

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239060**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **435200**

(22) Data zgłoszenia: **04.09.2020**

(51) Int.Cl.

C25D 11/36 (2006.01)

C25D 9/12 (2006.01)

C25D 9/06 (2006.01)

C25D 5/42 (2006.01)

C25D 5/30 (2006.01)

C23C 22/03 (2006.01)

C01B 25/32 (2006.01)

A61L 27/32 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania warstw ceramicznych na powierzchni tytanu lub stopów tytanu,
sposób otrzymywania roztworu fosforanowego oraz roztwór fosforanowy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.02.2021 BUP 04/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

02.11.2021 WUP 31/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ALICJA KAZEK-KĘSIK, Dąbrowa Górnicza, PL

WOJCIECH SIMKA, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Filipek-Marzec

PL 239060 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania warstw ceramicznych na powierzchni tytanu lub stopów tytanu, sposób otrzymywania roztworu fosforanowego oraz roztwór fosforanowy.

Medyczne powierzchnie tytanu (Ti Grade 4) oraz jego stopu Ti-6Al-4V można zmodyfikować metodą elektrochemiczną (utlenianie anodowe) oraz metodą zol-żel w celu otrzymania bioaktywnych warstw ceramicznych, dedykowanych do tkanki kostnej. Skład chemiczny tych warstw może być różny w zależności od parametrów prowadzonego procesu jak i składu chemicznego komponentów stosowanych do jego wytworzenia. Proces plazmowego utleniania elektrochemicznego można prowadzić w roztworach wodnych lub w roztworach wodnych zawierających cząstki stałe o bardzo małej rozpuszczalności, co może spowodować, aby otrzymać zawieszinę. W wyniku prowadzonego procesu dochodzi do przebicia warstwy tlenkowej oraz obecności wyładowań jarzeniowych. Efektem prowadzonego procesu jest utworzenie porowatej warstwy tlenkowej na powierzchni tytanu lub jego stopu. Skład chemiczny jak i fazowy utworzonych warstw jest bardzo zróżnicowany, ściśle zależy od składu chemicznego utlenianego materiału, gdzie na jego powierzchni zostaje utworzony tlenek tytanu (amorficzny, krystaliczny lub amorficzno-krystaliczny) oraz wbudowane mogą zostać jony pochodzące z roztworu, cząstki stałe pochodzące z roztworu, lub nowe związki chemiczne mogą zostać utworzone w wyniku syntezy podczas wyładowań jarzeniowych oraz utleniania anodowego. Tak otrzymaną warstwę porowatą można następnie pokryć warstwą ceramiczną metodą zol-żel. Warstwa porowata może zostać całkowicie pokryta dodatkowymi cząstkami ceramicznymi lub wypełnić tylko część porów. Utworzone mogą zostać również związki chemiczne w wyniku kontaktu związków chemicznych znajdujących się w roztworze zolu i/lub żelu z powierzchnią porowatej warstwy tlenkowej. Metoda zol-żel stosowana jest również do bezpośredniego pokrycia materiałów metalowych, bez wcześniejszej modyfikacji powierzchni techniką utleniania anodowego.

Znana jest z patentu Pat.218651 metoda wytwarzania powłok ceramicznych metodą zol-żel zwłaszcza tlenkowych, fosforanowych w tym zawierających hydroksyapatyt. Powłoka nakładana jest na aktywowaną powierzchnię poprzez aktywację plazmą niskotemperaturową, techniką znacznie różniącą się od techniki plazmowego utleniania anodowego. Z patentu Pat.202798 znany jest sposób otrzymywania zolu krzemionkowego i jego zastosowania w przemyśle. W patencie tym przedstawiono wpływ wielu warunków fizykochemicznych na proces otrzymywania zolu oraz żelu krzemionkowego. Proces ten determinowany jest przede wszystkim: składem chemicznym komponentów oraz jego proporcjami, dodatkiem katalizatora, temperaturą prowadzenia procesu, szybkością mieszania, procesem filtracji czy ultrafiltracji, czasem i temperaturą suszenia jak i temperaturą prowadzenia obróbki cieplnej.

Znany jest z patentu P.376124 sposób otrzymywania gradientowych powłok kompozytowych węgiel/węgiel i hydroksyapatyt, które wytwarzane są na podstawie implantu. Sposób otrzymywania warstwy węglowej do hydroksyapatytu charakteryzuje się tym, że przejście to jest uzyskiwane w sposób ciągły. Z patentu EP2381970 znany jest sposób otrzymywania materiałów podstawianych krzemianem fosforanów wapnia hydroksyapatytu.

