



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102405252 B

(45) 授权公告日 2014.07.02

(21) 申请号 201080015080.8

A61L 27/16(2006.01)

(22) 申请日 2010.03.30

A61L 27/30(2006.01)

(30) 优先权数据

A61L 27/50(2006.01)

61/165,144 2009.03.31 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 6051751 A, 2000.04.18, 说明书第1栏第
54-67行, 第3栏第10-53行以及图1.

2011.09.30

US 5879757 A, 1999.03.09, 说明书第1栏第
5-42行、第2栏第17-27行.

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2003/0208278 A1, 2003.11.06, 说明书第
16, 18, 25, 26段.

PCT/US2010/029137 2010.03.30

US 2008/0319137 A1, 2008.12.25, 说明书第
18, 22, 41段.

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 程星光

WO2010/117752 EN 2010.10.14

(73) 专利权人 捷迈有限公司

地址 美国印第安纳

(72) 发明人 D·L·亚基米奇 B·H·托马斯

L·A·柯里帕特里克

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

(51) Int. Cl.

C08J 7/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

超高分子量聚乙烯的表面改性

(57) 摘要

本发明涉及聚合物,尤其是涉及聚合物的表面改性。在一个示例性的实施方案中,本发明通过在UHMWPE元件与PMMA骨骼接合剂之间产生化学键而提高了UHMWPE元件至PMMA骨骼接合剂的粘合强度。具体而言,在一个示例性的实施方案中,用氧化剂如过氧化氢的水溶液处理待粘合至PMMA骨骼接合剂的UHMWPE元件的表面。在一个示例性的实施方案中,通过用过氧化氢溶液涂抹UHMWPE元件的表面而用过氧化氢处理UHMWPE元件。然后,可以使UHMWPE元件的表面干燥,并将PMMA骨骼接合剂施加至UHMWPE元件的表面。

1. 处理包含抗氧剂稳定化的超高分子量聚乙烯的整形外科植入物的表面以提高骨骼接合剂对其的粘着性的方法，其中所述抗氧剂的存在量为 0.01 重量% 至 3 重量%，该方法包括以下步骤：

用过氧化氢水溶液涂覆整形外科植入物的表面以形成经处理的整形外科植入物表面，其中所述过氧化氢水溶液包含 0.5 重量% 至 10 重量% 的过氧化氢；

定位该整形外科植入物接近于整形外科元件与骨骼之一；及

将骨骼接合剂设置于整形外科植入物的经处理的表面和整形外科元件与骨骼之一之间，从而将该整形外科植入物粘合至整形外科元件与骨骼之一。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述过氧化氢水溶液包含 3 重量% 的过氧化氢。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述抗氧剂包括维生素 C、番茄红素、蜂蜜、6-羟基-2,5,7,8-四甲基色满-2-羧酸、二硫化物、亚磷酸盐、位阻胺、酚、环糊精和类黄酮中的至少一种。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述抗氧剂包括生育酚。

5. 根据权利要求 1 的方法，其还包括在将骨骼接合剂与聚合物的经处理的表面接触之前干燥所述经处理的表面的步骤。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述溶液还包含催化剂。

7. 处理整形外科植入物以提高骨骼接合剂对其的粘着性的方法，该方法包括以下步骤：

提供包含抗氧剂稳定化的超高分子量聚乙烯的整形外科植入物，该植入物具有配合面，其中所述抗氧剂的存在量为 0.01 重量% 至 3 重量%；

将过氧化氢水溶液施加至整形外科植入物的配合面以形成经处理的表面，其中所述过氧化氢水溶液包含 0.5 重量% 至 10 重量% 的过氧化氢；及

将骨骼接合剂设置于整形外科植入物的经处理的表面与邻近的元件之间，由此将整形外科植入物牢固固定至邻近的元件。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述邻近的元件包括另一个整形外科植入物与骨骼之一。

9. 根据权利要求 7 的方法，其中所述过氧化氢水溶液包含 3 重量% 的过氧化氢。

10. 根据权利要求 7 的方法，其中所述抗氧剂包括维生素 C、番茄红素、蜂蜜、6-羟基-2,5,7,8-四甲基色满-2-羧酸、二硫化物、亚磷酸盐、位阻胺、酚、环糊精和类黄酮中的至少一种。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中所述抗氧剂包括生育酚。

12. 根据权利要求 7 的方法，其还包括在将骨骼接合剂与经处理的表面接触之前干燥所述经处理的表面的步骤。

13. 整形外科组件，其包括：

包含抗氧剂稳定化的超高分子量聚乙烯的整形外科植入物，该整形外科植入物具有通过用过氧化氢水溶液涂覆整形外科植入物的表面而形成的经处理的表面，其中所述抗氧剂的存在量为 0.01 重量% 至 3 重量%，所述过氧化氢水溶液包含 0.5 重量% 至 10 重量% 的过氧化氢；及

接触整形外科植入物的经处理的表面的骨骼接合剂的层。

14. 根据权利要求 13 的整形外科组件,其中所述骨骼接合剂包括聚甲基丙烯酸甲酯。
15. 根据权利要求 13 的整形外科组件,其中所述抗氧剂包括维生素 C、番茄红素、蜂蜜、6-羟基-2, 5, 7, 8-四甲基色满-2-羧酸、二硫化物、亚磷酸盐、位阻胺、酚、环糊精和类黄酮中的至少一种。
16. 根据权利要求 15 的整形外科组件,其中所述抗氧剂包括生育酚。
17. 根据权利要求 15 的整形外科组件,其中所述抗氧剂的存在量为 0.1 重量%至 0.6 重量%。
18. 根据权利要求 13 的整形外科组件,其中所述过氧化氢水溶液包含 3 重量%的过氧化氢。
19. 根据权利要求 13 的整形外科组件,其中所述整形外科组件包括关节连接表面。

