPE tři tavné píky. V některých provedeních má tento UHMWPE dva tavné píky. V některých provedeních má tento UHMWPE jeden tavný pík. S výhodou má tento UHMWPE dva tavné píky. V závislosti na postupu, kterým je UHMWPE podle tohoto vynálezu vyráběn, se mohou v tomto materiálu vyskytovat urité nečistoty, včetně například stearátu vápenatého, separační činidla na formy, nastavovací plniva, antioxidanty a/nebo jiná obvyklá aditiva používaná pro polyethylen.

Předmětem tohoto vynálezu je dále způsob výroby zesítěného UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Tento UHMWPE je především určen pro použití jako materiál vysoce namáhaných výrobků, které mají mít velkou odolnost proti opotřebení. Vychází se z běžného UHMWPE. Tento UHMWPE může být například ve formě tyčí, formovaných tyčí, kotoučů, povlaku nebo tvarovaného výrobku, který má například tvar kalíšku nebo misky a je určen pro použití jako součást protézy pro použití v lékařství. Běžným UHMWPE se rozumí běžný (lineární) polyethylen o vysoké hustotě a o molekulové hmotnosti vyšší než 500 000. S výhodou je molekulová hmotnost výchozího UHMWPE vyšší než 2 000 000. Počáteční molekulovou hmotností se rozumí průměrná molekulová hmotnost výchozího UHMWPE před ozařením. Účelem ozařování UHMWPE je zesílení jeho polymerních řetězců. Ozařování může být prováděno v inertní atmosféře nebo inertní atmosféra nemusí být používána. S výhodou se ozařování



provádí bez přítomnosti inertní atmosféry, například na vzduchu. Ozářený UHMWPE se zahřívá nad jeho bod tání, aby se tím dosáhlo, že koncentrace v něm obsažených volných radikálů klesne pod hranici zjistitelnosti. Potom se UHMWPE ochlazuje na teplotu místnosti. S výhodou se toto ochlazování provádí rychlostí vyšší než $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ochlazený UHMWPE může být případně zpracováván obráběním. Nenastala-li například během ozařování žádná oxidace UHMWPE, může být v případě potřeby obráběn jakoukoliv metodou, známou odborníkům v příslušné oblasti. Ochlazený a případně i obrobený UHMWPE může být sterilizován jakýmkoliv způsobem známým odborníkům v dané oblasti.

Preferovaným provedením tohoto způsobu je tzv. metoda CIR-SM, t.j. ozařování za studena a následující tavení (cold irradiation and subsequent melting). Při tomto provedení je používán UHMWPE při teplotě místnosti nebo při teplotě nižší než teplota místnosti. S výhodou je tato teplota $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. UHMWPE je možno ozařovat například γ -zářením nebo elektronovým zářením. Obecně platí, že γ -záření proniká hlouběji, je však nutné, aby působilo déle, což způsobuje oxidaci ve větší hloubce. Elektronové záření obecně neproniká tak hluboko pod povrch, ozařování však není třeba provádět tak dlouho a možnost rozsáhlejší oxidace je omezena. Ozařování se provádí takovým způsobem, aby docházelo ke vzájemnému spojování řetězců. Volbou dávky záření je možno řídit stupeň zesítení a krystalinitu konečného produktu, kterým je modifikovaný UHMWPE. S výhodou je celková absorbovaná dávka $0,5$ až 1000 Mrad , výhodněji 1 až 100 Mrad , ještě výhodněji 4 až 30 Mrad , velmi výhodně 20 Mrad a nejvýhodněji 15 Mrad . S výhodou je intenzita dávky omezena tak, aby zahříváním materiálu nedocházelo k roztavení ozařovaného materiálu. Je-li používáno γ -záření, je preferovaná intenzita dávky $0,05$ až $0,2\text{ Mrad}/\text{min}$. Při použití elektronového záření je intenzita dávky s výhodou $0,05$ až $3\text{ }000\text{ Mrad}/\text{min}$, výhodněji $0,05$ až $5\text{ Mrad}/\text{min}$ a nejvýhodněji $0,05$ až $0,2\text{ Mrad}/\text{min}$. Intenzita ozařování je u elektronového záření stanovována z těchto parametrů: (i) výkon urychlovače v kW, (ii) rychlost dopravníku, (iii) vzdálenost mezi povrchem ozařovaného materiálu a výstupem elektronového paprsku z akceleratoru, (iv)



šířka elektronového paprsku. Intenzita ozařování je v zařízení na ozařování elektronovými paprsky často udávána v Mrad na jeden průchod ozařovaného předmětu pod kmitajícím elektronovým paprskem Mrad/pass. Mezi údaji intenzity dávky v Mrad/min. a v Mrad/pass je tento vztah:

$$D_{\text{Mrad/min.}} = D_{\text{Mrad/pass}} \times v_c / l,$$

kde $D_{\text{Mrad/min.}}$ je intenzita dávky v Mrad/min., $D_{\text{Mrad/pass}}$ je intenzita dávky v Mrad/pass, v_c je rychlost dopravníku a l je délka předmětu, který je unášen přes oblast, na kterou dopadá kmitající elektronový paprsek. Je-li používáno elektronové záření, může být změnou energie elektronů měněna hloubka, do které elektronové paprsky pronikají. S výhodou je energie elektronových paprsků 0,5 až 12 MeV, výhodněji 5 až 12 MeV. Tato variabilita je zvláště vhodná, jsou-li ozařovány předměty o různé tloušťce nebo hloubce, například jamka kyčelního kloubu, která je součástí protézy pro použití v lékařství.

Ozařovaný UHMWPE se zahřívá nad jeho bod tání tak, aby v něm prakticky nebylo možno zjistit přítomnost volných radikálů. Tímto zahřátím se stávají molekuly polymeru dostatečně pohyblivými, aby byla eliminována jejich fixace, daná krystalickou strukturou polymeru, čímž je umožněno, aby v podstatě všechny volné radikály zrekombovaly. S výhodou je UHMWPE zahříván na teplotu v rozmezí 137 až 300 °C, výhodněji na teplotu 140 až 300 °C, ještě výhodněji na teplotu 140 až 190 °C, ještě výhodněji na teplotu 145 až 300 °C, ještě výhodněji na teplotu 145 až 190 °C, ještě výhodněji na teplotu 146 až 190 °C a nejvýhodněji na teplotu 150 °C. S výhodou je materiál udržován zahřátý po dobu v rozmezí 0,5 min. až 24 hodin, výhodněji po dobu od 1 hodiny do 3 hodin a nejvýhodněji po dobu 2 hodin. Zahřívání může být prováděno například na vzduchu, v inertním plynu, například v dusíku argonu nebo v heliu, v reaktivní atmosféře, např. v acetylénu, nebo ve vakuu. Je-li zahřívání prováděno po delší dobu, je

výhodné použít inertní atmosféru, nebo je provádět ve vakuu.

Jiným preferovaným provedením tohoto způsobu je tzv. metoda WIR-SM, t.j. ozařování za tepla a následující tavení (warm irradiation and subsequent melting). Při tomto provedení je používán UHMWPE přehříván na teplotu nižší, než je jeho bod tání. Přehřívání může být prováděno v inertním nebo neinertním prostředí. S výhodou je toto přehřívání prováděno na vzduchu. UHMWPE je s výhodou přehříván na teplotu 20 až 135 °C, výhodněji na teplotu vyšší než 20 °C až 135 °C a nejvýhodněji na teplotu 50 °C. Ostatní podmínky modifikace jsou stejné jako u metody CIR-SM, s výjimkou intenzity dávky, která je v případě užití elektronového záření s výhodou 0,05 až 10 Mrad/min., výhodněji 4 až 5 Mrad/min. a v případě, že je používáno γ -záření, s výhodou 0,05 až 0,2 Mrad/min a výhodněji 0,2 Mrad/min.

Jiným preferovaným provedením tohoto způsobu je tzv. metoda WIR-AM, t.j. ozařování za tepla a adiabatické tavení (warm irradiation and adiabatic melting). Při této metodě se UHMWPE přehřívá na teplotu pod jeho bodem tání. Přehřívání může být prováděno v inertním nebo neinertním prostředí. S výhodou je toto přehřívání prováděno na vzduchu. Přehřívání je možno provádět například v sušárně, s výhodou se přehřívání provádí na teplotu v rozmezí od 100 °C do teploty ležící pod bodem tání UHMWPE. S výhodou se UHMWPE přehřívá na teplotu v rozmezí 100 °C až 135 °C, výhodněji na teplotu asi 130 °C a nejvýhodněji na teplotu asi 120 °C. S výhodou je UHMWPE umístěn v izolačním materiálu, který snižuje únik tepla během provádění procesu. Tímto teplem se rozumí teplo dodané při přehřívání před ozařováním a teplo, které vzniká při ozařování. Izolačním materiálem se rozumí jakýkoliv typ materiálu, který má izolační vlastnosti, například izolační materiál na bázi skelných vláken.

Přehřátý UHMWPE se potom tak intenzivně ozařuje na tak vysokou dávku, aby došlo k roztavení prakticky všech krystalů v něm obsažených, a tím aby byla možná eliminace prakticky všech volných radikálů, jejichž přítomnost v materiálu může být zjištěna, a které jsou vytvářeny ozařováním. S výhodou je používáno elektronové záření, které způsobuje tzv. adiabatické

zahřívání. Adiabatickým zahříváním se rozumí proces, při kterém nedochází k žádné ztrátě tepla do okolí při ozařování. Překročí-li teplota bod tání materiálu, dochází v důsledku adiabatického zahřívání k adiabatickému tavení. Adiabatickým tavením se rozumí úplné nebo částečné roztavení. Minimální celková dávka se stanoví jako množství tepla, které je nutné k tomu, aby se polymer zahřál z jeho počáteční teploty (například z teploty, na kterou byl předeheřán a jejíž výše byla uvedena dříve) na teplotu, kdy dochází k jeho tání, teplo nutné k roztavení všech krystalů a teplo nutné k zahřátí polymeru na stanovenou teplotu ležící nad jeho bodem tání. Dále uvedená rovnice popisuje stanovení celkové dávky:

$$\text{celková dávka} = c_{ps}(T_m - T_i) + H_m + c_{pm}(T_f - T_m)$$

kde c_{ps} ($= 2 \text{ J/g/ } ^\circ\text{C}$) a c_{pm} ($= 3 \text{ J/g/ } ^\circ\text{C}$) jsou tepelné kapacity UHMWPE v pevném stavu a v tavenině, H_m ($= 146 \text{ J/g}$) je teplo tání neozářeného polymeru Hoechst Celanese GUR 415 ve formě tyčí, T_i je počáteční teplota a T_f je konečná teplota. Konečná teplota by měla být nad bodem tání UHMWPE.

S výhodou je konečná teplota UHMWPE 140 °C až 200 °C, výhodněji 145 až 190 °C, ještě výhodněji 146 až 190 °C a nejvýhodněji 150 °C. Při teplotách nad 160 °C se začínají v polymeru vytvářet bubliny a praskliny. Intenzita ozařování je při použití elektronového záření s výhodou 2 až 3000 Mrad/min., výhodněji 2 až 30 Mrad/min., ještě výhodněji 7 až 25 Mrad/min., ještě výhodněji 20 Mrad/min. a nejvýhodněji 7 Mrad/min. Celková absorbovaná dávka záření je s výhodou 1 až 100 Mrad. Při požití shora uvedené rovnice je absorbovaná dávka pro počáteční teplotu 130 °C a konečnou teplotu 150 °C rovna 22 Mrad.

Při tomto provedení dochází k zahřívání dřive popsáným adiabatickým zahříváním.

V některých provedeních nastává úplné roztavení UHMWPE v důsledku adiabatického zahřívání. V jiných provedeních je roztavení UHMWPE v důsledku adiabatického zahřívání pouze



částečné. S výhodou se vedle adiabatického zahřívání dodává teplo ještě z dodatečného zdroje v takovém množství, aby konečná teplota UHMWPE byla nad teplotou tání UHMWPE a tím bylo dosaženo úplného roztavení UHMWPE. S výhodou je tato teplota dosažena při použití dodatečného zdroje 140 až 200 °C, výhodněji 145 až 190 °C, ještě výhodněji 146 až 190 °C a nejvýhodněji 150 °C.

Další preferované provedení tohoto způsobu je tzv. metoda CIR-AM, t.j. ozařování za studena a následující adiabatické zahřívání (cold irradiation and adiabatic heating). Při tomto provedení se používáný UHMWPE, jehož původní teplota je pokojová teplota nebo teplota nižší než pokojová teplota, taví shora popsáním způsobem adiabatickým zahříváním bez dodatečného zahřívání nebo s dodatečným zahříváním.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž výrobek získaný shora uvedeným postupy.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob výroby protézy pro použití v lékařství z UHMWPE, ve které prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů a která se vyznačuje sníženým vznikem částecek během jejího opotřebení. Používá se radiačně modifikovaný UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Z tohoto UHMWPE se vyrobí protéza pro použití v lékařství, která se vyznačuje sníženým vznikem částecek během jejího opotřebení a jejíž zatěžovaný povrch je zhotoven z UHMWPE. Výroba této protézy se provádí standardním způsobem, známým odborníkům v dané oblasti, například obráběním.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob léčby pacienta, jehož zdravotní stav vyžaduje protézu. Použije se tvarovaná protéza, zhotovená z radiačně modifikovaného UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Tato protéza se aplikuje pacientovi, jehož zdravotní stav vyžaduje tento léčebný postup. Tato protéza se vyznačuje sníženým vznikem částecek během jejího opotřebení. V preferovaném provedení této protézy je její zatěžovaný povrch zhotoven z polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.

Podle ještě dalšího provedení tohoto vynálezu se vyrábí protéza pro použití v lékařství z polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti (UHMWPE), který obsahuje méně než 50 %

19.10.98

krystalické fáze, dále obsahuje krystaly o tloušťce lamel nižší než 29 nm, a jehož modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa, aby se snížila tvorba drobných částecek,, vznikajících během opotřebení této protézy.