Znane są sposoby otrzymywania warstw na implantach stosując metodę utleniania anodowego. Z patentu P.409561 znany jest sposób utleniania anodowego tytanu oraz wytwarzania nanodendrytów metodą elektrochemiczną. Z patentu P.419712 znany jest sposób otrzymywania bioaktywnej powłoki fosforanu wapnia na powierzchni implantu. W sposobie tym, nie stosowane jest jednak wcześniejsze utlenianie anodowe powierzchni. W patencie tym przedstawiono sposób otrzymywania warstwy metodą elektrochemiczną taką jak elektroredukcja. Z patentu P.419710 znany jest sposób otrzymywania bioaktywnej powłoki zawierających fosforany wapnia na implantach wykonanych ze stopu tytan-nikiel.

Rezultat powierzchniowej modyfikacji warstwy wierzchniej metali ściśle zależy od warunków prowadzonego procesu. Stosowanie dodatkowej obróbki powierzchniowej i uzyskiwanie tak zwanych warstw hybrydowych zależy od rodzaju stopu tytanu, parametrów stosowanych w pierwszym etapie obróbki powierzchniowej a następnie od parametrów prowadzenia kolejnego procesu modyfikacji warstwy. W zależności od rodzaju podłoża, rezultat ten jest inny wpływający na podstawowe właściwości warstwy lub powłoki takie jak morfologia powierzchni, skład chemiczny lub fazowy, zwilżalność, chropowatość powierzchni.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu otrzymywania warstw ceramicznych na powierzchni tytanu lub stopów tytanu Ti-6Al-4V lub Grade 4, który pozwoli na utworzenie funkcjonalnej porowatej warstwy tlenkowej na implantach długoterminowych do tkanki kostnej.

Celem wynalazku jest także opracowanie takiego roztworu fosforanowego, który pozwoli na naniesienie cząsteczek fosforanów wapnia, korzystnie ortofosforanu(V) wapnia lub hydroksyapatytu na powierzchni porowatej warstwy tlenkowej.

Celem wynalazku jest opracowanie takiej hybrydowej powłoki ceramicznej, która wpłynie na bioaktywność powierzchni i będzie cytozgodna z komórkami kościotwórczymi. Adhezja komórek kościotwórczych oraz ich proliferacja wpływa na proces osteointegracji, czyli połączenia pomiędzy implantem i tkanką kostną.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania warstw ceramicznych na powierzchni tytanu lub stopów tytanu Ti-6Al-4V lub Grade 4, gdzie tytan lub stop tytanu utlenia się anodowo w kąpeli wodnej o składzie woda w ilości 1000 cm³ oraz podfosforyn wapnia o stężeniu 0,05 mol/dm³ – 2 mol/dm³ oraz ortofosforan(V) wapnia o stężeniu od 100–200 g/dm³ stosując napięcie zaciskowe w zakresie od 200 V do 500 V, anodową gęstością prądu w zakresie 100–150 mA/cm² charakteryzujący się tym, że tak utleniony tytan lub stop tytanu zanurza się w roztworze fosforanowym z szybkością od 0,5 do 2 cm/min, poddaje obróbce próżniowej przez czas od 1 do 2 min, korzystnie 1 min, a następnie suszy i poddaje obróbce termicznej w temperaturze od 400–800° korzystnie w czasie 48–86 h, przy czym roztwór fosforanowy zawiera fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 4–7 cm³, Ca(NO₃)₂ w ilości 4–7 cm³, wodę w ilości 1–2 cm³, NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7–10 cm³ i alkohol etylowy 96% w ilości 12–15 cm³.

Istotą wynalazku jest także sposób otrzymywania roztworu fosforanowego charakteryzujący się tym, że fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 4–7 cm³, Ca(NO₃)₂ w ilości 4–7 cm³, wodę w ilości 1–2 cm³ i alkohol etylowy 96% w ilości 12–15 cm³ miesza się w temperaturze otoczenia 20°–25°C korzystnie w czasie 30–80 h najkorzystniej 72 h, a następnie dodaje się roztwór NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7–10 cm³ i miesza w temperaturze 20–25° korzystnie w czasie 24–60 h najkorzystniej 48 h.

Istotą wynalazku jest także roztwór fosforanowy charakteryzujący się tym, że zawiera fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 4–7 cm³, Ca(NO₃)₂ w ilości 4–7 cm³, wodę w ilości 1–2 cm³, alkohol etylowy 96% w ilości 12–15 cm³ i NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7–10 cm³.

Wynalazek został uwidoczniiony w przykładach wykonania, przy czym przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości według wynalazku.

P r z y k ł a d I. W sposobie otrzymywania warstwy ceramicznej warstwy wierzchniej tytanu (Ti-6Al-4V) o kształcie klinu kostnego stosuje się kąpiel zawierającą wodę w ilości 1000 cm³, podfosforyn wapnia w ilości 17,0 g i ortofosforan(V) wapnia o w ilości 150 g. Proces prowadzi się w temperaturze 5°C stosując anodową gęstość prądu 150 mA/cm², napięcie 300 V i czas trwania procesu 5 minut.