超高分子量聚乙烯的表面改性

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物，尤其是涉及聚合物的表面改性。

背景技术

[0002] 超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 通常用于形成整形外科植入元件，例如胫骨、髌骨、髌臼和肩臼元件。为了将 UHMWPE 元件牢固固定至患者体内的骨骼，可以使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 骨骼接合剂。PMMA 骨骼接合剂通过机械固定而将 UHMWPE 元件牢固固定至患者的骨骼。具体而言，PMMA 被接收在骨骼中和在 UHMWPE 元件中的不规则表面中。在 PMMA 聚合时，其在骨骼与 UHMWPE 元件之间产生机械互锁。因此，UHMWPE 元件至骨骼的固定主要依赖于 UHMWPE 元件和骨骼的表面几何形状。为了改善在 UHMWPE 元件与骨骼之间的机械互锁，可以在 UHMWPE 元件中加工出凹进或凸出的区域，用于接收额外的 PMMA 骨骼接合剂。

发明内容

[0003] 本发明涉及聚合物，尤其是涉及聚合物的表面改性。在一个示例性的实施方案中，本发明通过在 UHMWPE 元件与 PMMA 骨骼接合剂之间产生化学键而提高了聚合物元件如 UHMWPE 元件与聚合物骨骼接合剂或丙烯酸骨骼接合剂如 PMMA 骨骼接合剂的粘合强度。具体而言，在一个示例性的实施方案中，用氧化剂如过氧化氢的水溶液处理待粘合至 PMMA 骨骼接合剂的 UHMWPE 元件的表面。在一个示例性的实施方案中，通过用过氧化氢溶液涂抹 UHMWPE 元件的表面而用过氧化氢处理 UHMWPE 元件。然后，可以将 UHMWPE 元件的表面干燥，并将 PMMA 骨骼接合剂施加至 UHMWPE 元件的表面。额外地，若用 PMMA 骨骼接合剂将两个不同的 UHMWPE 元件粘合在一起，则可以用过氧化氢处理这两个待粘合在一起的 UHMWPE 元件的表面。

[0004] 在一个示例性的实施方案中，本发明的技术可以与抗氧剂稳定化的聚合物如抗氧剂稳定化的 UHMWPE 组合使用。例如可以通过将 UHMWPE 与抗氧剂如生育酚机械混合或其他方式结合而形成抗氧剂稳定化的 UHMWPE，然后形成 UHMWPE 元件。在此实施方案中，可以用过氧化氢处理抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件，然后使用 PMMA 骨骼接合剂以将抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件牢固固定至骨骼或者经抗氧剂稳定化或未经抗氧剂稳定化的另一个 UHMWPE 元件。通过过氧化氢表面处理，提高了在抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件与 PMMA 骨骼接合剂之间的粘合强度。

[0005] 有利地，通过用氧化剂如过氧化氢处理 UHMWPE 元件或抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的表面，然后使用聚合物骨骼接合剂或丙烯酸骨骼接合剂如 PMMA 骨骼接合剂以将 UHMWPE 的经处理的表面牢固固定至骨骼或其他的物体，显著提高了在 PMMA 与 UHMWPE 元件之间的粘合强度。这可以为可至少部分地或完全由 UHMWPE 或抗氧剂稳定化的 UHMWPE 制成的整形外科元件的数量增加做好准备。

[0006] 在其一个方案中，提供一种方法以处理聚合物表面，从而提高骨骼接合剂的粘着性。该方法包括以下步骤：提供包含氧化剂的水溶液；用该溶液涂覆聚合物的表面以形成

经处理的表面；定位该聚合物接近于整形外科元件与骨骼之一；及将骨骼接合剂设置于聚合物的经处理的表面和整形外科元件与骨骼之一之间，从而将该聚合物粘合至整形外科元件与骨骼之一。

[0007] 在其另一个方案中，提供一种方法以处理整形外科植入物以提高骨骼接合剂的粘着性。该方法包括以下步骤：提供包含聚合物的整形外科植入物，该植入物具有配合面；提供过氧化氢水溶液；将该过氧化氢溶液施加至整形外科植入物的配合面以形成经处理的表面；及通过将骨骼接合剂设置于整形外科植入物的经处理的表面与邻近的元件之间而将整形外科植入物牢固固定至邻近的元件。

[0008] 在其再一个方案中，提供整形外科组件，其包括：包含聚合物的整形外科植入物，该整形外科植入物具有通过用过氧化氢溶液涂覆整形外科植入物的表面形成的经处理的表面；以及接触整形外科植入物的经处理的表面的骨骼接合剂的层。

附图说明

[0009] 参照本发明的实施方案的以下描述连同附图，使本发明的以上所述的及其他特征和优点以及实现这些特征和优点的方式变得更加清楚，及更好地理解本发明本身，其中：