UHMWPE používaný při tomto provedení obsahuje méně než 50 % krystalické fáze, s výhodou méně než 40 % krystalické fáze. Obsahem krystalické fáze se rozumí poměrná část polymeru, který je krystalický. Obsah krystalické fáze se vypočte ze známé hmotnosti vzorku (hmotnost w , udaná v g), z tepla absorbovaného vzorkem při jeho tavení (E v J) a z tepla tání polyethylenu ve 100 % krystalickém stavu ($\Delta H^0 = 290 \text{ J/g}$) za použití tohoto vztahu:

$$\text{obsah krystalické fáze v \%} = \frac{E}{w \cdot \Delta H^0}$$

Krystalická fáze UHMWPE používaného při tomto provedení obsahuje lamely o tloušťce nižší než 29 nm, s výhodou o tloušťce nižší než 20 nm, nejvýhodněji o tloušťce nižší než 10 nm. Tloušťkou lamel se rozumí tloušťka lamel tvořících krystaly, vypočtená podle tohoto vztahu:

$$l = \frac{2 \cdot \sigma \cdot T_m^0}{\Delta H^0 \cdot (T_m^0 - T_m)}$$

kde σ je volná povrchová energie polyethylenu ($9,28 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^2$), ΔH^0 je vypočtené teplo tání polyethylenu ve 100 % krystalickém stavu (290 J/g), ρ je hustota krystalických oblastí ($1,005 \text{ g/cm}^3$), T_m^0 je bod tání dokonalého krystalu polyethylenu ($418,15 \text{ K}$) a T_m je experimentálně zjištěný bod tání vzorku.

Modul pružnosti v tahu UHMWPE podle tohoto vynálezu je nižší než 940 MPa, s výhodou nižší než 600 MPa, výhodněji nižší než 400 MPa a nejvýhodněji nižší než 200 MPa. Modulem pružnosti v tahu se rozumí poměr napětí k protažení při protažení nižším

než 0,5 %, měřený metodou podle ASTM 638 M III.

S výhodou je obsah krystalické fáze UHMWPE podle tohoto vynálezu přibližně 40 %, tloušťka lamel krystalů přibližně 10 nm a modul pružnosti v tahu přibližně 200 MPa.

UHMWPE podle tohoto vynálezu neobsahuje zamrzlé volné radikály, například trans-vinylénové radikály. S výhodou je tvrdost UHMWPE podle tohoto vynálezu nižší než tvrdost odpovídající hodnotě 65 ve stupnici Shore D, s výhodou je tato tvrdost nižší než odpovídá hodnotě 55 ve stupnici Shore D, nejvýhodněji je tato tvrdost nižší, než odpovídá hodnotě 50 ve stupnici Shore D. Tvrdostí se rozumí vrypová tvrdost měřená ve stupnici Shore D pomocí tvrdoměru popsaného v normě ASTM D2240. S výhodou je UHMWPE podle tohoto vynálezu v podstatě neoxidovaný. Polymerní struktura je do značné míry zesíťená, takže podstatná část polymeru se nerozpouští v dekalinu. Podstatnou částí se rozumí alespoň 50 hmot.% sušiny polymeru. Nerozpustností v dekalinu se rozumí nerozpustnost v dekalinu při 150 °C a době rozpouštění 24 hod. S výhodou má UHMWPE podle tohoto vynálezu vysoký stupeň zapletení řetězců, což způsobuje tvorbu nedokonalých krystalů a snižuje stupeň krystalinity. Stupněm zapletení řetězců se rozumí množství bodů, ve kterých dochází k zapletení řetězců na jednotku objemu. Vyšší stupeň zapletení řetězců se projevuje neschopností vzorku polymeru krystalizovat do stejné míry jako běžný UHMWPE, což se projevuje snížením stupně krystalinity.

Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž jiné výrobky zhotovené z UHMWPE podle tohoto vynálezu, jehož stupeň krystalinity je nižší než 50 %, jehož tloušťka lamel je nižší než 29 nm a jehož modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa. Takovými výrobky jsou tvarované výrobky a netvarované výrobky, například výrobky získané obráběním, jako jsou kloboučky, ozubená kola, matice, kola sběračů, šrouby, svorníky, kabely, trubky, tyče, folie, válce, desky a vlákna a podobně a materiál v podobě tyčí, válců, folií, desek a vláken. Tvarované výrobky mohou být vyráběny například obráběním. Tyto výrobky jsou zvláště vhodné pro ta použití na povrchy vystavené zátěži, je rovněž možno z těchto materiálů vyrábět výrobky, které se obvykle vyrábějí z kovu.

Tenké folie nebo listy z UHMWPE, který byl radiačně modifikován, mohou být rovněž připevňovány na podkladové materiály a mohou být takto používány jako průhledné povrchy snášející vysoké zatížení a odolné proti opotřebení.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž UHMWPE s unikátní polymerní strukturou s obsahem krystalické fáze nižší než 50 %, s tloušťkou lamel krystalů nižší než 29 nm, a modulem pružnosti v tahu nižším než 940 MPa. V závislosti na způsobu přípravy tohoto UHMWPE mohou být v tomto materiálu přítomny některé nečistoty včetně stearátu vápenatého, separačních činidel na formy, nastavovacích plniv, antioxidantů a/nebo jiných obvyklých aditiv, používaných pro polyethylenové polymery. V některých provedeních má tento UHMWPE vysokou propustnost pro viditelné světlo, s výhodou je množství světla o vlnové délce 517 nm procházející přes vzorek o tloušťce 1 mm vyšší než 10 %, výhodněji je toto množství vyšší než 30 % a nejvýhodněji je toto množství vyšší než 40 %. Tento UHMWPE je zvláště vhodný pro ta použití, kdy slouží jako transparentní materiál odolný proti opotřebení, připevněný ve formě tenkých folií nebo vrstev na různé podložky.

Předmětem jiného provedení tohoto vynálezu je způsob výroby zesíťovaného UHMWPE. Tento způsob je nazýván ozařování taveniny (melt irradiation - MIR). Vychází se z běžného UHMWPE. S výhodou je tento materiál obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík. UHMWPE se zahřeje na teplotu nad jeho bodem tání tak, aby se všechny krystaly roztavily. Zahřátý UHMWPE se ozáří a ozářený UHMWPE se ochladí na 25 °C.

UHMWPE podle tohoto provedení má polymerní strukturu se stupněm krystalinity nižším než 50 %, s tloušťkou lamel krystalů nižší než 29 nm a s modulem pružnosti v tahu nižším než 940 MPa. Vychází se z UHMWPE běžného typu, t.j. z tohoto materiálu například ve formě tyče, povlaku nebo průmyslového výrobku. Slovním spojením UHMWPE běžného typu se míní běžný (lineární) polyethylen o vysoké hustotě a o molekulové hmotnosti vyšší než 500 000. S výhodou je molekulová hmotnost výchozího UHMWPE vyšší než 2 000 000. Počáteční molekulovou hmotností se rozumí průměrná molekulová hmotnost výchozího UHMWPE před

ozářením. S výhodou je tento materiál obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík, například dusíkem, argonem nebo heliem. V některých případech nemusí být inertní atmosféry použito. UHMWPE se zahřeje na teplotu nad jeho bodem tání tak, aby se všechny krystaly roztavily. S výhodou s jedná o teplotu v rozmezí 145 až 230 °C, výhodněji 175 až 200 °C. S výhodou se zahřívání provádí tak, aby polymer byl udržován na preferované teplotě po dobu 5 minut až 3 hodiny, výhodněji po dobu 30 minut až 2 hodiny. UHMWPE se poté ozařuje γ -zářením, které proniká do značné hloubky, avšak je třeba je provádět delší dobu, což má za následek možné oxidace. Obecně proniká elektronové záření do daleko menší hloubky, k ozařování je však třeba kratší doba a proto je možnost oxidace omezená. Dávka záření může být měněna a tím je možno řídit stupeň zesíťení a krystalinity modifikovaného UHMWPE. S výhodou je užívána dávka vyšší než 1 Mrad, výhodněji dávka vyšší než 20 Mrad. Je-li používáno elektronové záření, je možno změnou energie elektronů dosáhnout změnu hloubky, do které elektrony pronikají, a tím řídit stupeň zesíťení a krystalinity modifikovaného UHMWPE. S výhodou je energie elektronového záření 0,5 až 12 MeV, výhodněji 1 až 10 MeV, nejvýhodněji 10 MeV. Tato variabilita je zvláště výhodná, je-li ozařovaným objektem výrobek o proměnlivé tloušťce, jak tomu je například u jamky kyčelního kloubu, která je součástí protézy. Ozářený UHMWPE se potom ochladí na asi 25 °C. Rychlost chlazení je s výhodou vyšší nebo rovna 0,5 °C/min, výhodněji vyšší nebo rovna 20 °C/min. V některých provedeních může být ochlazený UHMWPE obráběn. V preferovaných provedeních nelze v modifikovaném UHMWPE prakticky zjistit přítomnost volných radikálů. Některá preferovaná provedení tohoto způsobu jsou popsána v příkladech 1, 3 a 6. Příklady 2, 4 a 5 a obrázky 4 až 7 ilustrují určité vlastnosti UHMWPE ozařovaného v ve formě taveniny, připraveného těmito preferovanými provedeními, ve srovnání s vlastnostmi běžného UHMWPE.

Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž produkty připravené shora popsanou metodou.

Jedním z provedení modifikace metodou MIR je připravován

UHMWPE s vysokým stupněm zapletení a zesílení řetězců. Vychází se z běžného UHMWPE. Tento materiál se s výhodou umístí tak, aby byl obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík. UHMWPE se zahřívá nad bod tání po dobu postačující k tomu, aby v tomto materiálu mohlo dojít ke vzniku zapletených řetězců. Ozařováním zahřátého UHMWPE se dosáhne toho, že řetězce jsou v tomto zapleteném stavu fixovány. Následovně se materiál ochladí na asi 25 °C. Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž produkty připravené shora popsanou metodou.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž výroba protézy z UHMWPE, která se vyznačuje sníženým vznikem jemných částic v důsledku jejího opotřebení při užívání. Vychází se z UHMWPE, který obsahuje méně než 50 % krystalické fáze, dále obsahuje krystaly o tloušťce lamel nižší než 29 nm, a jehož modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa. Z tohoto materiálu se obvyklým způsobem vyrobí protéza, ve které UHMWPE tvoří její vysoce zatěžované povrchy. Výroba této protézy může být prováděna způsobem, který je znám odborníkům v dané oblasti, například obráběním. Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob léčby pacienta, jehož zdravotní stav vyžaduje použití protézy. Použije se tvarovaná protéza zhotovená z radiačně modifikovaného UHMWPE, který obsahuje méně než 50 % krystalické fáze, dále obsahuje krystaly o tloušťce lamel nižší než 29 nm, a jehož modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa. Tato protéza se aplikuje pacientovi, jehož zdravotní stav vyžaduje tento léčebný postup. Tato protéza se vyznačuje sníženým vznikem částic během jejího opotřebení. V preferovaném provedení této protézy je její zatěžovaný povrch zhotoven z polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.

Výrobky a postupy podle tohoto vynálezu se rovněž týkají jiných polymerních materiálů, jako jsou polyethylen o vysoké hustotě, polyethylen o nízké hustotě, lineární polyethylen o nízké hustotě a polypropylén.

Dále uvedené neomezující příklady slouží k ilustraci tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Způsob přípravy UHMWPE ozařováním taveniny

Tento příklad je ilustrací provedení elektronového ozařování taveniny UHMWPE.

Hranatý předmět (kotouč) velikosti 10 x 12 x 60 mm, připravený z tyčoviny vyrobené pístovým vytlačováním UHMWPE, (materiál Hoechst Celanese GUR, výrobce Westlake Plastics, Lenni, PA), byl umístěn do modifikační komory. Atmosféra v této komoře byla složena z dusíku obsahujícího malé množství ($<0,5$ ppm) kyslíku (dodavatel AIRCO, Murray Hill, NJ). Tlak v komoře byl asi 0,1 MPa. Teplota vzorku a teplota v komoře byly řízeny pomocí systému sestávajícího z topného tělesa, autotransformátoru a termočlánku (manuálně), nebo pomocí termostatu (automaticky). Komora byla vyhřívána tepelným pláštěm o tepelném výkonu 270 W. Intenzita vyhřívání byla nastavena (pomocí autotransformátoru) tak, aby stálá teplota vzorku byla 175 °C. Před zahájením ozařování byl vzorek byl ponechán při stálé teplotě po dobu 30 minut.

Ozařování bylo prováděno pomocí van de Graafova generátoru elektronovým zářením jehož energie byla 2,5 MeV a intenzita dávky 1,67 Mrad/min. Vzorek byl ozářen dávkou 20 Mrad, přičemž elektronový paprsek dopadal na jeho povrch o velikosti 60 x 12 mm. Po ukončení ozařování bylo topné těleso vypnuto a vzorek byl ponechán vychladnout na 25 °C uvnitř komory v inertní atmosféře rychlostí asi 0,5 °C/min. Jako kontrolní vzorky byly připraveny podobné vzorky z UHMWPE, které buď nebyly zahřívány, nebo nebyly ozařovány.

Příklad 2

Srovnání nemodifikované a modifikované (20 Mrad) tyčoviny UHMWPE GUR 415

Tento příklad ilustruje různé vlastnosti nemodifikované a ozařované tyčoviny UHMWPE GUR 415 připravené postupem popsáním v příkladu 1. Byly zkoušeny tyto vzorky: zkoušený vzorek byl vzorek ve formě tyče, který byl roztaven a poté ozařován v roztaveném stavu. Srovnávacím vzorkem byl nemodifikovaná tyčovina (vzorek nebyl zahříván ani ozařován).

A) Diferenciální snímací kalorimetrie

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladu 1 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za bod tání. Tloušťka lamel byla vypočtena za předpokladu lamelární struktury krystalů a ze známého ΔH° tání 100 % krystalického polyethylenu (289 J/g), bodu tání dokonalého krystalu ($419,15 \text{ K}$), hustoty krystalických oblastí ($1,005 \text{ g/cm}^3$) a volné povrchové energie polyethylenu ($9,29 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 a na obr. 4.

Tabulka 1

Výsledky získané diferenciální snímací kalorimetrií (10 °C/min.)

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
krystalinita (%)	50,2	37,8
bod tání (°C)	135,8	125,5
tloušťka lamely	290	137

Uvedené výsledky ukazují, že řetězce vzorku ozařovaného ve formě taveniny jsou více zapleteny a že tento vzorek je méně krystalický než nemodifikovaný vzorek, přičemž důkazem nižší krystalinity je nižší tloušťka lamel a nižší bod tání.

B) Botnavost

Vzorky byly nařezány na krychle o velikosti $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ a ponořeny do dekalínu při 150 °C po dobu 24 hodin. Aby bylo zabráněno degradaci vzorků, byl přidán antioxidant (1 % N-fenyl-2-naftylamin). Zvážením vzorku před započítáním experimentu, po 24 hodinách botování a po vysušení za sníženého tlaku byl vypočten stupeň zbotování a obsah extrahovatelných látek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Botnání v dekalinu při 150 °C po dobu 24 hodin v přítomnosti antioxidantu

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
stupeň zbotnění	rozpuští se	2,5
extrakt (%)	přibližně 100 %	0,0

Výsledky ukazují, že vzorek UHMWPE ozařovaný ve formě taveniny byl vysoce zesítěný a proto se polymerní řetězce nemohly rozpouštět v horkém dekalinu ani při jeho působení po dobu 24 hodin, zatímco neozařený vzorek se v horkém rozpouštědle za tutéž dobu zcela rozpustil.