Następnie zanurza się w roztworze fosforanowym z szybkością 1,2 cm/min, poddaje obróbce próżniowej przez czas 1 min, a następnie suszy i poddaje obróbce termicznej w temperaturze 660°C w czasie 48 h. Obróbka próżniowa polega na umieszczeniu w eksykatorze połączonym z pompką wodną, gdzie następuje obniżenie ciśnienia i zaciągnięcie roztworu fosforanowego w głąb warstwy tlenkowej.

Roztwór fosforanowy ma skład: fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 5,29 cm³, roztwór Ca(NO₃)₂ w wodzie w ilości 4,79 cm³, alkohol etylowy 96% w ilości 13,31 cm³ i NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7,93 cm³.

Roztwór przygotowano w następujący sposób:

do fosforynu trietylowego P(C₂H₅O)₃ w ilości 5,29 cm³, dodaje się 96% alkohol etylowy w ilości 13,31 cm³ oraz wodę w ilości 1,60 cm³, i miesza się w temperaturze 20° przez 72 h. Następnie dodaje się roztwór Ca(NO₃)₂·4 H₂O w ilości 12,48 g w 4,79 cm³ wody oraz roztwór NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7,93 cm³ i miesza w temperaturze 20° w czasie 24 h. Utleniony implant zanurza się w roztworze fosforanowym z prędkością 1,2 cm/s, czas przebywania próbki utlenionej w roztworze polimeru wynosi 5 s, szybkość wyciągania próbki wynosi 1,2 cm/s a czas jej suszenia w temperaturze otoczenia wynosi 1 minuta. Następnie implant umieszcza się w eksykatorze podłączonym do pompki wodnej na czas 1 minuty. Następnie implant umieszcza się w piecu w atmosferze powietrza, w temperaturze 660°C z całkowitym przebywaniem próbki w piecu równym 6 h. Następnie implant pozostaje w piecu do czasu osiągnięcia temperatury w piecu poniżej 30°C.

W wyniku sposobu otrzymano następującą warstwę ceramiczną, zawierającą związki wapnia, fosforu takie jak: ortofosforan(V) wapnia, hydroksyapatyt, tlenek tytanu, a zawartość poszczególnych pierwiastków wynosi: wapnia 4,29% (at.), fosforu 7,09% (at.), tytanu 11,11% (at.). Grubość warstwy tlenkowej wynosi od 2,35–3,88 μm, a po naniesieniu warstwy fosforanowej grubość ta wzrasta do 8,65 μm – 18,00 μm, kąt zwilżania wynosi 13,99°, średni współczynnik chropowatości wynosi 1,07 μm.

P r z y k ł a d II. W sposobie otrzymywania warstwy ceramicznej warstwy wierzchniej tytanu (Grade 4) o kształcie płytki kostnej stosuje się kąpiel zawierającą wodę w ilości 1000 cm³, podfosforyn wapnia o w ilości 17,0 g i ortofosforan(V) wapnia o w ilości 150 g. Proces prowadzi się w temperaturze 5°C stosując anodową gęstość prądu 150 mA/cm², napięcie 300 V i czas trwania procesu 5 minut.

Następnie zanurza się w roztworze fosforanowym z szybkością 1,2 cm/min, poddaje obróbce próżniowej przez czas 1 min, a następnie suszy i poddaje obróbce termicznej w temperaturze 660° w czasie 6 h.

Roztwór fosforanowy ma skład: fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 5,29 cm³, roztwór Ca(NO₃)₂ w wodzie w ilości 4,79 cm³, alkohol etylowy 96% w ilości 13,31 cm³ i NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7,93 cm³.

Roztwór przygotowany w następujący sposób:

do fosforynu trietylowego P(C₂H₅O)₃ w ilości 5,29 cm³, dodaje się 96% alkohol etylowy w ilości 13,31 cm³ oraz wodę w ilości 1,60 cm³, i miesza się w temperaturze 20° przez 72 h. Następnie dodaje się roztwór Ca(NO₃)₂·4 H₂O w ilości 12,48 g w 4,79 cm³ wody oraz roztwór NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7,93 cm³ i miesza w temperaturze 20° w czasie 24 h.

Utleniony implant zanurza się w roztworze fosforanowym z prędkością 1,2 cm/s, czas przebywania próbki utlenionej w roztworze polimeru wynosi 5 s, szybkość wyciągania próbki wynosi 1,2 cm/s a czas jej suszenia w temperaturze otoczenia wynosi 1 minuta. Następnie implant umieszcza się w eksykatorze podłączonym do pompki wodnej na czas 1 minuty. Następnie implant umieszcza się w piecu w atmosferze powietrza, w temperaturze 660°C z całkowitym przebywaniem próbki w piecu równym 6 h. Następnie implant pozostaje w piecu do czasu osiągnięcia temperatury w piecu poniżej 30°C.