[0010] 图 1 为本发明的示例性的整形外科假体的透视图；

[0011] 图 2 为显示未经表面改性及经不同的过氧化氢表面处理的粘合至骨骼接合剂的 1.3 英寸直径的 UHMWPE 和抗氧剂稳定化的 UHMWPE 圆柱体的拉脱强度的柱状图；及

[0012] 图 3 为拉脱测试装置的透视图，显示了通过 PMMA 骨骼接合剂相互牢固固定的 1.3 英寸直径的相对的 UHMWPE 圆柱体。

具体实施方式

[0013] 在所有的图示中，相应的参考标记代表相应的部件。其中举例描述了本发明的一个优选的实施方案，不应将该举例看作是以任何方式对本发明范围的限制。

[0014] 聚合物如 UHMWPE 通常用于形成医疗器械，如整形外科假体。例如，UHMWPE 可用于形成整个的医疗器械，如髌骨植入物。或者，如图 1 所示，UHMWPE 可用于形成医疗器械的元件，如胫骨植入物 10 的关节表面元件 12，而胫骨植入物 10 的盘形元件 14 可由不同的材料形成，例如金属。额外地，抗氧剂稳定化的 UHMWPE 也可用于形成医疗器械。

[0015] 为了形成抗氧剂稳定化的 UHMWPE，可以将 UHMWPE 粉末与抗氧剂相结合。通过由抗氧剂稳定化的聚合物形成医疗器械，聚合物中的一些自由基被淬灭（捕捉，quench），这减少了氧化作用，并相应地延长了聚合物的使用寿命。例如，可以形成 UHMWPE 以包含抗氧剂，如维生素 C、番茄红素、蜂蜜、6-羟基-2,5,7,8-四甲基色满-2-羧酸、二硫化物（例如壬基酚二硫化物）、亚磷酸盐、位阻胺、酚、环糊精、类黄酮和 / 或生育酚，即维生素 E。额外地，可以使用任意的生育酚，如 d-α - 生育酚、d/l-α - 生育酚或 α - 生育酚乙酸酯。因此，除非在此另有特别说明，以其一般形式的术语“生育酚”是指所有的生育酚。已转让给本发明的受让人的、于 2008 年 4 月 10 日提交的、名称为“用于医疗器械应用的抗氧剂稳定化的交联的超高分子量聚乙烯 (ANTIOXIDANT STABILIZED CROSSLINKED ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLY-ETHYLENE FOR MEDICAL DEVICE APPLICATIONS)”的、第 2008/0319137 号共未

决美国专利公开描述了用于将 UHMWPE 与抗氧剂相结合的示例性方法,在此特意引入其公开的全部内容作为参考。

[0016] 在将 UHMWPE 与生育酚相结合以形成抗氧剂稳定化的 UHMWPE 的过程中,可以采用能够获得这些组分的基本上均匀的混合物的任何原理和 / 或方法。在一个示例性的实施方案中,使用溶剂混合物。在溶剂混合物中,将生育酚与挥发性溶剂混合以降低生育酚的粘度,并促进生育酚与 UHMWPE 的均匀混合。一旦生育酚与溶剂混合,则可以例如利用锥形混合器将生育酚 / 溶剂混合物与 UHMWPE 相结合。然后,使溶剂蒸发,仅留下抗氧剂稳定化的 UHMWPE。在另一个示例性的实施方案中,可以通过精确涂覆或雾化而将生育酚与 UHMWPE 混合。例如,使用连接至实验室分子精确涂覆机的 MP-1MULTI-PROCESSORTM 流化床,其购自 Niro 公司, Columbia, Maryland, 可以将生育酚精确涂覆在 UHMWPE 粉末上。MULTI-PROCESSORTM 是公司的商标。

[0017] 在另一个示例性的实施方案中,可以采用低强度混合。低强度混合,即低剪切力混合,可以使用 Diosna P100 型造粒机进行,其购自 Diosna 有限公司, Osnabrück, 德国, Multimixing S.A 的子公司。在另一个示例性的实施方案中,可以采用高剪切力混合。UHMWPE 和生育酚的高剪切力混合可以使用 RV02E 或 R05T 型高剪切力混合机进行,均可商购自 Eirich Machines, Gurnee, Illinois。替代性地,高剪切力混合可以使用 Collette ULTIMAPROTM 75 型一锅处理器进行,其购自 Niro 公司, Columbia, Maryland。ULTIMAPROTM 是 Niro 公司的商标。基于测试上述用于将 UHMWPE 与生育酚相结合的方法的结果,高剪切力混合看上去提供有利的结果,包括可接受的均匀性和低数量的指示区,即相对于周围环境区域具有高的生育酚浓度的区域,其是如通过在紫外光下的视觉检查或者通过化学测量如红外光谱或气相色谱所确定的。额外地,在其他示例性的实施方案中,可以将流化床、乳液聚合、静电沉淀、颗粒的润湿或涂覆、和 / 或母料混合用于将 UHMWPE 和生育酚相结合。