C) Modul pružnosti v tahu

Bylo postupováno podle metody ASTM 683 M III. Rychlost protahování vzorku byla 1 mm/min. Měření bylo prováděno na přístroji MTS. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Botnání v dekalinu při 150 °C po dobu 24 hodin v přítomnosti antioxidantu

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
modul pružnosti v tahu (MPa)	940,7	200,8
napětí na mezi kluzu	22,7	14,4
deformace při přetržení (%)	953,8	547,2
konstrukční napětí při přetržení (MPa)	46,3	15,4

Uvedené výsledky ukazují, že vzorek UHMWPE ozařovaný ve formě taveniny má podstatně nižší modul pružnosti v tahu, než nemodifikovaný srovnávací vzorek. Nižší napětí při přetržení je dalším důkazem zesílení řetězců vzorku.

D) Tvrdost

Tvrdost vzorků byla měřena tvrdoměrem ve stupnici Shore D. Tvrdost byla měřena metodou mžikového vtlačování. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Tvrdost (Shore D)

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
tvrdost (stupnice D)	65,5	54,5

Výsledky ukazují, že UHMWPE ozařovaný ve formě taveniny je měkčí než srovnávací vzorek.

E) Propustnost pro světlo

Propustnost pro světlo byla měřena takto: Bylo použito světlo o vlnové délce 517 nm, které procházelo přes vzorek o tloušťce asi 1 mm, umístěný mezi dvě skleněná sklíčka. Povrchy vzorků byly leštěny pomocí leštícího papíru zrnitosti 600. Povrchy vzorků byly převrstveny silikonovým olejem a potom byly vzorky umístěny mezi sklíčky. Účelem použití silikonového oleje bylo snížit rozptyl difúzního světla způsobený nerovnostmi povrchu polymerního vzorku. Srovnávacím vzorkem byla v tomto případě dvě silikonová sklíčka, mezi nimiž byl tenký film silikonového oleje. Transmisivita byla měřena pomocí spektrofotometru pro UV a viditelnou oblast Perkin Elmer Lambda 3B. Pomocí Lambert-Beerova zákona byl vypočten absorpční koeficient a transmisivita. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5

Tabulka 5

Propustnost pro světlo o vlnové délce 517 nm

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
propustnost (%) (tloušťka vzorku 1 mm)	8,59	39,9
absorpční koeficient (cm^{-1})	24,54	9,18

Uvedené vlastnosti ukazují, že vzorek modifikovaný ozařováním taveniny propouštěl podstatně více světla než srovnávací vzorek.

D) Environmentální rastrovací elektronová mikroskopie (Environmental Scanning Electron Microscopy - ESEM)

Snímky pomocí ESEM (použit přístroj ElectroScan, Model 3) byly získávány při 10 kV (použito nízké napětí, aby nedošlo k poškození vzorku) s extrémně nízkou tloušťkou pokovení zlatem (přibližně 0,2 nm, aby byla dosažena zlepšená kvalita mikrosnímků). Studium povrchu polymeru pomocí ESEM, který byl pokoven, a nepokoveného povrchu bylo potvrzeno, že použitý velmi tenký povlak strukturu povrchu nikterak nezměnil.

Před snímkováním pomocí ESEM byly vzorky leptány pomocí roztoku manganistanu draselného o koncentraci 0,7 obj.% ve směsi kyseliny sírové a orthofosforečné 1:1.

Na obr. 5 je znázorněn snímek naleptaného povrchu běžného UHMWPE (GUR 415, nezahříváný, neozařovaný), získaný pomocí ESEM (zvětšení 10 000x). Na obr. 6 je znázorněn snímek naleptaného povrchu UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny (GUR 415, roztavený, 20 Mrad), získaný pomocí ESEM (zvětšení 10 500x). Ze snímků získaných pomocí ESEM je u UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny zřejmé snížení velikosti krystalitů a nedokonalá krystalizace ve srovnání s běžným UHMWPE.

G) Infračervená spektroskopie s Fourirevou transformací (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy)

Měření spekter FTIR bylo prováděno pomocí mikrovzorkovače u vzorků promytých hexanem za účelem odstranění nečistot z povrchu. Píky pozorované v oblasti 1740 až 1700 cm^{-1} jsou píky příslušející skupinám obsahujícím kyslík. Proto je poměr ploch karbonylového píku 1740 cm^{-1} k ploše methylenového píku 1460 cm^{-1} měřítkem stupně oxidace.

Z FTIR spekter vyplývá, že UHMWPE ozařovaný ve formě taveniny má vyšší stupeň oxidace, než běžný nemodifikovaný srovnávací vzorek UHMWPE, tento vzorek je však podstatně méně oxidován, než UHMWPE ozařovaný na vzduchu při teplotě místnosti stejnou dávkou jako vzorek připravený ozařováním taveniny.

H) Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

Měření EPR byla prováděna při teplotě místnosti u vzorků, které byly umístěny v dusíkové atmosféře v plynotěsné křemenné trubici. Byl použit přístroj Bruker ESP 300 EPR a trubice Taperlok EPR sample tubes vyrobené Wilmad Glass Company, Buena, NJ.

Vzhledem k tomu, že ozařování je procesem, který vytváří volné radikály v polymeru, nebyly v neozařovaných vzorcích nalezeny žádné volné radikály. Ozařováním byly vytvořeny volné radikály, které mohou v materiálu za vhodných podmínek existovat po dobu až několika let.

Z výsledků měření EPS je zřejmé, že ve vzorcích připravených ozařováním taveniny nebyly zjištěny žádné volné radikály pokud byla EPR spektra snímána bezprostředně po ozařování, zatímco u vzorků, které byly ozařovány za teploty místnosti v dusíkové atmosféře, byly zjištěny trans-vinylénové radikály dokonce i po 266 dnech přechovávání vzorku za teploty místnosti. Nepřítomnost volných radikálů ve vzorcích UHMWPE ozařovaných ve formě taveniny prokázala, že není možná žádná další degradativní oxidace.

I) Opotřebení

Odolnost proti opotřebení byla měřena za užití biaxiálního přístroje na měření odolnosti proti opotřebení se systémem tyčinka - kotouč. Opotřebení bylo měřeno třením tyčinek z UHMWPE (průměr 9 mm, výška 13 mm) o kotouč ze slitiny Co-Cr. Měření zahrnovalo celkem 2 miliony cyklů. U tyčinky z nemodifikovaného materiálu bylo naměřeno opotřebení 8 mg/milion cyklů, modifikovaná tyčinka vykazala opotřebení 0,5 mg/milion cyklů. Tyto výsledky ukázaly, že UHMWPE, modifikovaný ozařováním taveniny měl podstatně lepší odolnost proti opotřebení, než nemodifikovaný srovnávací materiál.

Příklad 3

Způsob výroby běžných náhrad jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikovaných ozařováním tavenině (MIR)

V tomto příkladu je popsán způsob výroby běžných náhrad jamky kyčelního kloubu z UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny.

Běžná náhrada jamky kyčelního kloubu (vysoce kvalitní nesterilizovaná náhrada jamky kyčelního kloubu, výrobce Zimmer, Inc., Warsaw, IN) o vnitřním průměru 26 mm, vyrobená z pístově extrudované tyčoviny GUR 415, byla ozařována v atmosféře o definovaném složení a při definované teplotě v plynotěsné komoře, v jejíž spodní části se nacházel titanový držák a na vrchní části byla pokryta tenkou (0,026 mm) folií z nerezové oceli. Komora byla naplněna dusíkem s nízkým obsahem ($<0,5$ ppm) kyslíku (výrobce AIRCO, Murray Hill, NH). Tlak v komoře byl asi 0,1 MPa. Komora byla vyhřívána topným pláštěm o výkonu 270 W, umístěným v její spodní části, teplota byla řízena regulátorem teploty a autotransfornátorem. Komora byla vyhřívána takovým způsobem, že teplota povrchu náhrady kyčelní jamky stoupala přibližně o 1,5 až 2 °C/min. a na konci zahřívání se asymptoticky blížila stálé teplotě 175 °C. Vzhledem k tloušťce náhrady modifikované jamky kyčelního kloubu a vzhledem k speciálnímu provedení použitého zařízení se teplota náhrady kyčelního kloubu pohybovala mezi 200 °C v její spodní části a 175 °C na jejím horním povrchu. Náhrada kyčelní jamky byla udržována při uvedené teplotě po dobu 30 min. před zahájením ozařování.

Ozařování bylo prováděno pomocí van de Graafova generátoru s energií elektronového záření 2,5 MeV a intenzitou dávky 1,67 Mrad/min. Paprsek vstupoval do komory v její horní části přes zmíněnou tenkou folii a dopadal na konkávní povrch náhrady jamky kyčelního kloubu. Dávka, dopadající na tuto náhradu, odpovídala maximální dávce 20 Mrad v hloubce 5 mm pod povrchem modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu. Po skončení ozařování bylo zahřívání přerušeno a modifikovaná jamka byla ponechána vychladnout na teplotu místnosti (přibližně 25 °C) při

současném ponechání inertního plynu uvnitř komory. Rychlost chlazení byla asi $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Poté, co byla dosažena teplota místnosti, byl vzorek z komory vyjmut.

Konečné rozměry modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu, jejíž objem při modifikaci vzrostl (v důsledku snížení hustoty spojené se snížením krystalinity) je možno dosáhnout jejím novým obrobením.

Příklad 4

Stupeň zbotnění a extrahovatelný podíl v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny (MIR)

Tento příklad ilustruje stupeň zbotnění a extrahovatelný podíl v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny, získané postupem popsáním v příkladu 3. Z modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu byly v různých hloubkách podél osy této jamky vyříznuty vzorky o velikosti $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}$. Tyto vzorky byly potom ponechány ponořené v dekalinu při 150°C po dobu 24 hodin. Aby bylo zabráněno degradaci vzorků, byl přidán antioxidant (1 % N-fenyl-2-naftylamin). Zvážením vzorku před započítáním experimentu, po 24 hodinách botnění a po vysušení za sníženého tlaku byl vypočten stupeň zbotnění a obsah extrahovatelných látek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Stupeň zbotnění a extrahovatelný podíl v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny

hloubka (mm)	stupeň zbotnění (dekalin, 150 °C, 1 den)	extrahovatelný podíl (%)
0-2	2,43	0,0
2-4	2,52	0,0
4-6	2,51	0,0
6-8	2,64	0,0
8-10	2,49	0,0
10-12	3,68	0,0
>12	6,19	35,8
neožáreno	rozpuští se	přibližně 100 %

Uvedené výsledky ukazují, že UHMWPE, který tvoří materiál náhrady jamky kyčelního kloubu, byl modifikací ozařováním taveniny zasíten do hloubky 12 mm do té míry, že se během 24 hodin žádný polymer nerozpustil v dekalinu.

Příklad 5

Krystalinita v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny (MIR)

Tento příklad ilustruje krystalinitu v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny, získané postupem popsáním v příkladu 3. Z modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu byly v různých hloubkách podél osy této jamky vyříznuty vzorky. Krystalinita je frakce polymeru, který je krystalický. Krystalinita byla vypočtena ze známé hmotnosti vzorku (w v g), tepla absorbovaného vzorkem při jeho tavení (E v J, měřeno pomocí diferenciálního snímacího kalorimetru při rychlosti zahřívání 10 °C/min.) a z tepla tání

polyethylenu se 100 % krystalinitou ($\Delta H^0 = 291 \text{ J/g}$) za užití této rovnice:

$$\text{stupeň krystalinity} = \frac{E}{w \cdot \Delta H^0}$$

Bod tání je teplota odpovídající píku na DSC endothermě. Výsledky jsou uvedeny na obr. 7

Výsledky ukazují, že krystalinita a bod tání UHMWPE modifikovaného ozářováním taveniny, který je materiálem náhrady jamky kyčelního kloubu, vyrobené postupem popsáním v příkladu 3, je dokonce i v hloubce 1 cm (při celkové tloušťce této náhrady rovné 1,2 cm) podstatně nižší, než krystalinita nemodifikovaného UHMWPE.

Příklad 6

Druhý způsob výroby náhrad jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikovaných ozářováním taveniny (MIR)

V tomto příkladu je popsán způsob výroby náhrad jamky kyčelního kloubu z UHMWPE modifikovaného ozářováním taveniny.

Běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA) byla obrobena na tvar válce o výšce 4 cm a průměru 5,2 cm. V jedné z kruhových podstav tohoto válce byla vysoustružena dutina o tvaru přesné polokoule o průměru 2,6 cm takovým způsobem, že osy válce i dutiny byly totožné. Tento předmět byl uzavřen do plynotěsné komory, jejíž vrchní část byla pokryta tenkou (0,026 mm) folií z nerezové oceli. Zmíněný cylindrický výrobek byl umístěn tak, že tato dutina ve tvaru polokoule byla obrácena směrem k folii. Komora byla potom profoukána a naplněna dusíkem s nízkým ($<0,5 \text{ ppm}$) obsahem kyslíku, výrobce AIRCO, Murray Hill, NJ). Potom byl komorou prováděn mírný proud dusíku a tlak v komoře byl udržován přibližně na 0,1 MPa. Komora byla vyhřívána topným pláštěm o výkonu 270 W, umístěným v její spodní části, teplota byla

řízena regulátorem teploty a autotransformátorem. Komora byla vyhřívána takovým způsobem, že teplota povrchu náhrady kyčelní jamky stoupala přibližně o 1,5 až 2 °C/min. a na konci zahřívání se asymptoticky blížila stálé teplotě 175 °C. Modifikovaný předmět byl potom před zahájením ozařování udržován při uvedené teplotě po dobu 30 min.

Ozařování bylo prováděno pomocí van de Graafova generátoru s energií elektronového záření 2,5 MeV a intenzitou dávky 1,67 Mrad/min. Paprsek vstupoval do komory v její horní části přes zmíněnou tenkou folii a dopadal na konkávní povrch náhrady jamky kyčelního kloubu. Dávka, dopadající na tuto náhradu, odpovídala maximální dávce 20 Mrad v hloubce 5 mm pod povrchem modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu. Po skončení ozařování bylo zahřívání přerušeno a modifikovaná jamka byla ponechána vychladnout na teplotu místnosti (přibližně 25 °C) při současném ponechání inertního plynu uvnitř komory. Rychlost chlazení byla asi 0,5 °C/min. Poté, co byla dosažena teplota místnosti, byl vzorek z komory vyjmut.