W wyniku sposobu otrzymano następującą warstwę ceramiczną: zawierającą związki wapnia, fosforu takie jak: ortofosforan(V) wapnia, hydroksyapatyt, tlenek tytanu, a zawartość poszczególnych pierwiastków wynosi: wapnia 8,29% (at.), fosforu 8,36% (at.), tytanu 11,66% (at.). Grubość warstwy tlenkowej wynosi od 4,43–8,02 μm, a po naniesieniu warstwy fosforanowej grubość ta wzrasta do 7,97 μm – 18,30 μm, kąt zwilżania wynosi 35,25°, średni współczynnik chropowatości wynosi 1,36 μm.

P r z y k ł a d III. Roztwór fosforanowy zawiera fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 4 cm³, Ca(NO₃)₂ w ilości 4 cm³, wodę w ilości 1 cm³, alkohol etylowy 96% w ilości 12 cm³ i NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7 cm³.

P r z y k ł a d IV. Roztwór fosforanowy zawiera fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 8 cm³, Ca(NO₃)₂ w ilości 8 cm³, wodę w ilości 2 cm³, alkohol etylowy 96% w ilości 15 cm³ i NH₃ o stężeniu 25% w ilości 10 cm³.

P r z y k ł a d V. Roztwór fosforanowy zawiera fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 5,5 cm³, Ca(NO₃)₂ w ilości 5 cm³, wodę w ilości 1,5 cm³, alkohol etylowy 96% w ilości 13,5 cm³ i NH₃ o stężeniu 25% w ilości 9 cm³.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania warstw ceramicznych na powierzchni tytanu lub stopów tytanu Ti-6Al-4V lub Grade 4, gdzie tytan lub stop tytanu utlenia się anodowo w kąpeli wodnej o składzie woda w ilości 1000 cm³ oraz podfosforyn wapnia o stężeniu 0,05 mol/dm³ – 2 mol/dm³ oraz ortofosforan(V) wapnia o stężeniu od 100–200 g/dm³ stosując napięcie zaciskowe w zakresie od 200 V do 500 V, anodową gęstością prądu w zakresie 100–150 mA/cm² **znamienny tym**, że tak utleniony tytan lub stop tytanu zanurza się w roztworze fosforanowym z szybkością od 0,5 do 2 cm/min, poddaje obróbce próżniowej przez czas od 1 do 2 min, korzystnie 1 min, a następnie suszy i poddaje obróbce termicznej w temperaturze od 400–800° korzystnie w czasie 48–86 h, przy czym roztwór fosforanowy zawiera fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 4–7 cm³, Ca(NO₃)₂ w ilości 4–7 cm³, wodę w ilości 1–2 cm³, NH₃ o stężeniu 25% w ilości 7–10 cm³ i alkohol etylowy 96% w ilości 12–15 cm³.
2. Sposób otrzymywania roztworu fosforanowego **znamienny tym**, że fosforyn trietylowy P(C₂H₅O)₃ w ilości 4–7 cm³, Ca(NO₃)₂ w ilości 4–7 cm³, wodę w ilości 1–2 cm³ i alkohol etylowy 96% w ilości 12–15 cm³ miesza się w temperaturze otoczenia 20°–25°C korzystnie w czasie

- 30–80 h najkorzystniej 72 h, a następnie dodaje się roztwór NH_3 o stężeniu 25% w ilości 7–10 cm^3 i miesza w temperaturze 20–25° korzystnie w czasie 24–60 h najkorzystniej 48 h.
3. Roztwór fosforanowy **znamienny tym**, że zawiera fosforyn trietylowy $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ w ilości 4–7 cm^3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ w ilości 4–7 cm^3 , wodę w ilości 1–2 cm^3 , alkohol etylowy 96% w ilości 12–15 cm^3 i NH_3 o stężeniu 25% w ilości 7–10 cm^3 .
 4. Powłoka ceramiczna **znamienna tym**, że ma grubość od 3,30 μm do 18,30 μm , średni współczynnik chropowatości powierzchni od 0,81 μm do 1,58 μm oraz kąt zwilżania powierzchni wynosi od 10° do 50° i zawiera wapń w ilości od 4,00% do 12,50% at., fosfor w ilości od 3,50% do 12,00% at., tytan w ilości od 6,00% do 12,00% at., ortofosforan(V) wapnia w ilości od 3 do 5%, tlenek tytanu (TiO_2) 80–85% i hydroksyapatyt $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ 3–7%.