[0018] 与用于将 UHMWPE 和生育酚相结合以形成抗氧剂稳定化的 UHMWPE 的方法无关,将这些组分以获得 0.01 重量% 至 3 重量% 的生育酚浓度所需的比例相结合。在示例性的实施方案中,生育酚浓度例如可以低至 0.01 重量%、0.05 重量%、0.1 重量%、0.25 重量% 及 0.5 重量%,或者高至 0.6 重量%、0.8 重量%、1.0 重量%、2.0 重量% 及 3.0 重量%。在确定包含在抗氧剂稳定化的 UHMWPE 中的生育酚的合适的量时,存在两个相对抗的考虑。具体而言,所选的量必须足够高以淬灭 UHMWPE 中的自由基,但是还必须足够低以允许充分的交联,从而保持抗氧剂稳定化的 UHMWPE 的可接受的耐磨性。在一个示例性的实施方案中,采用 0.1 至 0.6 重量% 的生育酚范围以成功淬灭自由基,同时仍然保持可接受的耐磨性。

[0019] 如上所述,聚合物骨骼接合剂或丙烯酸骨骼接合剂,通常用于将 UHMWPE 元件牢固固定至骨骼或至可由 UHMWPE、金属、陶瓷或其他生物相容性材料形成的另一个整形外科元件。例如,在修补外科手术期间,外科医生可以铰除一部分老的抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件,并利用 PMMA 骨骼接合剂将新的 UHMWPE 元件粘合至老的抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的剩余部分。作为另一个例子,及如图 1 所示,外科医生可以利用 PMMA 骨骼接合剂将关节表面元件 12 粘合至胫骨植入物 10 的盘形元件 14 上。然而,由于抗氧剂如生育酚的自由基清除特性,PMMA 骨骼接合剂的自由基聚合作用可能被接近抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的表面的抗氧剂抑制。PMMA 骨骼接合剂可以包括甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、甲基丙烯酸的酯或者包含聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚苯乙烯的

共聚物。

[0020] 为了抵消抗氧剂和抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的自由基清除效应,可以将氧化剂如过氧化氢施加至抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的表面,该面将要接收 PMMA 骨骼接合剂。外科医生可以避免施加过氧化氢至抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的其他表面,包括关节连接表面。在图 1 所示的实施方案中,例如,外科医生可以将过氧化氢施加至关节表面元件 12 的底面 16,该面将要接收用于将表面元件 12 粘合至胫骨植入物 10 的盘形元件 14 上的 PMMA 骨骼接合剂。外科医生可以避免将过氧化氢施加至关节表面元件 12 的关节连接表面 18。通过用氧化剂如过氧化氢处理 UHMWPE 元件的表面,提高了 PMMA 骨骼接合剂至抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的粘合强度。在以下的实施例中详细分析 PMMA 骨骼接合剂至抗氧剂稳定化的 UHMWPE 的粘合强度的提高。

[0021] 除了过氧化氢,可以在此详细描述的方式用于处理 UHMWPE 或抗氧剂稳定化的 UHMWPE 的其他氧化剂包括:氧、臭氧、过氧化物酶、过氧化脲、过碳酸钠、钙过氧化物、镁过氧化物、单过硫酸钾、一水合过硼酸钠、臭氧化物、硫酸、硝酸、柠檬酸、氟磺酸、三氧化硫、高锰酸钾和 / 或二价铜盐。与其他氧化剂相比,过氧化氢可以更容易地获得,更廉价,更低腐蚀性,并且在操作室内更安全地使用。

[0022] 连同氧化剂一起, UHMWPE 元件还可用促进氧化剂分解的催化剂进行处理。例如, UHMWPE 元件可以用过氧化氢和过氧化氢酶处理,其发挥催化过氧化氢分解成水和氧的作用。

[0023] 有利地,通过用过氧化氢处理抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的表面,提高了 PMMA 骨骼接合剂至 UHMWPE 元件的粘合强度。额外地,因为过氧化氢容易获得,并且在操作室内安全地使用,如上所讨论,外科医生可以在外科手术期间或之前不久对抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件实施过氧化氢处理。替代性地,在一个示例性的实施方案中,在由外科医生接收抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件之前,由制造商对抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件实施过氧化氢处理。

[0024] 本发明的发明人最初以为,过氧化氢处理可以抵消抗氧剂稳定化的 UHMWPE 在抑制 PMMA 骨骼接合剂聚合中的自由基清除效应,推论是可以预计到 PMMA 骨骼接合剂与未经抗氧剂稳定化而用过氧化氢处理的 UHMWPE 的粘合强度没有提高。然而,如以下实施例中所述,未经抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的过氧化氢处理导致 PMMA 至 UHMWPE 元件表面的粘合强度的明显提高。因此,本发明的发明人现在相信,氧化剂处理永久地使 UHMWPE 元件的表面改性,以提高在 PMMA 骨骼接合剂与 UHMWPE 元件之间的粘合强度。这一看法得到以下事实的支持,在允许过氧化氢表面处理以进行干燥之后,由过氧化氢处理产生的有利效应仍然存在。因此,本发明的发明人相信,该效应并不是由在粘合至 PMMA 骨骼接合剂时存在于 UHMWPE 元件的表面上的过氧化氢产生的结果,而是由 UHMWPE 元件的永久表面改性产生的结果。

[0025] 导致 PMMA 骨骼接合剂至已用过氧化氢处理的 UHMWPE 的粘合强度提高的确切原理是未知的,但是认为表面处理导致 UHMWPE 表面的氧化,这形成醇、酮和羧酸。这使 UHMWPE 的表面具有亲水性,提高了 UHMWPE 的可润湿性。额外地,过氧化物可以在 UHMWPE 的表面上形成自由基,其与 PMMA 的甲基丙烯酸甲酯单体反应生成接枝的结构。此外,相信过氧化氢表面处理还可以松开一些低分子量聚乙烯链,导致表面微粗糙化。