Tento cylindrický předmět byl potom obroben na tvar náhrady jamky kyčelního kloubu o velikosti vysoce přesné náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE o vnitřním průměru 26 mm, která je vyráběna firmou Zimmer, Inc., Warsaw, IN. Vnitřní konkávní povrch polokulovité dutiny byl opracován na povrch, na který dosedá druhá pohyblivá část protézy kloubu. Tuto metodu je možno použít i v těch případech, že během ozařování taveniny dochází k poměrně velkým změnám rozměrů.

Příklad 7

Ozařování kotoučů UHMWPE elektronovým zářením

Tento příklad ilustruje skutečnost, že ozařováním kotoučů z UHMWPE lze získat nejednotný profil absorbované dávky.

Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož

molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol, obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče ("hokejové puky", výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

Tyto kotouče byly při teplotě místnosti ozářeny elektronovým paprskem, dopadajícím na jednu z kruhových podstav těchto kotoučů pomocí lineárního urychlovače elektronů, pracujícího při 10 MeV a 1 kW (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada), se šířkou stopy 30 cm a rychlostí dopravníku 0,08 cm/s. V důsledku kaskádového efektu probíhá ozařování elektronovým paprskem tak, že profil absorbované dávky je nejednotný. V tabulce 7 jsou uvedeny absorbované dávky záření v různých hloubkách polyethylenového předmětu, ozařovaného 10 MeV elektrony. Absorbované dávky jsou hodnoty měřené na vrchním povrchu (povrch, na který dopadá elektronový paprsek).

Tabulka 7

Změna absorbované dávky v polyethylenu v závislosti na hloubce

hloubka (mm)	absorbovaná dávka (Mrad)
0	20
0,5	22
1,0	23
1,5	24
2,0	25
2,5	27
3,0	26
3,5	23
4,0	20
4,5	8
5,0	3
5,5	1
6,0	0

Příklad 8

Způsob modifikace UHMWPE ozařováním za studena a následujícím tavením (CIR-SM)

Tento příklad ilustruje přípravu UHMWPE se zesítěnou strukturou, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů, prováděnou ozařováním za studena a následujícím tavením UHMWPE.

Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol, obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče ("hokejové puky", výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

Tyto kotouče byly při teplotě místnosti ozařovány při intenzitě dávky 2,5 Mrad na jeden průchod tak, že celková absorbovaná dávka, měřená na jejich horním povrchu (povrch, na který dopadá elektronový paprsek), byla 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20, 30 a 50 Mrad (použitý přístroj AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Kotouče nebyly opatřeny žádným obalem a ozařování bylo prováděno na vzduchu. Po dokončení ozařování byly kotouče zahřáty na 150 °C za sníženého tlaku po dobu 2 hodin, takže se polymer roztavil a byla umožněna rekombinace volných radikálů, čímž bylo způsobeno, že v polymeru prakticky nebylo možno zjistit přítomnost volných radikálů. Kotouče byly potom ochlazeny na teplotu místnosti rychlostí 5 °C/min.

Zbytkové volné radikály byly zjišťovány pomocí elektronové paramagnetické rezonance způsobem popsáním v publikaci Jahan a j., J. Biomedical Material Research, 25, 1005 (1991).

Příklad 9

Způsob modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a následujícím tavením (WIR-SM)

Tento příklad ilustruje přípravu UHMWPE se zesíťenou strukturou, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů, prováděnou ozařováním UHMWPE, který byl předem zahřát na teplotu pod jeho bodem tání a následovně roztaven.

Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče ("hokejové puky", výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

Kotouče byly zahřáty na vzduch v sušárně na teplotu 100 °C. Zahřáté kotouče byly potom ozařovány při intenzitě dávky 2,5 Mrad na jeden průchod (použitý přístroj E-Beam Services, Cranbury, NJ) při šířce stopy 30 cm a rychlosti dopravníku 0,08 cm/s. Po dokončení ozařování byly kotouče zahřáty na 150 °C za sníženého tlaku po dobu 2 hodin, takže se polymer roztavil a byla umožněna rekombinace volných radikálů, čímž bylo způsobeno, že v polymeru prakticky nebylo možno zjistit přítomnost volných radikálů. Kotouče byly potom ochlazeny na teplotu místnosti rychlostí 5 °C/min.

Příklad 10

Způsob modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a adiabatickým tavením (WIR-AM)

Tento příklad ilustruje přípravu UHMWPE se zesíťenou strukturou, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů, prováděnou ozařováním UHMWPE, který byl předem zahřát na teplotu pod jeho bodem tání, takovým způsobem, že toto ozařování způsobí adiabatické tavení.

Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415,

výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče ("hokejové puky", výška 4 cm, průměr 8,5 cm). Kotouče byly zabaleny v pouzdrech ze skelné vaty (výrobce Fisher Scientific Co., Pittsburgh, PA), aby se minimalizovala ztráta tepla v následujících krocích modifikace. Nejdříve byly tyto zabalené kotouče zahřívány na teplotu 120 °C přes noc na vzduchu v sušárně. Po vyjmutí ze sušárny byly kotouče umístěny do dráhy elektronového paprsku tak, aby elektronový paprsek dopádal na jednu z jejich kruhových podstav. Byl použit urychlovač elektronů, pracující při 10 MeV a 1kW (AECL, Pinawa, Manitoba, Kanada). Kotouče byly okamžitě ozářeny celkovou dávkou 21 a 22,5 Mrad. Intenzita ozařování byla 2,7 Mrad/min. Doby ozařování byla tedy pro dávku 21 Mrad 7,8 min. a pro dávku 22,5 Mrad 8,3 min. Po dokončení ozařování byly kotouče ochlazeny na teplotu místnosti rychlostí 5 °C/min. a potom byly obaly odstraněny a modifikované kotouče podrobeny zkoumání.

Příklad 11

Srovnání vlastností kotoučů zhotovených z UHMWPE GUR 415 a kotoučů modifikovaných metodami CIR-SM a WIR-SM.

Tento příklad ilustruje různé vlastnosti ozářených a neozařených vzorků, zhotovených postupy popsány v příkladech 8 až 10 z UHMWPE GUR 415. Zkouškám byly podrobeny tyto vzorky: (i) kotouče zhotovené z tyčoviny, které byly ozařovány za teploty místnosti, následovně zahřáty na asi 150 °C takže se v nich obsažené krystaly polyethylenu zcela roztavily, a dále ochlazený na teplotu místnosti (metoda CIR-SM); (ii) kotouče z tyčoviny, které byly zahřáty na 120 °C v obalu ze skelné vaty, aby se minimalizovaly tepelné ztráty, ihned poté ozářeny čímž bylo způsobeno adiabatické tavení polyethylenových krystalů (metoda WIR-SM); a srovnávací vzorky (které nebyly podrobovány

zahřívání/tavení ani ozařování).

A. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektra tenkých vrstev vzorků získaných postupy popsanými v příkladech 8 a 10 byla získána pomocí infračerveného mikroskopu BioRad UMA 500. Tenké vrstvy ($50\text{ }\mu\text{m}$) byly získány pomocí mikrotomu. Infračervená spektra byla snímána v hloubkách $20\text{ }\mu\text{m}$, $100\text{ }\mu\text{m}$ a 3 mm pod ozařovaným povrchem kotoučů z oblasti vzorku o velikosti $10 \times 50\text{ }\mu\text{m}^2$. Píky v oblastech 1740 až 1700 cm^{-1} náležejí skupinám obsahujícím kyslík. Z toho vyplývá, že poměr plochy karbonylového píku 1740 cm^{-1} k ploše methylenového píku 1460 cm^{-1} , v obou případech vymezených základními liniemi, byl mírou stupně oxidace. V tabulkách 8 a 9 jsou shrnuty údaje o stupni oxidace objektů popsaných v příkladech 8 a 10.

Tyto údaje ukazují, že následovně po zesítní došlo k jisté oxidaci uvnitř tenké vrstvy, jejíž tloušťka byla asi $100\text{ }\mu\text{m}$. Odstaněním této vrstvy obrobením se získá konečný produkt s tímtež stupněm oxidace, jako má neozářený srovnávací vzorek.



Tabulka 8

Stupeň oxidace objektů získaných postupy popsanými v příkladu 8 (metoda CIR-SM, tavení ve vakuu po ozáření)

zkoumaný objekt	stupeň oxidace v různých hloubkách		
	20 μm	100 μm	3 mm
neozářený srovnávací vzorek	0,01	0,01	0,02
ozářený vzorek, 2,5 Mrad	0,04	0,03	0,03
ozářený vzorek, 5 Mrad	0,04	0,03	0,01
ozářený vzorek, 7,5 Mrad	0,05	0,02	0,02
ozářený vzorek, 10 Mrad	0,02	0,03	0,01
ozářený vzorek, 12,5 Mrad	0,04	0,03	0,01
ozářený vzorek, 15 Mrad	0,03	0,01	0,02
ozářený vzorek, 17,5 Mrad	0,07	0,05	0,02
ozářený vzorek, 20 Mrad	0,03	0,05	0,02

Tabulka 9

Stupeň oxidace objektů získaných postupy popsanými v příkladu 10 (metoda WIR-AM)

zkoumaný objekt	stupeň oxidace v různých hloubkách		
	20 μm	100 μm	3 mm
neozářený srovnávací vzorek	0,01	0,01	0,02
ozářený vzorek, 21 Mrad	0,02	0,01	0,03
ozářený vzorek, 22,5 Mrad	0,04	0,03	0,01

B. Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC7 s chladicí lázní voda-leď a rychlostí zahřívání a chlazení 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků

získaných postupem podle příkladů 8 a 10 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu, měřeného během prvního zahřívacího cyklu. Stupeň krystalinity v procentech je dán následující rovnicí:

$$\text{stupeň krystalinity} = \frac{E}{w \cdot \Delta H^0}$$

kde E a w jsou teplo tání (J) a hmotnost (g) zkoušeného objektu a ΔH^0 je teplo tání 100 % krystalického polyethylénu v J/g (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za bod tání. V některých případech, kdy bylo zaznamenáno více píků, bylo určeno více bodů tání, odpovídajících jednotlivým endothermám. Stupně krystalinity a body tání objektů popsanych v příkladech 8 a 10 jsou uvedeny v tabulkách 10 a 11.

Tabulka 10

Výsledky získané pomocí DSC při rychlosti zahřívání 10 °C/min. pro objekty připravené postupem podle příkladu 8 (CIR-SM)

zkoumaný objekt	stupeň krystalinity (%)	bod tání (°C)
neozářený srovnávací vzorek	59	137
ozářený vzorek, 2,5 Mrad	54	137
ozářený vzorek, 5 Mrad	53	137
ozářený vzorek, 10 Mrad	54	137
ozářený vzorek, 20 Mrad	51	137
ozářený vzorek, 30 Mrad	37	137

19.10.98

Tabulka 11

Výsledky získané pomocí DSC při rychlosti zahřívání 10 °C/min. pro objekty připravené postupem podle příkladu 10 (WIR-AM)

zkoumaný objekt	stupeň krystalinity (%)	bod tání (°C)
neozářený srovnávací vzorek	59	137
ozářený vzorek, 21 Mrad	54	120-135-145
ozářený vzorek, 22,5 Mrad	48	120-135-145

Získané výsledky ukazují, že stupeň krystalinity se podstatným způsobem nemění až do dávky 20 Mrad absorbované vzorkem. Proto by elastické vlastnosti zesítěného materiálu měly po zesítení zůstat v podstatě nezměněny. Na druhé straně je možné dosáhnout požadované změny elastických vlastností změnou stupně krystalinity působením velkých dávek záření. Získané údaje rovněž ukazují, že materiál modifikovaný metodou WIR-AM vykazuje tři tavné píky.

C. Odolnost proti opotřebení měřená pomocí systému tyčinka - kotouč

Měření pomocí systému tyčinka - kotouč (pin-on-disc - POD) byla prováděna pomocí biaxiálního přístroje s frekvencí 2 Hz. Při této zkoušce byl měřen otěr tyčinky jejím třením s vysoce leštěným kotoučem Co-Cr. Před zhotovením válcovitých tyčinek (výška 13 mm, průměr 9 mm) byla z povrchu kotoučů obráběním odstraněna vrstva o tloušťce 1 mm, která byla zoxidována během ozařování a kroků při provádění modifikace, které buď ozařování předházely, nebo po něm následovaly. Z jádra kotoučů byly potom vysoustruhovány tyčinky, které byly podrobeny zkoušení tak, že při zkoušce směřoval povrch, na který dopadal elektronový paprsek, k disku ze slitiny Co-Cr. Opotřebení bylo zkoušeno provedením celkově 2 000 000 cyklů při ponoření do séra hovězí krve. Tyčinky byly váženy vždy po 500 000 cyklech a průměrné

19.10.98

hodnoty snížení hmotnosti (rychlost opotřebení) pro příklady 8 a 10 jsou uvedeny v tabulkách 12 a 13.

Tabulka 12

Odolnost proti opotřebení u objektů, jejichž modifikace je popsána v příkladu 8 (CIR-SM), měřená pomocí systému tyčinka - disk

zkoumaný objekt	rychlost opotřebení (mg/1 milion cyklů)
neozářený srovnávací vzorek	9,78
ozářený vzorek, 2,5 Mrad	9,07
ozářený vzorek, 5 Mrad	4,80
ozářený vzorek, 7,5 Mrad	2,53
ozářený vzorek, 10 Mrad	1,54
ozářený vzorek, 15 Mrad	0,51
ozářený vzorek, 20 Mrad	0,05
ozářený vzorek, 30 Mrad	0,11

Tabulka 13

Odolnost proti opotřebení u objektů, jejichž modifikace je popsána v příkladu 10 (WIR-AM), měřená pomocí systému tyčinka - disk

zkoumaný objekt	rychlost opotřebení (mg/1 milion cyklů)
neozářený srovnávací vzorek	9,78
ozářený vzorek, 21 Mrad	1,15

Získané výsledky ukazují, že zesítený UHMWPE má značně lepší odolnost proti opotřebení, než nezesítený srovnávací vzorek.

19.10.98

D. Obsah gelu a stupeň zbotnění

Vzorky byly nařezány na krychle o velikosti $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ a ponořeny do dekalinu při 130°C po dobu 24 hodin. Aby bylo zabráněno degradaci vzorků, byl přidán antioxidant (1 % N-fenyl-2-naftylamin). Zvážením vzorku před započítáním experimentu, po 24 hodinách botnění a po vysušení zbotnalého vzorku za sníženého tlaku byl vypočten stupeň zbotnění a obsah gelu. látek. Výsledky pro objekty získané postupem posaným v příkladech 8 a 10 jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15.

Tabulka 14

Obsah gelu a stupeň zbotnění objektů, získaných postupy popsány v příkladu 8 (CIR-SM)

zkoumaný objekt	obsah gelu (%)	stupeň zbotnění
neozářený srovnávací vzorek	89,7	12,25
ozářený vzorek, 5 Mrad	99,2	4,64
ozářený vzorek, 10 Mrad	99,9	2,48
ozářený vzorek, 20 Mrad	99,0	2,12
ozářený vzorek, 30 Mrad	99,9	2,06

Tabulka 15

Obsah gelu a stupeň zbotnění objektů, získaných postupy popsány v příkladu 10 (WIR-AM)

zkoumaný objekt	obsah gelu (%)	stupeň zbotnění
neozářený srovnávací vzorek	89,7	12,25
ozářený vzorek, 21 Mrad	99,9	2,84
ozářený vzorek, 22,5 Mrad	100	2,36

19.10.98

Příklad 12

Obsah volných radikálů v UHMWPE modifikovaném ozařováním za studena s následujícím tavením nebo bez následujícího tavení (CIR-SM)

Tento příklad ilustruje vliv tavení následujícího po ozařování UHMWPE za studena na koncentraci volných radikálů. Měření pomocí elektronové paramagnetické rezonance (EPR) byla prováděna při teplotě místnosti na vzorcích, které byly umístěny v dusíkové atmosféře v plynotěsných křemenných trubcích. Byl použit přístroj Bruker ESP 300 EPR a trubice Taperlok EPR sample tubes, vyrobené Wilmad Glass Company, Buena, NJ.

V neozařovaných vzorcích nebyly nalezeny žádné volné radikály. Ozařováním byly vytvořeny volné radikály, které mohou v materiálu za vhodných podmínek existovat po dobu až několika let.

U vzorků UHMWPE ozařovaných za studena byl při měřeních prováděných pomocí EPR zaznamenán silný signál, příslušející volným radikálům. Při těchto měřeních u vzorků, u kterých byl provedeno tavení, se zmíněný signál zmenšil do té míry, že nebylo možno jej zaznamenat. V důsledku nepřítomnosti volných radikálů ve vzorcích UHMWPE, které byly ozařovány za studena a následně podrobeny tavení, (rekrytalizované vzorky) není možná další oxidativní degradace způsobená reakcemi na zamrzlých radikálech.

Příklad 13

Stupeň krystalinity a bod tání v různých hloubkách UHMWPE modifikovaného ozařováním za studena a následujícím tavením

Tento příklad ilustruje stupeň krystalinity a bod tání v různých hloubkách objektů ze zesíťovaného UHMWPE, získaných postupem podle příkladu 8 za použití celkové dávky záření

19.10.98

20 Mrad. Vzorke byly odebírány z různých hloubek zesíťného objektu. Stupeň krystalinity a body tání byly stanoveny pomocí diferenční snímáčiho kalorimetru Perkin Elmer způsobem popsáným v příkladu 10, odstavec B). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16

Výsledky získané pomocí DSC při rychlosti zahřívání 10 °C/min. pro objekty připravené postupem popsáným v příkladu 8 při celkové dávce 20 Mrad (CIR-SM)

hloubka (mm)	stupeň krystalinity (%)	bod tání (°C)
0-2	53	137
6-8	54	137
9-11	54	137
14-16	34	137
20-22	52	137
26-28	56	137
29-31	52	137
37-40	54	137
neozářený srovnávací vzorek	59	137

Uvedené výsledku ukazují, že krystalinita se mění se změnou vzdálenosti od povrchu. Náhlý skok při 16 mm je důsledkem kaskádového efektu. Maximum absorbované dávky nastalo v hloubce okolo 16 mm, kde mohla být absorbovaná dávka až 27 Mrad.

19.10.99

Příklad 14

Srovnání UHMWPE modifikovaného metodou CIR-SM s tavením na vzduchu a s tavením ve vakuu

Tento příklad ilustruje skutečnost, že stupeň oxidace kotoučů z UHMWPE modifikovaných metodou CIR-SM na vzduchu a za vakua a nemodifikovaných kotoučů z tohoto materiálu je v hloubce 3 mm pod povrchem vždy stejná. Byla použita běžná pístové extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol, obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče ("hokejové puky", výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

Dva kotouče byly ozařovány při teplotě místnosti za intenzity dávky 2,5 Mrad na jeden průchod tak, že celková absorbovaná dávka, měřená na jejich horním povrchu (povrch, na který dopadá elektronový paprsek) byla 17,5 Mrad (použitý přístroj AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Kotouče nebyly opatřeny žádným obalem a ozařování bylo prováděno na vzduchu. Po dokončení ozařování byl jeden z kotoučů kotouče zahřát na 150 °C za vakua po dobu 2 hodin, a druhý kotouč byl zahřát na 150 °C na vzduchu, takže bylo dosaženo stavu, kdy nebyla přítomna žádná zjistitelná krystalická fáze, čímž bylo způsobeno, že v polymeru prakticky nebylo možno zjistit přítomnost volných radikálů. Kotouče byly potom ochlazeny na teplotu místnosti rychlostí 5 °C/min. Stupeň oxidace kotoučů byl potom stanovován způsobem popsáným v příkladu 11, odstavec A). V tabulce 17 jsou shrnuty výsledky stanovení stupně oxidace.

19.10.98

Tabulka 17

Srovnání stupně oxidace objektů, při jejichž modifikaci bylo prováděno tavení na vzduchu ve srovnání s objekty, u kterých tavení bylo prováděno ve vakuu

objekt	podmínky tavení	stupeň oxidace v různých hloubkách		
		20 μm	100 μm	3 mm
neozářený srovnávací vzorek	-	0,01	0,01	0,02
ozářený vzorek, 17,5 Mrad	vakuum	0,07	0,05	0,02
ozářený vzorek, 17,5 Mrad	vzduch	0,15	0,10	0,01

Uvedené výsledky ukazují, že v hloubce 3 mm pod povrchem poklesl stupeň oxidace v ozařovaných objektech z UHMWPE na úroveň stupně oxidace v nemodifikovaném srovnávacím vzorku. To platí nezávisle na atmosféře použité pro tavení, které následovalo po ozařování (vzduch nebo vakuum). Z toho vyplývá, že tavení po ozařování může být prováděno v sušárně na vzduchu, aniž by došlo k oxidaci jádra ozářeného kotouče.

Příklad 15

Způsob provádění modifikace UHMWPE ozařováním γ -zářením za studena a následujícím tavením (CIR-SM)

Tento příklad ilustruje způsob modifikace UHMWPE ozařováním γ -zářením za studena a následujícím tavením, kterým se dosáhne jeho zesítnění, a po jehož provedení je koncentrace volných radikálů prakticky nezjistitelně nízká.

Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol, obsahoval 500 ppm

19. 10. 98

stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče ("hokejové puky", výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

Kotouče byly ozařovány při teplotě místnosti za intenzity dávky 0,05 Mrad/min., celková absorbovaná dávka β -záření měřená na jejich povrchu, byla 4 Mrad (byl použit přístroj Isomedix, Northboro, MA). Kotouče nebyly opatřeny žádným obalem a ozařování bylo prováděno na vzduchu. Po dokončení ozařování byly kotouče zahřáty na 150 °C za vakua po dobu 2 hodin, čímž byl polymer roztaven a bylo dosaženo stavu, kdy volné radikálů mohly zrekombinovat, takže jejich koncentrace v polymeru byla v podstatě nezjistitelně nízká.

Příklad 16

I. Modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesítěného UHMWPE, který při zkoumání pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) vykazuje dvě endothermy a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho bodem tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícím tavením modifikovaného UHMWPE.

Obráběním tyčoviny GUR 4050 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4050, výrobce Westlake Plastics, Lenni PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. 25 těchto kotoučů, 25 hliníkových držáků a 25 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předeřháto na 125 °C. Každý z předeřhátých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předeřhátým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozařování. Kotouče byly potom ozářeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů se šířkou stopy 30 cm (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Rychlost dopravníku byla 0,07 cm/sec, což odpovídá intenzitě dávky

19.10.98

70 kGy na jeden průchod. Kotouče byly ozářeny dvěma průchody pod elektronovým paprskem, takže celková absorbovaná dávka byla 140 kGy. Aby se co nejvíce zabránilo úniku tepla z kotoučů, byl chod dopravníku, unášejícího kotouče, okamžitě po prvním průchodu ozařovací zónou obrácen. Po tomto ozařování za tepla byly kotouče zahřáty na 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

A. Termodynamické vlastnosti (DSC) objektů připravených postupem popsaným v příkladu 16.

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC 7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min. s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladu 1 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za bod tání. V případě, že na endothermě bylo zaznamenáno několik maxim, je uvedeno několik bodů tání.

V tabulce 18 je uvedena závislost tepelných vlastností a stupně krystalinity polymeru na hloubce pod povrchem, kterým vstupovalo záření. Na obr. 8 je uvedena typická tavná endotherma získaná metodou DSC pro materiál v hloubce 2 cm pod povrchem, kterým pronikalo elektronové záření, před tavením a po tavení.

Tabulka 18

Závislost termodynamických vlastností a stupně krystalinity UHMWPE na hloubce pod povrchem modifikovaného materiálu (WIR-AM, tyčovina GUR 4050, celková dávka 140 kGy, 75 kGy při jednom průchodu)

hloubka (mm)	1.pík po ozáření (°C)	2.pík po ozáření (°C)	3.pík po ozáření (°C)	1.pík po následujícím tavení (°C)	2.pík po následujícím tavení (°C)	stupeň krystal- nity po ozáření (%)	stupeň krystal- nity po následu- jícím tavení (%)
1,77	109,70	NP*	145,10	116,35	139,45	53,11	45,26
5,61	118,00	NP*	147,80	117,10	141,60	52,61	45,46
9,31	113,00	NP*	146,80	117,30	141,10	50,13	44,42
13,11	113,47	138,07	145,23	116,03	139,83	47,29	43,33
16,89	113,40	137,40	144,80	115,90	139,30	47,68	43,05
20,95	113,70	138,33	145,17	115,17	139,63	44,99	43,41
24,60	112,40	134,20	143,90	114,90	138,70	49,05	44,40
28,57	112,30	NP*	145,70	115,90	139,90	50,84	44,40
31,89	111,20	NP*	144,50	114,90	138,80	51,88	45,28
34,95	NP*	NP*	143,90	112,00	138,45	50,09	45,36
39,02	NP*	NP*	139,65	114,95	138,30	49,13	46,03

* NP: píky není přítomen

Tyto výsledky ukazují, že tavné vlastnosti UHMWPE se v tomto provedení metody WIR-AM výrazně mění, poté co se při modifikačním postupu provede následující tavení. Před následujícím tavením vykazoval polymer tři tavné píky, po něm pouze dva tavné píky.

B. Elektronová paramagnetická rezonance (EPR) objektů připravených postupy popsány v příkladu 16

Měření EPR byla prováděna při teplotě místnosti u vzorků získaných postupem popsáným v příkladu 16 po umístění vzorku do plynotěsné křemenné trubice s dusíkovou atmosférou. Byl použit

19. 10. 98

přístroj Bruker ESP 300 EPR a trubice Taperlok EPR sample tubes, vyrobené Wilmad Glass Company, Buena, NJ.

V neozařovaných vzorcích nebyly nalezeny žádné volné radikály. Ozařováním byly vytvořeny volné radikály, které mohou v materiálu za vhodných podmínek existovat po dobu až několika let.

U vzorků, u kterých byla měření prováděna před následujícím tavením, byl zaznamenán složitý radikálový pík, odpovídající jak peroxyradikálům, tak primárním volným radikálům. Po následujícím tavení se zmíněný EPR signál volných radikálů zmenšil do té míry, že nebylo možno jej zaznamenat. Tyto výsledky ukazují, že tyto volné radikály po následujícím tavení v podstatě vymizely. Z toho důvodu je UHMWPE podrobený modifikaci vysoce odolný proti oxidaci.

Příklad 17

II. Modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesíťného UHMWPE, který při zkoumání pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) vykazuje dvě endothermy, a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho bodem tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícím tavením modifikovaného UHMWPE.

Obráběním tyčoviny GUR 4020 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4020, výrobce Westlake Plastics, Lenni PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. 25 těchto kotoučů, 25 hliníkových držáků a 25 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předeřháto na 125 °C. Každý z předeřhátých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předeřhátým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozařování. Kotouče byly potom ozářeny na vzduchu

19. 10. 98

za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů se šířkou stopy 30 cm (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Rychlost dopravníku byla 0,07 cm/sec, což odpovídá intenzitě dávky 70 kGy na jeden průchod. Kotouče byly ozářeny dvěma průchody pod elektronovým paprskem, takže celková absorbovaná dávka byla 140 kGy. Aby se co nejvíce zabránilo úniku tepla z kotoučů, byl chod dopravníku unášejícího kotouče, okamžitě po prvním průchodu ozařovací zónou obrácen. Po tomto ozařování za tepla byly kotouče zahřáty na 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

Příklad 18

III. Modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesíťného UHMWPE, který při zkoumání pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) vykazuje dvě endothermy a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho bodem tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícím tavením modifikovaného UHMWPE.

Obráběním tyčoviny GUR 1050 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4020, výrobce Westlake Plastics, Lenni PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. 18 těchto kotoučů, 18 hliníkových držáků a 18 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předeřáno na 125 °C, 90 °C nebo 70 °C. Pro každou z uvedených teplot bylo použito šest kotoučů. Každý z předeřatých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předeřatým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozařování. Kotouče byly potom ozářeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů se šířkou stopy 30 cm (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Rychlost dopravníku byla 0,06 cm/sec, což odpovídá

19. 10. 98

intenzitě dávky 75 kGy na jeden průchod. Kotouče byly ozářeny dvěma průchody pod elektronovým paprskem, takže celková absorbovaná dávka byla 150 kGy. Aby se co nejvíce zabránilo úniku tepla z kotoučů, byl chod dopravníku, unášejícího kotouče, okamžitě po prvním průchodu ozařovací zónou obrácen. Po tomto ozařování za tepla byly kotouče zahřáty na 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

A. Termodynamické vlastnosti (DSC) objektů připravených postupem popsaným v příkladu 18.

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC 7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min. s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladu 1 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za bod tání. V případě, že na endothermě bylo zaznamenáno několik maxim, je uvedeno několik bodů tání.

V tabulce 19 je uvedena závislost tepelných vlastností a stupně krystalinity polymeru na výši teploty při předeřtí. Na obr. 9 je uveden typický záznam získaný metodou DSC pro materiál kotouče modifikovaného metodou WIR-AM při teplotě předeřtí 125 °C před tavením a po tavení.