[0026] 为了对 UHMWPE 或抗氧剂稳定化的 UHMWPE 元件的表面实施过氧化氢处理,可以用过氧化氢水溶液涂抹 UHMWPE 元件的表面,或者可以将 UHMWPE 元件的表面浸入过氧化氢溶液的浴中。在示例性的实施方案中,过氧化氢的浓度可以低至 0.5 重量%且高至 30 重量%。例如,在示例性的实施方案中,过氧化氢在过氧化氢水溶液中的浓度可以低至 0.5 重量%、1.0 重量%、1.5 重量%、2.0 重量% 及 2.5 重量%,或者高至 3.0 重量%、4.0 重量%、5.0 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量% 及 30 重量%。

[0027] 在此特别是关于 UHMWPE,尤其是抗氧剂稳定化的 UHMWPE 进行详细描述时,还可以对其他聚合物进行过氧化氢处理,该聚合物是经抗氧剂稳定化的或未经抗氧剂稳定化的,如乙烯 - 乙烯醇 (EVA)、聚碳酸酯和聚芳基醚酮 (PAEK),如聚醚醚酮 (PEEK),以提高聚合物与骨骼接合剂的粘合强度。

[0028] 以下非限制性的实施例阐明了本发明的各种特征和特性,不应将其看作是对本发明的任何限制。

[0029] 实施例 1

[0030] 过氧化氢处理对 UHMWPE 的拉脱强度的影响

[0031] 第一实施例阐明了过氧化氢处理对 UHMWPE 的拉脱强度的影响。

[0032] 除非另有说明,以下缩写在整个此部分使用。

[0033] 表 1 缩写

[0034]

缩写	全称
UHMWPE	超高分子量聚乙烯
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
重量%	重量百分比
psi	磅每平方英寸
T-Test	采取不同变化的两个样品
VE	生育酚
stdev	标准差

[0035] 研究了粘合至 PMMA 骨骼接合剂的、经抗氧剂稳定化及未经抗氧剂稳定化的 UHMWPE 在用过氧化氢表面改性之前及之后的拉脱强度。

[0036] 为了制备抗氧剂稳定化的 UHMWPE 以进行测试, GUR 1050 医学级 UHMWPE 粉末购自 Ticona, 其北美总部在 Florence, Kentucky。d/l-α - 生育酚购自 DSM Nutritional Products 公司, Geleen, 荷兰。将 GUR 1050 与 d/l-α - 生育酚机械混合, 并用 Quadrant 压实, Lenzburg, 瑞士。将 GUR1050 树脂与 d/l-α - 生育酚混合, 以产生三种不同的抗氧剂稳定化的 UHMWPE 混合物, 一种具有 0.2 重量% 的 d/l-α - 生育酚浓度, 另一种具有 0.5 重量% 的 d/l-α - 生育酚浓度, 第三种具有 1.0 重量% 的 d/l-α - 生育酚浓度。然后将所得的抗氧

剂稳定化的 UHMWPE 混合物加热至 40°C，并施加 150kGy 计量的电子束辐射，于 Studer 股份公司, Däniken, 瑞士，导致抗氧剂稳定化的 UHMWPE 混合物交联。除了这三种不同浓度的交联的抗氧剂稳定化的 UHMWPE，为了比较还测试取自由非交联的 GUR1050 形成的传统 UHMWPE 的棒材的对照样品，及 Longevity® 交联的 UHMWPE 的样品，可商购自 Zimmer 公司，Warsaw, Indiana。Longevity® 是 Zimmer 公司的注册商标。

[0037] 然后，将 5 种不同类型的 UHMWPE 样品均挤压模塑成棒材。然后，将这些棒材在车床上车削形成 1.3 英寸直径的圆柱体，然后将其切割成一系列配合的半圆柱体 100, 102，如图 3 所示，每个半圆柱体 100, 102 的长度约为 1.3 英寸。然后，在每个半圆柱体 100, 102 的一端 104, 106 钻入导向孔（未示出）。然后，将带螺纹的环首螺栓 108, 110 旋入在 UHMWPE 圆柱体对的每个反向的半体 100, 102 的一端 104, 106 中的导向孔中。然后，准备 UHMWPE 圆柱体对的每个反向的半体 100, 102 的另一端 112, 114 以接收 PMMA 骨骼接合剂 116。具体而言，将 UHMWPE 圆柱体对的反向的半体 100, 102 与环首螺栓 108, 110 相对的端面 112, 114 在车床上进行表面平滑化，以确保待接合的表面是基本上平坦的，其位于基本上垂直于圆柱体轴 118 的方向上，并且具有均匀的表面粗糙度。

[0038] 为了避免 UHMWPE 圆柱体过热，在机械加工过程中用冷气枪冷却每个圆柱体。使用异丙醇对车床的切削工具进行清洁，然后对每个 UHMWPE 圆柱体进行机械加工。

[0039] 一旦进行机械加工，若对 UHMWPE 圆柱体对 100, 102 实施过氧化氢处理，则使用清洁的棉拭子将所期望的浓度的过氧化氢溶液即 3% 过氧化氢溶液或 30% 过氧化氢溶液涂抹在 UHMWPE 圆柱体对的反向的半体 100, 102 与环首螺栓 108, 110 相对的端面 112, 114 上，直至表面 112, 114 充分润湿。然后，通过用不含麻布的擦子擦吸端面 112, 114 以去除存在于 UHMWPE 圆柱体 100, 102 的端面 112, 114 上的任何过氧化氢溶液，从而对端面 112, 114 进行干燥。