Tabulka 19

Závislost termodynamických vlastností a stupně krystalinity UHMWPE na na výši teploty při předežhřátí. (WIR-AM, tyčovina GUR 4050, celková dávka 150 kGy, 75 kGy při jednom průchodu)

teplota předežhřátí (°C)	1.pík po ozáření (°C)	2.pík po ozáření (°C)	3.pík po ozáření (°C)	1.pík po následujícím tavení (°C)	2.pík po následujícím tavení (°C)	stupeň krystal- nity po ozáření (%)	stupeň krystal- nity po následu- jícím tavení (%)
125	114,6	135,70	143,5	114,85	135,60	42,81	40,85
90	NP	142,85	NP	116,75	136,95	52,39	44,31
70	NP	141,85	NP	NP	136,80	51,59	44,62

* NP: píík není přítomen

Uvedené výsledky ukazují, že tavné vlastnosti UHMWPE se v tomto provedení metody WIR-AM výrazně mění, poté co se při modifikačním postupu provede následující tavení. Před následujícím tavením vykazoval polymer dva tři tavné píiky, po něm pouze dva tavné píiky.

Příklad 19

IV. Modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesítěného UHMWPE, který při zkoumání pomocí DSC vykazuje dvě endothermy a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho bodem tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícím tavením modifikovaného UHMWPE.

Obráběním tyčoviny GUR 1020 (vyrobené z píistovým vytlačováním

pryskyřice Hoechst Celanese GUR 1020, výrobce Westlake Plastics, Lenni PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. 10 těchto kotoučů, 10 hliníkových držáků a 10 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předeřháto na 125 °C, 90 °C nebo 70 °C. Pro každou z uvedených teplot bylo použito šest kotoučů. Každý z předeřhátých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předeřhátým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozařování. Kotouče byly potom ozařeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Šířka stopy elektronového paprsku a rychlost dopravníku byly nastaveny tak, aby bylo dosaženo žádané intenzity dávky na jeden průchod. Kotouče byly potom ozařeny celkovými absorbovanými dávkami 61, 70, 80, 100, 140 a 160 kGy. Celkových dávek ozaření rovných 61, 70 a 80 kGy bylo dosaženo při jednom průchodu, celkových dávek ozaření 100, 140 a 160 kGy bylo dosaženo při dvou průchodech. Pro každou absorbovanou dávku bylo ozařováno šest kotoučů. Aby se u experimentů, u kterých byly nutné dva průchody, co nejvíce zabránilo úniku tepla z kotoučů, byl chod dopravníku unášejícího kotouče okamžitě po prvním průchodu ozařovací zónou obrácen. Po tomto ozařování za tepla byly kotouče v sušárně zahřáty na vzduchu na teplotu 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

Příklad 20

V. Modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesítěného UHMWPE, který při zkoumání pomocí DSC vykazuje dvě endothermy a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho bodem tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícímu tavení modifikovaného

UHMWPE.

Obráběním tyčoviny GUR 4150 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4150, výrobce Westlake Plastics, Lenni, PA) byly získány kotouče o průměru 7,5 cm a tloušťce 4 cm. 10 těchto kotoučů, 10 hliníkových držáků a 10 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předeřháto na 125 °C, 90 °C nebo 70 °C. Pro každou z uvedených teplot bylo použito šest kotoučů. Každý z předeřhátých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předeřhátým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozařování. Kotouče byly potom ozařeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Šířka stopy elektronového paprsku a rychlost dopravníku byly nastaveny tak, aby bylo dosaženo žádané intenzity dávky na jeden průchod. Kotouče byly potom ozařeny celkovými absorbovanými dávkami 61, 70, 80, 100, 140 a 160 kGy. Pro každou absorbovanou dávku bylo ozařováno šest kotoučů. Celkových dávek ozaření rovných 61, 70 a 80 kGy bylo dosaženo při jednom průchodu, celkových dávek ozaření 100, 140 a 160 kGy bylo dosaženo při dvou průchodech.

Po tomto ozařování za tepla byly tři kotouče každé skupiny kotoučů ozařované určitou dávkou zahřáty v sušárně na vzduchu na teplotu 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

A. Termodynamické vlastnosti (DSC) objektů připravených postupem popsaným v příkladu 18.

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC 7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min. s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků, získaných postupem podle příkladu 1, byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za bod tání. V případě, že na endothermě bylo zaznamenáno několik maxim, je uvedeno několik bodů tání.

Ze získaných výsledků, které jsou uvedeny v tabulce 20 jako závislost na celkové absorbované dávce, je zřejmé, že krystalinita klesá se vzrůstající celkovou dávkou. Při použitých dávkách záření vykazoval polymer po provedení tavného kroku dva (body tání $T_1 = 118^\circ\text{C}$ a $T_2 = 137^\circ\text{C}$).

Tabulka 20

Závislost termodynamických vlastností a stupně krystalinity UHMWPE na celkové dávce záření. (WIR-AM, tyčovina GUR 4150)

celková dávka záření (kGy)	1.pík po ozáření ($^\circ\text{C}$)	2.pík po ozáření ($^\circ\text{C}$)	3.pík po ozáření ($^\circ\text{C}$)	1.pík po následujícím tavení ($^\circ\text{C}$)	2.pík po následujícím tavení ($^\circ\text{C}$)	stupeň krystal- nity po ozáření (%)	stupeň krystal- nity po následu- jícím tavení (%)
160	113,4	135,10	143,20	114	139,60	42,81	40,85
140	114,6	135,10	143,60	116,2	138,60	45,25	41,51
100	118,7	125,10	143,50	118,2	138,20	47,18	42,58
80	115,7	NP	142,00	119,1	137,60	50,61	44,52
70	114,8	NP	141,40	118,9	137,00	52,36	44,95
61	114,6	NP	140,20	119,1	136,00	53,01	45,04

* NP: píky není přítomen

Příklad 21

Vzestup teploty při provádění metody WIR-AM

Tento příklad ilustruje skutečnost, že při ozářování za tepla dochází ke vzestupu teploty, při kterém může nastat částečné nebo úplné adiabatické roztavení UHMWPE.

Obráběním tyčoviny GUR 4150 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4, výrobce Westlake Plastics, Lenni, PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. Do středu tohoto kotouče byl vyvrtán otvor. Do tohoto otvoru byl

umístěn termočlánek typu K. Kotouč byl v sušárně předeřát na vzduchu na teplotu 130°C . Kotouč byl potom ozářen na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Ozařování bylo prováděno na vzduchu se šířkou stopy 30 cm. Intenzita dávky byla 27 kGy/min. a kotouč nebyl při ozařování v pohybu.

Na obr. 11 je znázorněn vzestup teploty v kotouči v průběhu ozařování. Z počátku byla teplota kotouče rovna teplotě předeřátí (130°C). Po zahájení ozařování teplota stoupala za současného tání krystalů UHMWPE. Tání menších krystalů počínalo při 130°C , to znamená, že částečné tání probíhalo během zahřívání. Při přibližně 145°C nastává prudká změna průběhu zahřívání a nastává úplné roztavení. Potom teplota roztaveného materiálu dále roste.

Tento příklad ukazuje, že při metodě WIR-AM může být použita taková absorbovaná dávka (doba ozařování) aby došlo buď k jeho částečnému nebo k úplnému roztavení. V prvním případě je možno dokončit roztavení zahříváním v sušárně a tím eliminovat volné radikály.

Příklad 22

Tento příklad ilustruje metodu přípravy zesíťovaného UHMWPE, ve kterém v podstatě nelze zjistit přítomnost volných radikálů, spočívající v ozařování UHMWPE takovou dávkou, která je dostačující pro adiabatické zahřátí UHMWPE a následující roztavení tohoto polymeru.

Obráběním tyčoviny GUR 4150 (vyrobené pístovým vytlačováním prýskyřice Hoechst Celanese GUR 4150, výrobce Westlake Plastics, Lenni, PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. Dvanáct těchto kotoučů bylo ozařováno stacionárně na vzduchu při intenzitě dávky 60 kGy/min. elektronovým zářením 10 MeV, 30 kV (E-Beam Services, Cranbury, NJ). Šest těchto kotoučů bylo ozářeno celkovou dávkou 170 kGy, zatímco ostatních šest bylo ozářeno celkovou dávkou 200 kGy. Na konci ozařování

byly teplota kotoučů vyšší než 100 °C.

Po ukončení ozařování byly kotouče obou serií zahřívány na 150 °C po dobu 2 hodin, čímž se zcela roztavily krystaly a obsah volných radikálů klesl do té míry, že jej nebylo možno stanovit.

A. Termodynamické vlastnosti objektů připravených postupem popsaným v příkladu 22.

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC 7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min. s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladu 1 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endotermy byla považována za bod tání.

V tabulce 21 je shrnut vliv celkové absorbované dávky na termodynamické vlastnosti UHMWPE modifikovaného metodou CIR-AM, jak před tavením, které následuje po ozařování, tak po tomto tavení. Získané výsledky ukazují, že existuje pouze jeden tavný pík, bez ohledu na to, zda bylo provedeno tavení, následující po ozařování, či nikoli.

Tabulka 21

Závislost termodynamických vlastností a stupně krystalinity UHMWPE na celkové dávce záření. (CIR-AM, tyčovina GUR 4150)

celková dávka záření (kGy)	pík po ozáření (°C)	pík po následujícím tavení (°C)	stupeň krystal- nity po ozáření (%)	stupeň krystal- nity po následu- jícím tavení (%)
170	143,67	137,07	58,25	45,27
200	143,83	136,73	54,74	43,28

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Protéza pro použití v lékařství, určená k implantaci do lidského těla, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je zhotovena z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů.
2. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná radiační modifikace je modifikace prováděná β -zářením a elektronovým zářením.
3. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je zesíťný, aby byla omezena tvorba částecek z této protézy, ke které dochází v důsledku jejího opotřebení.
4. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je v podstatě neoxidovaný.
5. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je v podstatě odolný oxidaci.
6. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má tři tavné píky.
7. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má dva tavné píky.
8. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má jeden tavný pik.

9. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná polymerní struktura je silně zesíťená, takže podstatná část zmíněné polymerní struktury se během 24 hodin nerozpouští při 130 °C ve xylenu nebo při 150 °C v dekalinu.
10. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má počáteční průměrnou molekulovou hmotnost vyšší než 2 000 000.
11. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že část této protézy má tvar kloboučku nebo misky, jejichž povrch je vystaven zátěži.
12. Protéza podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný povrch vystavený zátěži je ve styku s druhou částí protézy, jejíž povrch vystavený zátěži, přiléhající na zmíněný povrch první části protézy, je z kovového nebo keramického materiálu.
13. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je konstruována a určena k náhradě kloubu zvoleného ze skupiny sestávající z kyčelního kloubu, kolenního kloubu, loketního kloubu, ramenního kloubu, kloubu kotníku a kloubu prstu.
14. Protéza podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krystalinita zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je nižší než 50 %, tloušťka jeho lamel je nižší než 29 nm a jeho modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa, aby byla omezena tvorba částecí z této protézy, v důsledku jejího opotřebení.
15. Protéza podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tvrdost zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, vyjádřená ve stupnici Shore D, je nižší než 65.

16. Protéza podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti se vyznačuje vysokým stupněm zapletení řetězců, což způsobuje tvorbu nedokonalých krystalů a snižuje krystalinitu.
17. Protéza podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krystalinita zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je blízká 40 %, jeho tloušťka lamel je blízká 10 nm a jeho modul pružnosti v tahu je blízký 200 MPa.
18. Radiačně modifikovaný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v něm prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů.
19. Radiačně modifikovaný polyethylen podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je zesíťovaný.
20. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento polyethylen je v podstatě odolný proti oxidaci.
21. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento polyethylen má tři tavné píky.
22. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento polyethylen má dva tavné píky.
23. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento polyethylen má jeden tavný pik.
24. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento polyethylen má specifickou polymerní strukturu, která je

charakterizována nižším stupněm krystalinity než 50 %, nižší tloušťkou lamel než 29 nm a nižším modulem pružnosti v tahu než 940 MPa.

25. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento polyethylen je vysoce propustný pro světlo.

26. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento polyethylen má tvar folie nebo listu, které jsou transparentní a odolné proti opotřebení.

27. Průmyslový výrobek zhotovený z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v něm prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů.

28. Průmyslový výrobek podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je zesíťný.

29. Průmyslový výrobek podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je v podstatě odolný proti oxidaci.

30. Průmyslový výrobek podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má tři tavné píky.

31. Průmyslový výrobek podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má dva tavné píky.

32. Průmyslový výrobek podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má jeden tavný pík.

33. Průmyslový výrobek podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento průmyslový výrobek má formu tyče, ze které je možno obráběním vyrobit jiný výrobek.

34. Průmyslový výrobek podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento průmyslový výrobek má povrch vystavený zátěži.

35. Průmyslový výrobek podle nároku 27, v y z n a č u j í c í s e t í m, že krystalinita zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je nižší než 50 %, tloušťka jeho lamel je nižší než 29 nm a jeho modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa.

36. Způsob výroby zesíťovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z těchto kroků:

získání běžného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti sestávajícího z polymerních řetězců;

ozáření zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti za účelem zesíťování zmíněných polymerních řetězců;

zahřívání zmíněného ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti nad jeho bod tání tak, aby koncentrace volných radikálů v tomto polyethyleny poklesla do té míry, že prakticky není možno zjistit jejich přítomnost v tomto polymeru;

a
ochlazení zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti na teplotu místnosti.

37. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje krok, při kterém se provádí obrábění zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.

38. Způsob podle nároku 37, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje krok, při kterém se provádí sterilizace zmíněného obroběného polyethylenu o velmi vysoké molekulové

hmotnosti.

39. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným běžným polyethylenem o velmi vysoké molekulové hmotnosti je tento polyethylen ve formě tyčoviny, tvarovaného předmětu vyrobeného z tyčoviny, povlaku nebo průmyslového výrobku.

40. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným běžným polyethylenem o velmi vysoké molekulové hmotnosti je tvarovaný výrobek, používaný jako součást protézy, který má tvar kloboučku nebo misky.

41. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným běžným polyethylenem o velmi vysoké molekulové hmotnosti je obráběná tyčovina.

42. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný běžný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má počáteční molekulovou hmotnost vyšší než 2 000 000.

43. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný běžný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti se předeřeje na teplotu pod bodem tání tohoto polyethylenu.

44. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota předeřtí zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je 20 až 135 °C.

45. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota předeřtí zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je 50 °C.

46. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné předeřtí je prováděno v neinertní atmosféře.

47. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné předeřtí je prováděno v inertní atmosféře.
48. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným ozařováním je ozařování elektronovými paprsky a že intenzita dávky tohoto ozařování je 0,05 až 10 Mrad/min.
49. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným ozařováním je ozařování elektronovými paprsky a že intenzita dávky tohoto ozařování je 4 až 5 Mrad/min.
50. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným ozařováním je ozařování -paprsky a že intenzita dávky tohoto ozařování je 0,05 až 0,2 Mrad/min.
51. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno v inertní atmosféře.
52. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno v neinertní atmosféře.
53. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný běžný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je umístěn v izolačním materiálu, jehož účelem je snížit tepelné ztráty při modifikaci zmíněného UHMWPE.
54. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota předeřtí zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, které předchází zmíněnému ozařování, je 100 °C až 135 °C.
55. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota předeřtí zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, které předchází zmíněnému ozařování je 120 °C.

19. 10. 98

56. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná konečná teplota předežhřátí zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, které je dosaženo po zmíněném zahřívání, je vyšší než teplota tání tohoto polyethylenu.

57. Způsob podle nároku 56, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná konečná teplota je 140 °C až 200 °C.

58. Způsob podle nároku 56, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná konečná teplota je 145 °C až 190 °C.

59. Způsob podle nároku 56, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná konečná teplota je 150 °C.

60. Způsob podle nároku 43, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je ozařování elektronovým zářením, kterým je vyvoláno adiabatické zahřívání.

61. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné zahřátí zmíněného ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je způsobeno zmíněným adiabatickým zahříváním.

62. Způsob podle nároku 61, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho součástí je dodatečné zahřívání zmíněného ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti následující po adiabatickém zahřívání, jehož účelem je dosažení takové konečné teploty tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, která je vyšší než teplota tání zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.

63. Způsob podle nároku 62, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná konečná teplota zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po zmíněném dodatečném zahřívání je 140 °C až 200 °C.

64. Způsob podle nároku 62, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná konečná teplota zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po zmíněném dodatečném zahřívání je 145 °C až 190 °C.
65. Způsob podle nároku 62, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná konečná teplota zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po zmíněném dodatečném zahřívání je 150 °C.
66. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná intenzita dávky zmíněného elektronového záření je 2 až 3000 Mrad/min.
67. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná intenzita dávky zmíněného elektronového záření je 7 až 25 Mrad/min.
68. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná intenzita dávky zmíněného elektronového záření je 7 Mrad/min.
69. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m, že celková absorbovaná dávka zmíněného elektronového záření je 1 až 100 Mrad.
70. Způsob podle nároku 60, v y z n a č u j í c í s e t í m, že celková absorbovaná dávka zmíněného elektronového záření je 22 Mrad.
71. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota zmíněného běžného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je rovna pokojové teplotě nebo je nižší.
72. Způsob podle nároku 71, v y z n a č u j í c í s e t í m, že při zmíněném ozařování je používáno elektronové záření, které vyvolává adiabatické zahřívání.

19.10.98

73. Způsob podle nároku 72, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné zahřátí zmíněného ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je vyvoláno zmíněným adiabatickým zahříváním.
74. Způsob podle nároku 73, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho součástí je dodatečné zahřívání zmíněného ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, následující po adiabatickém zahřívání, jehož účelem je dosažení takové konečné teploty zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po ukončení tohoto dodatečného zahřívání, která je vyšší než teplota tání zmíněného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.
75. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno v neinertní atmosféře.
76. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno v inertní atmosféře.
77. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno zářením zvoleným za skupiny tvořené γ -zářením a elektronovým zářením.
78. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno takovou intenzitou dávky, která nedostačuje k tomu, aby došlo k roztavení zmíněného polyethylenu s velmi vysokou molekulovou hmotností.
79. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno γ -zářením, jehož intenzita dávky je 0,005 až 0,2 Mrad/min.
80. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno elektronovým zářením, jehož dávka záření je 0,05 až 3000 Mrad/min.

81. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno dávkou záření 0,05 až 5 Mrad/min.
82. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno elektronovým zářením s energií elektronů 0,5 až 12 MeV.
83. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno tak, že celková absorbovaná dávka je 0,5 až 1000 Mrad.
84. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno tak, že celková absorbovaná dávka je 1 až 100 Mrad.
85. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno tak, že celková absorbovaná dávka je 4 až 30 Mrad.
86. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno tak, že celková absorbovaná dávka je 20 Mrad.
87. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno tak, že celková absorbovaná dávka je 15 Mrad.
88. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je 137 °C až 300 °C.
89. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je 140 °C až 300 °C.

90. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je 145 °C až 300 °C.
91. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je 140 °C až 190 °C.
92. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je 145 °C až 190 °C.
93. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je 150 °C.
94. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je udržována po dobu 0,5 až 24 hodin.
95. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je udržována po dobu 1 hodiny až 3 hodin.
96. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný zahřívací krok je prováděn v prostředí, zvoleném ze skupiny tvořené vzduchem, inertním plynem, reaktivní atmosférou a vakuem.
97. Způsob podle nároku 36, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný ochlazovací krok se provádí tak, že rychlost změny teploty je při něm je vyšší než 0,1 °C/min.
98. Výrobek v souladu s nárokem 36.
99. Způsob výroby zesíťného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, sestávající z těchto kroků:

získání běžného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti;

zahřívání tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti na teplotu, která je vyšší, než teplota tání tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti tak, aby došlo k úplnému roztavení všech krystalických struktur, obsažených v tomto polyethyleny o velmi vysoké molekulové hmotnosti;

ozářování tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti; a

ochlazení tohoto ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti na teplotu 25 °C.

100. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík.

101. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ve zmíněném ochlazeném polyethyleny o velmi vysoké molekulové hmotnosti prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů.

102. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný běžný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti existuje buď ve formě tyčoviny, nebo tvarovaného výrobku vyrobeného z tyče, nebo ve formě povlaku, nebo ve formě průmyslového výrobku.

103. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněným běžným polyethylenem o velmi vysoké molekulové hmotnosti je výrobek ve tvaru kloboučku nebo misky určený k použití jako součást protézy.

104. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný běžný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je vyroben obráběním z tyčoviny.

105. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný běžný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má počáteční střední molekulovou hmotnost vyšší než 2 000 000.
106. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je 145 °C až 230 °C.
107. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je 175 °C až 200 °C.
108. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněná teplota ve zmíněném zahřívacím kroku je udržována po dobu 5 minut až 3 hodiny.
109. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněné ozařování je prováděno zářením zvoleným za skupiny tvořené γ -zářením a elektronovým zářením.
110. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že při zmíněném ozařovacím kroku se na uvedený zahřátý polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti působí dávkou vyšší než 1 Mrad.
111. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ve zmíněném ochlazovacím kroku je ochlazování prováděno rychlostí vyšší než 0,5 °C/min.
112. Způsob podle nároku 99, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje krok, při kterém je prováděno obrábění zmíněného ochlazeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.
113. Výrobek v souladu s nárokem 99.

19.10.98

114. Způsob výroby zesítěného polyethylenu s vysokým stupněm zapletení řetězců o velmi vysoké molekulové hmotnosti, sestávající z těchto kroků:

získání běžného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti;

zahřívání tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti na teplotu, která je vyšší, než teplota tohoto polyethylenu po dobu dostačující k tomu, aby mohlo dojít k zapletení řetězců tohoto polyethylenu;

ozářování tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, aby mohlo dojít k fixaci polymerních řetězců v tomto zapleteném stavu.

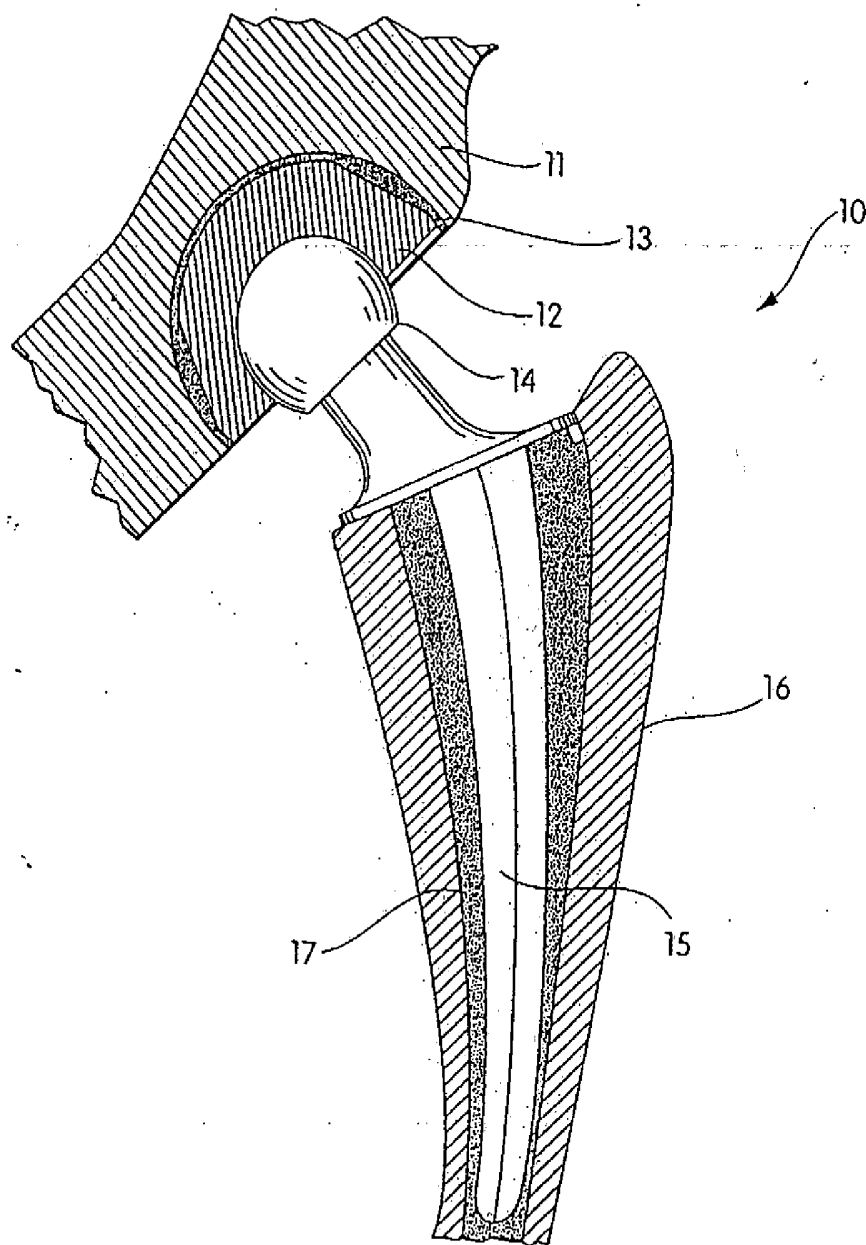
ochlazení tohoto ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti na teplotu 25 °C.

115. Způsob podle nároku 114, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále zahrnuje stupeň, ve kterém je zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti obklopen materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík.

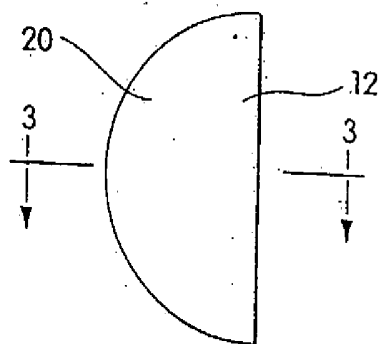
116. Výrobek v souladu s nárokem 114.

117. Způsob výroby protézy pro použití v lékařství z radiálně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že z protézy vyrobené tímto způsobem, jejíž zatěžovaný povrch je tvořen tímto polyethylenem o velmi vysoké molekulové hmotnosti, vzniká při jejím opotřebení při užívání snížené množství částecek.

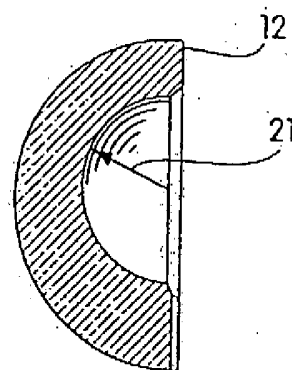
118. Způsob podle nároku 117, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má polymerní strukturu se stupněm krystalinity nižším než 50 %, tloušťkou lamel nižší než 29 nm a modulem pružnosti v tahu nižším než 940 MPa.