[0040] 在将圆柱体对 100, 102 接合在一起之前，不对 UHMWPE 圆柱体 100, 102 的经机械加工的表面 112, 114 进行清洁，下面详细地加以描述，并小心地保持表面 112, 114 在接合之前不被污染。

[0041] 为了准备 UHMWPE 圆柱体对的反向的半体 100, 102 以接收骨骼接合剂 116，切割一定长度的遮蔽胶带，并以粘性面向上定位在一张纸上，该纸具有画在纸上的一系列垂直线以方便胶带的对准。然后用笔对该胶带作标记以画出在平行于胶带长轴的方向上穿过胶带延伸的位于中间的均匀的 0.35 英寸间隙。将 UHMWPE 圆柱体对的每个反向的半体 100, 102 以其端面 112, 114 与环首螺栓 108, 110 相对地排列，沿着胶带上的一个标记延伸，从而使反向的半体 100, 102 的圆柱体轴 118 垂直于胶带的长轴，环首螺栓 108, 110 的开口以相对于圆柱体公共轴 118 上的另一个旋转 90 度而进行偏转。然后将半圆柱体 100, 102 沿着胶带卷动，以将一部分胶带缠绕每个反向的半圆柱体 100, 102，并在反向的半圆柱体 100, 102 的端面 112, 114 之间形成 0.35 英寸的间隙。然后通过在胶带中切割具有约 0.25 英寸边长的正方形的 3 条边以形成襟片，从而在胶带中形成入口端。

[0042] 然后，将 PMMA 骨骼接合剂 116 在开口的碗中混合，输送至骨骼接合剂料盒，并通过小喷嘴进行注射，定位该小喷嘴穿过遮蔽胶带中的襟片，以将 PMMA 骨骼接合剂 116 注射至 UHMWPE 圆柱体对的反向的半体 100, 102 之间的间隙中。然后，将每个圆柱体对 100, 102 的襟片封闭，并允许 PMMA 骨骼接合剂 116 硬化 60 分钟。PMMA 骨骼接合剂 116 是 Osteobond® 共

聚物骨骼接合剂,分类号 1101-08,批号 60438914,可商购自 Zimmer 公司,Warsaw, Indiana。Osteobond®是 Zimmer 公司的注册商标。经过 60 分钟之后,将遮蔽胶带从 UHMWPE 圆柱体 100,102 揭除掉。

[0043] 然后,参照图 3,将从 UHMWPE 圆柱体的反向的半体 100,102 的末端延伸的环首螺栓 108,110 牢固固定至型号 3345 的 Instron 机械测试机,以确定在 PMMA 骨骼接合剂 116 与 UHMWPE 圆柱体的反向的半体 100,102 之间的粘合的断裂点。具体而言,通过将螺栓 122 穿过固定至圆柱体 102 的环首螺栓 110 及穿过安装在 Instron 机械测试机的底板上的底部 U 形夹,从而将 UHMWPE 圆柱体对的反向的半体之一 102 固定至 Instron 机械测试机。通过将螺栓 120 穿过固定至圆柱体 100 的环首螺栓 108 及穿过连接至转环铰接的顶部 U 形夹,该转环铰接连接至 Instron 机械测试机的十字头上的负载传感器,从而将 UHMWPE 圆柱体对的另一个反向的半体 100 固定至 Instron 机械测试机。在 UHMWPE 圆柱体的环首螺栓 108 与转环铰接的旋转轴之间采用 90 度的偏转,以确保施加至 UHMWPE 圆柱体 100,102 的力均匀地穿过 UHMWPE- 骨骼接合剂界面 112,114。采用十字头速率为 0.050 英寸每分钟的张力测试法,记录关于在十字头移动期间直至发生断裂时施加至圆柱体的最大力的数据,以确定在 UHMWPE- 骨骼接合剂界面 112,114 处的以磅计的拉脱强度。所有测试的样品均在两个 UHMWPE- 骨骼接合剂界面 112,114 之一处发生断裂。

[0044] 下面如图 2 和表 2 至 4 中给出的结果所示,通过用过氧化氢处理 UHMWPE 圆柱体的反向的半体 100,102 的表面,然后将其与 PMMA 骨骼接合剂 116 牢固固定在一起,显著提高了拉脱强度,即导致 UHMWPE/PMMA 骨骼接合剂的粘合发生断裂所需的力的大小。如以下的表 2 至 4 所示,重复进行粘合强度的测试,直至在未用过氧化氢处理,用 3 重量% 过氧化氢溶液进行过氧化氢处理,及用 30 重量% 过氧化氢处理(溶液)进行过氧化氢处理的情况下进行测试,如上所述。

[0045] 表 2 未经表面处理的拉脱强度 (psi)

[0046]

测试 编号	对照	Longevity	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (0.2 重量% VE)	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (0.5 重量% VE)	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (1.0 重量% VE)
1	64.04	58.18	0.31	32.55	12.22
2	41.32	56.42	8.45	17.49	15.58
3	135.26	16.01	109.75	1.31	38.26
4	32.53	12.14	7.61	10.92	8.59
5	106.50	54.38	25.12	113.43	85.90
6	60.86	41.03	12.23	28.43	0.08
7	25.02	20.09	55.96	0.52	16.78
8	87.20	104.04	99.51	26.57	29.79
9	57.16	76.21	48.43	31.42	23.58
10	62.77	39.94	133.66	7.66	46.31
平均	67.27	47.84	50.10	27.03	27.71
stdev	33.99	28.58	48.42	32.67	24.72
T-Test	对照 P		0.185	0.373	0.015
	Longevity P	0.185		0.901	0.147
					0.109

[0047] 表 3 经 3 重量%过氧化氢表面处理的拉脱强度 (psi)

[0048]

测试 编号	对照	Longevity	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (0.2 重量% VE)	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (0.5 重量% VE)	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (1.0 重量% VE)
1		219.27	257.10	195.97	115.67
2	164.71	187.03	279.29	172.95	116.48
3	284.50	174.51	265.05	231.35	177.19
4	267.08	127.28	298.94	144.06	144.04
平均	238.76	177.02	275.10	186.08	138.35
Stdev	64.72	38.15	18.36	36.90	29.06
T-Test	3 重量%P	0.048	0.004	0.000	0.001
	提高	355%	370%	549%	688%
					499%

[0049] 表 4 经 30 重量%过氧化氢表面处理的拉脱强度 (psi)

[0050]

测试 编号	对照	Longevity	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (0.2 重量% VE)	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (0.5 重量% VE)	抗氧剂 稳定化的 UHMWPE (1.0 重量% VE)
1	127.86	62.46	135.20	111.00	87.99
2	114.34	91.04	159.56	106.77	100.19
3	141.15	136.81	124.55	77.89	130.11
平均	127.78	96.77	139.77	98.55	106.10
stdev	13.41	37.50	17.95	18.02	21.67
T-Test	30 重量%P	0.001	0.128	0.001	0.003
	提高	190%	202%	279%	365%
					383%

[0051] 实施例 2

[0052] 过氧化氢处理对 UHMWPE 的可润湿性的影响

[0053] 第二实施例阐明过氧化氢处理对 UHMWPE 的可润湿性的影响。

[0054] UHMWPE 样品由 Durasul® 交联的 UHMWPE 的块材制得, 可商购自 Zimmer 公司, Warsaw, Indiana。Durasul® 是 Zimmer 公司的注册商标。一些 UHMWPE 样品用 3%过氧化氢溶液涂抹, 而其他的不进行处理。

[0055] 使用两种不同的测试溶液 - 水和牛血清, 测量 UHMWPE 样品的可润湿性。用水作为

测试溶液时,水滴的平均接触角由在未经处理的 UHMWPE 样品上的 88.89° 下降至在用过氧化氢处理的 UHMWPE 样品上的 78.98° ,这表明用过氧化氢处理的 UHMWPE 样品的可润湿性提高。类似地,用牛血清作为测试溶液时,牛血清液滴的平均接触角由在未经处理的 UHMWPE 样品上的 79.96° 下降至在用过氧化氢处理的 UHMWPE 样品上的 78.59° ,这表明用过氧化氢处理的 UHMWPE 样品的可润湿性提高。

[0056] 本发明被描述为具有优选的设计,同时本发明可以在这些公开的内容的精神和范围内进一步改变。因此,本申请意欲包括本发明使用其一般原理的任何改变、应用或修改。此外,本申请意欲包括从这些公开的内容出发在本发明所属的技术领域中已知或通常的实践中的改变,其落入所附权利要求书的限制之内。