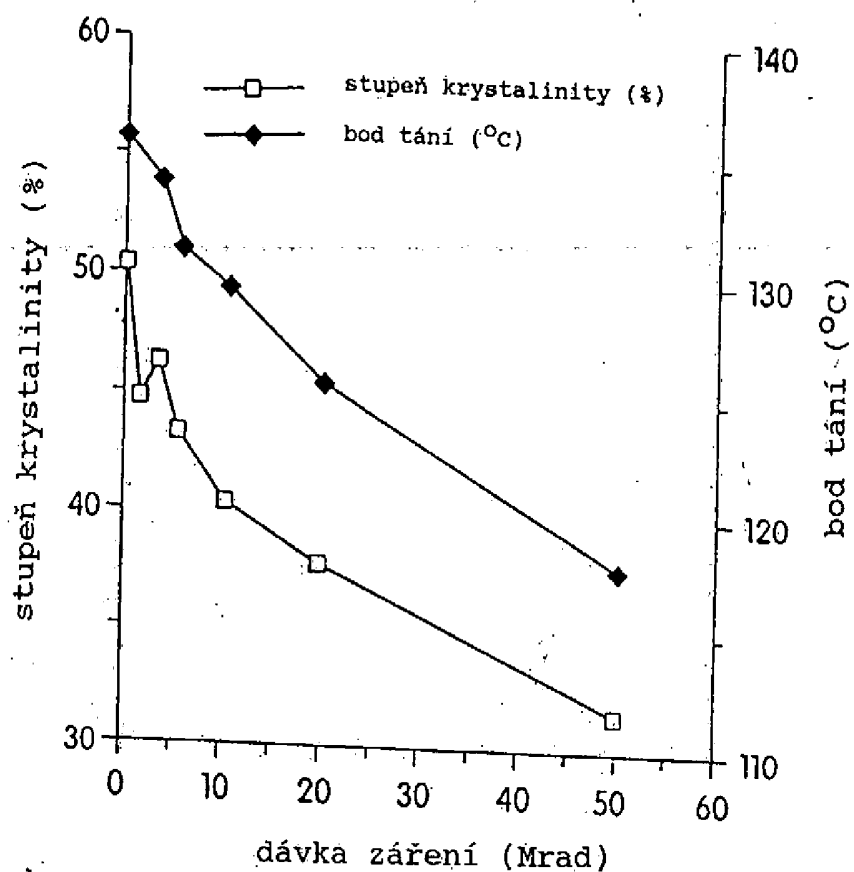
obr. 1



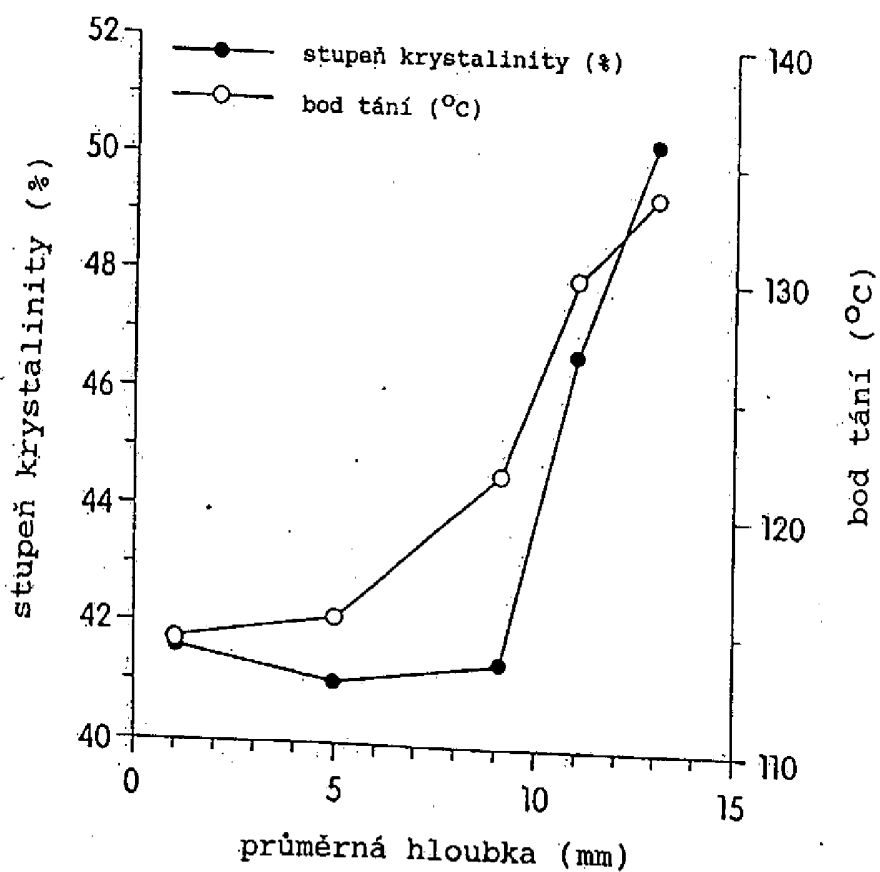
obr. 2



obr. 3



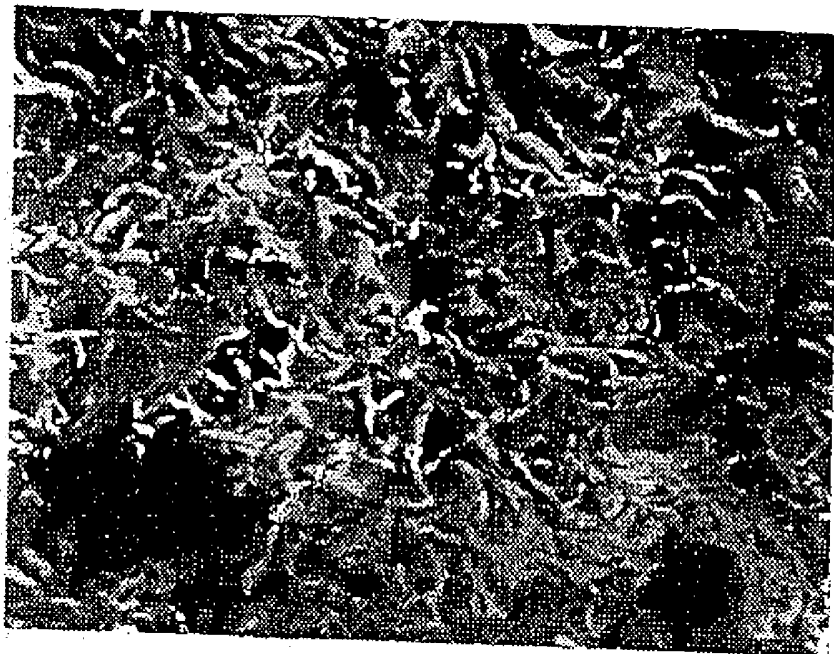
obr. 4



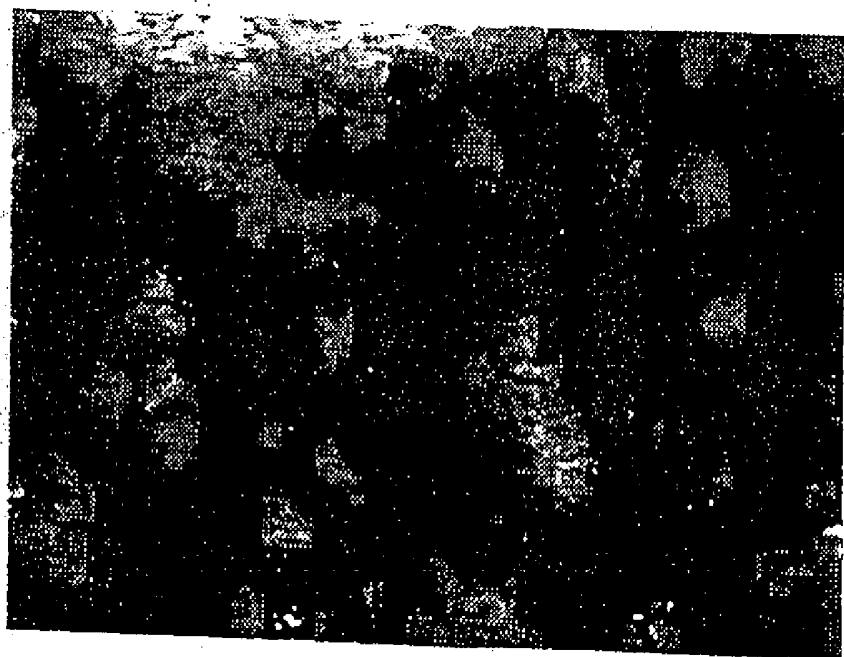
obr. 7

19.10.98

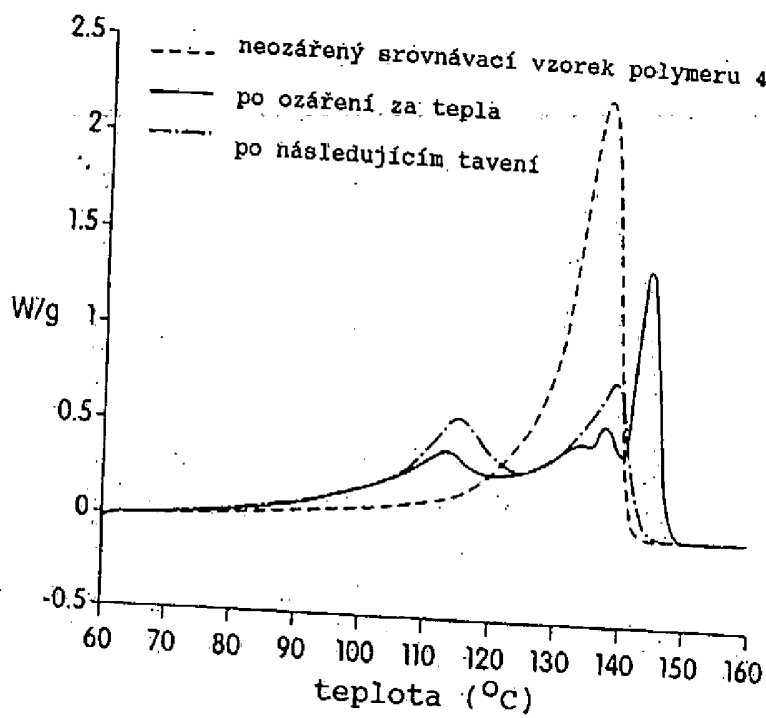
2970-70



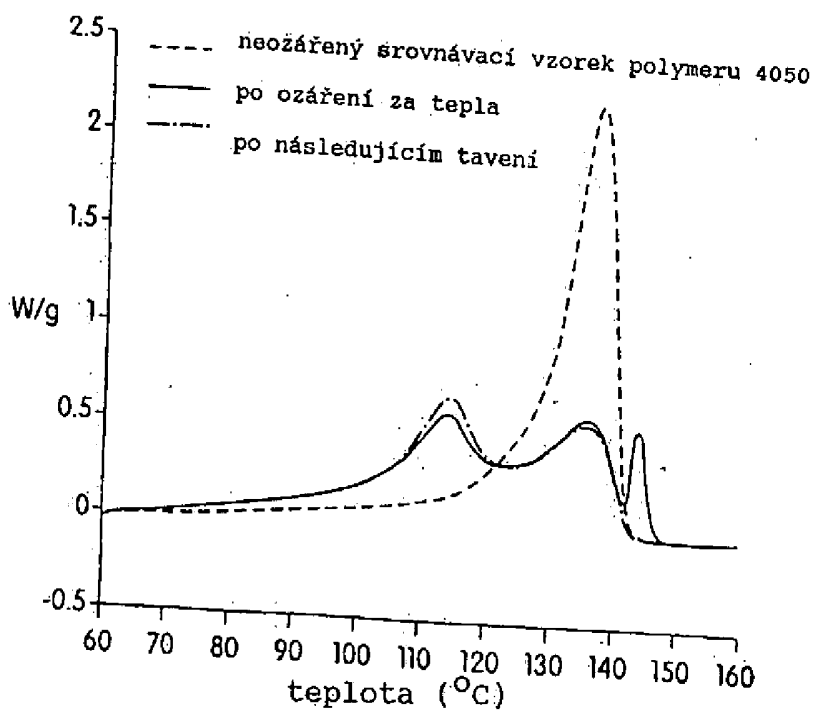
obr. 5



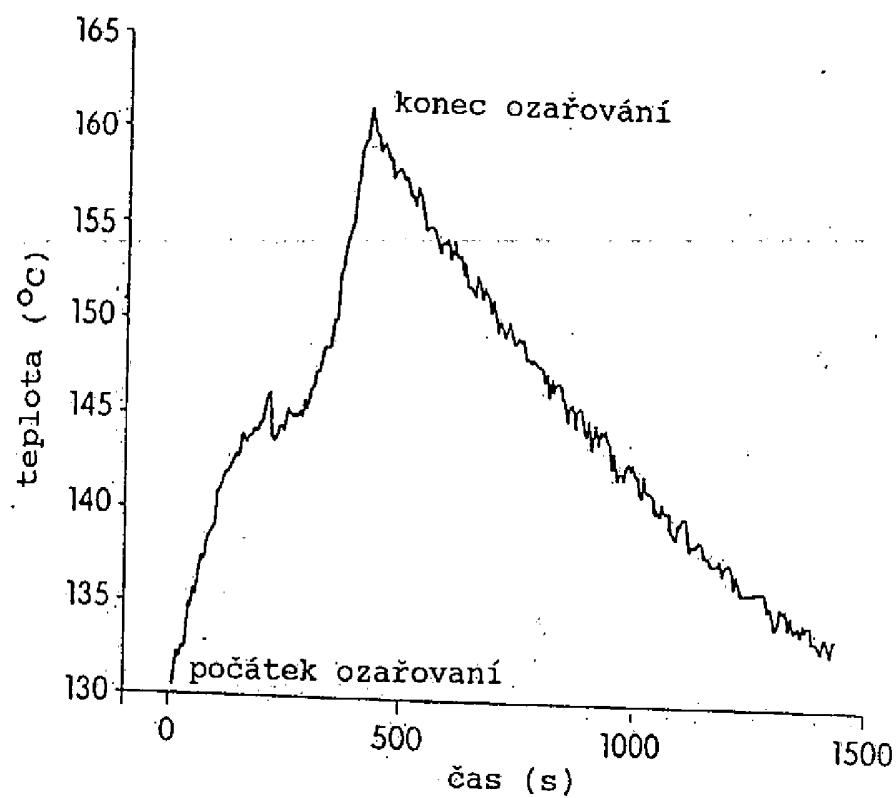
obr. 6



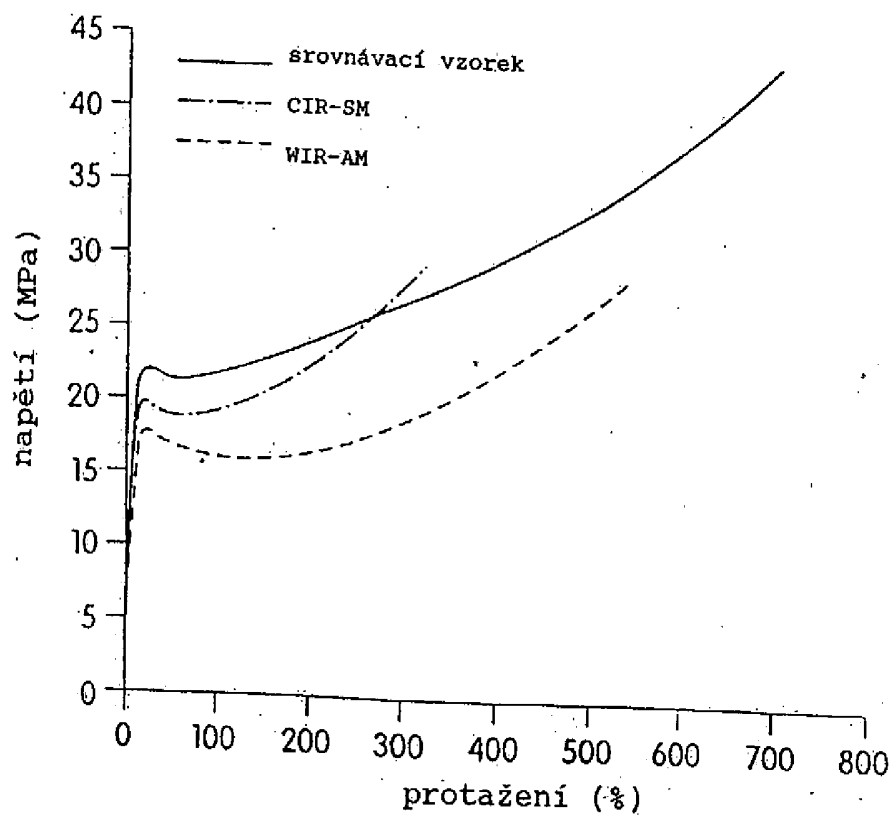
obr. 8



obr. 9



obr. 10



obr. 11