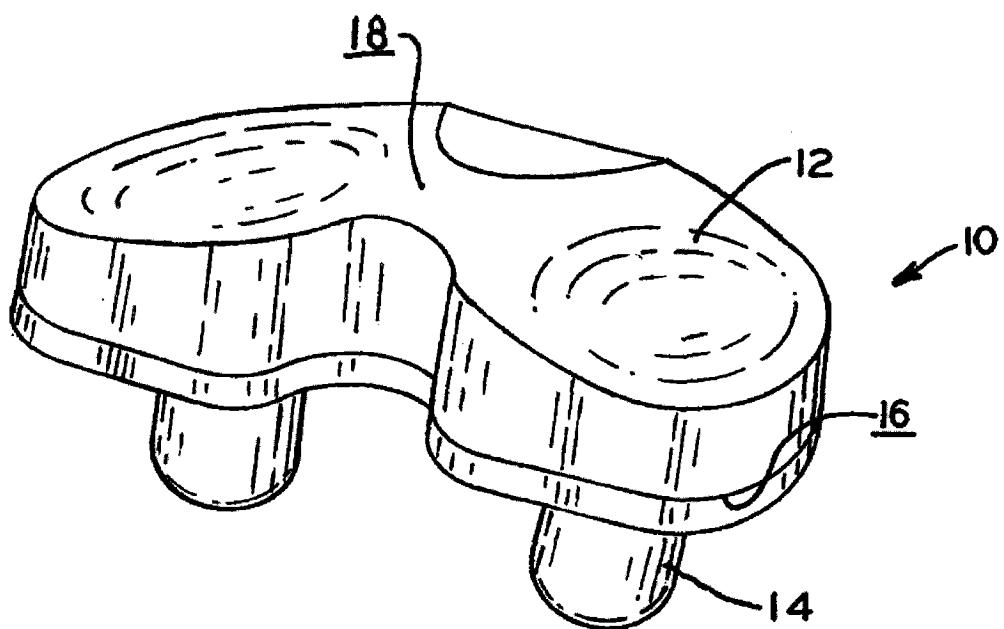


图 1

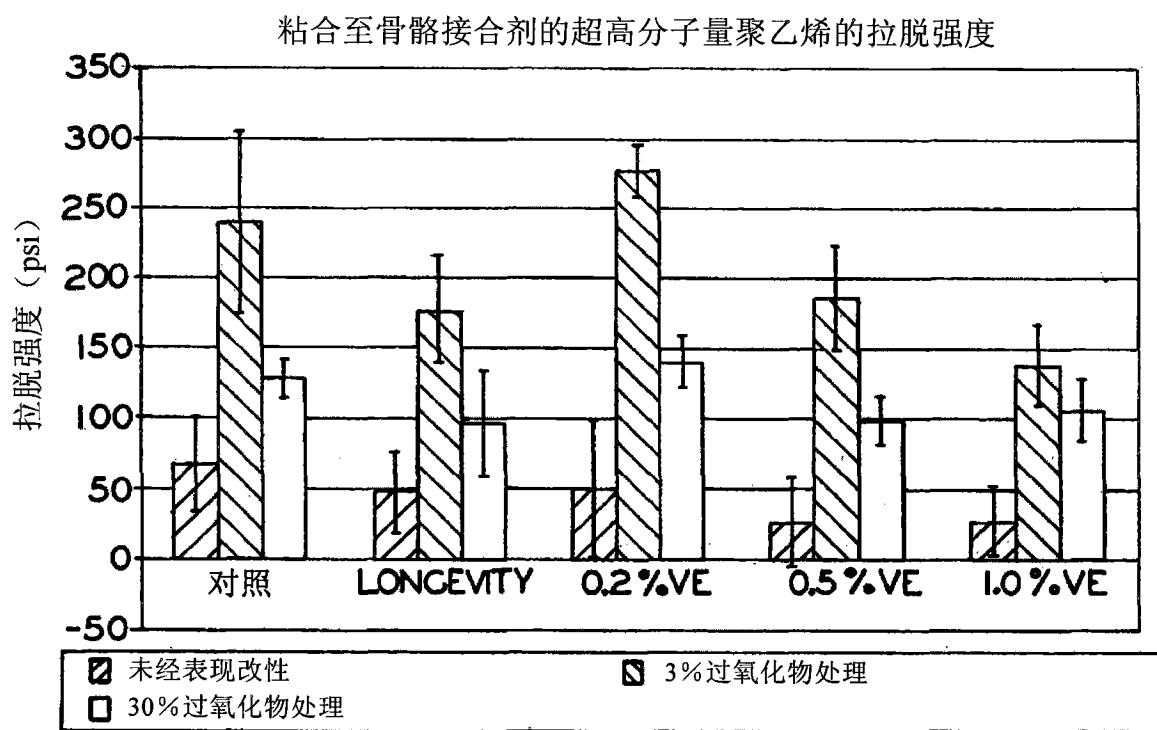


图 2

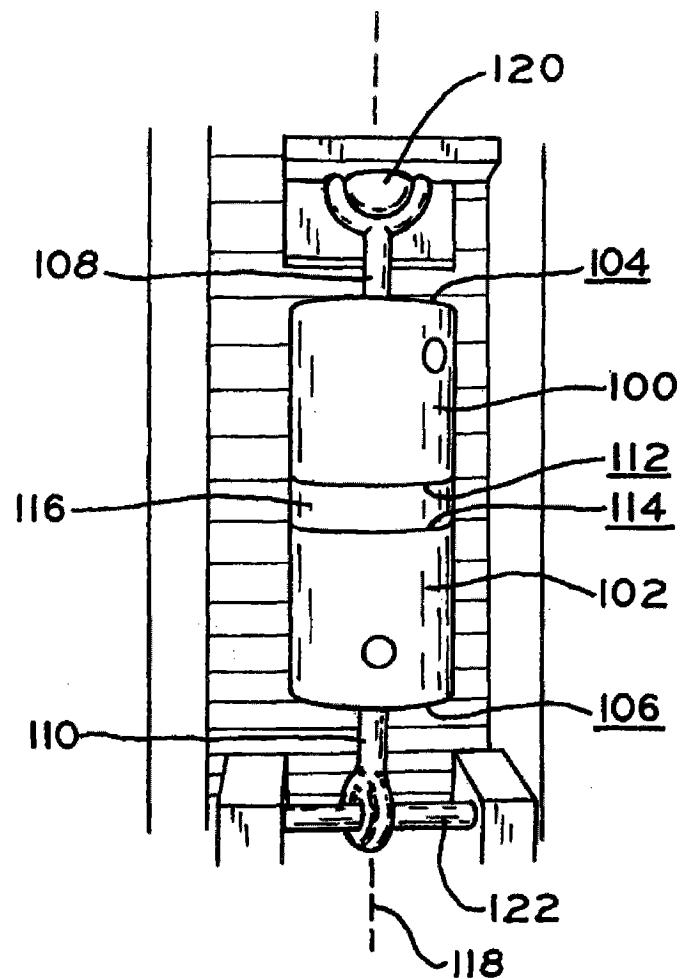


图 3