

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **203328**

(21) Numer zgłoszenia: **386743**

(13) **B1**

(22) Data zgłoszenia: **05.05.2003**

(51) Int.Cl.
A61L 27/32 (2006.01)

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
359960

(54) **Sposób otrzymywania naturalnego hydroksyapatytu z kości zwierzęcych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.11.2004 BUP 23/04

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.2009 WUP 09/09

(73) Uprawniony z patentu:

**Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława
Staszica, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Krzysztof Haberko, Kraków, PL
Maria Haberko, Kraków, PL
Waldemar Pyda, Kraków, PL
Zbigniew Pędzich, Kraków, PL
Jan Chłopek, Kraków, PL
Włodzimierz Mazgawa, Przybysławice, PL
Miroslaw Bućko, Kraków, PL
Bogdan Sawicki, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Kopta Barbara, Rzecznik Patentowy,
Akademia Górniczo-Hutnicza,
im. Stanisława Staszica**

PL 203328 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania hydroksyapatytu z kości zwierzęcych.

Hydroksyapatyt (HAp) o wzorze chemicznym $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ jest materiałem szeroko stosowanym w medycynie do wytwarzania implantów. Wynika to z doskonałej biogodności tego materiału spowodowanej jego strukturalnym podobieństwem do mineralnej części kości ludzkiej. Stosowany jest w postaci gęstej lub porowatej ceramiki, w postaci granul, a także jako dodatek umacniający w kompozytach np. z kolagenem oraz jako pokrycia na metalowych implantach. Z polskiego opisu patentowego nr 154 957 znany jest sposób otrzymywania hydroksyapatytowego ceramicznego tworzywa implantacyjnego polegający na tym, że do zawiesiny 0,5 molowego wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dodaje się w ciągu 3 godzin 0,3 molowy roztwór kwasu ortofosforowego H_3PO_4 , przy ciągłym intensywnym mieszaniu i utrzymywaniu pH roztworu powyżej 6, powstały osad po odfiltrowaniu suszy się, kalcynuje w 973 - 1173 K, po czym rozdrabnia do uziarnienia poniżej 0,6 mm, a następnie z rozdrobnionego hydroksyapatytu w ilości 15-25% wagowych oraz środków porotwórczych w ilości 64 - 84% wagowych i plastyfikatora w ilości 0,5 - 1,5% wagowych sporządza się masę, z niej formuje się kształtki, które następnie suszy się i wypala w temperaturze 1423 - 1523 K.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr US 4919931 znana jest metoda produkcji składnika kostnego hydroksyapatytu z kości płodów lub młodych zwierząt zwłaszcza z długich kości wołowych. Polega ona na kruszeniu kości ssaków w wieku przedurodzeniowym lub do 12 miesiąca życia następnie zakwaszeniu tych rozdrobnionych cząstek do pH 5,0 - 5,5. W kolejnej fazie cząstki kostne odwadnia się i odtłuszcza przy użyciu hydrofilowego i lipofilowego rozpuszczalnika, a następnie prowadzi się proces suszenia w temperaturze 20 - 80°C. Końcowym etapem jest sproszkowanie tych kostnych cząstek do rozmiarów 50 - 300 mikrometrów i ich sterylizacja.

Z japońskiego opisu patentowego JP7277712 znany jest sposób wytwarzania hydroksyapatytu poprzez spalanie kości w złożu fluidalnym w temperaturze 600 - 900°C.

Sposób otrzymywania hydroksyapatytu w postaci igłowatych kryształów lub wiskersów znany z opisu patentowego JP11255507 polega na hydrolizie trójfosforanu wapniowego TCP.

Występujący w żywych organizmach hydroksyapatyt różni się od syntetycznego hydroksyapatytu obecnością grup węglanowych. Celem wynalazku jest uzyskanie właśnie takiego naturalnego produktu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kości zwierzęce, szczególnie długie kości wieprzowe, poddaje się działaniu wodnego roztworu wodorotlenku korzystnie sodu lub potasu lub litu o stężeniu od 0,4 mola/dm³ do 7 moli/dm³ w temperaturze od 20 do 300°C po czym przemywa wodą w celu usunięcia rozpuszczalnej w wodzie części układu, po przemyciu wodą uzyskany materiał poddaje się działaniu nadtlenu wodoru H_2O_2 o stężeniu od 3 do 30% w temperaturze od pokojowej do 100°C.

Sposobem według wynalazku uzyskano hydroksyapatyt [CO_3HAP] taki jak występuje w żywych organizmach tzn. charakteryzujący się obecnością grup węglanowych (CO_3^{2-})

W badaniach *in vitro* ceramika z hydroksyapatytu zawierającego grupy węglanowe [CO_3HAP] wykazuje szybkość resorpcji porównywalną do naturalnej kości, tj. wyższą od czystego, syntetycznego hydroksyapatytu [HAp]. Stwierdzono również znacznie szybsze narastanie na płytkach z CO_3HAP hydroksyapatytu ze sztucznego osocza w porównaniu do obserwowanego w przypadku płytek z czystego HAp.

P r z y k ł a d

Długą kość świni po wstępnym usunięciu części organicznych poddano działaniu wodnego roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 4 mole/dm³. Proces prowadzono przez 48 godzin w temperaturze 110°C. Materiał przemywano wodą destylowaną aż do uzyskania wartości pH=7 w wodzie przemywającej. Następnie uzyskany materiał poddano działaniu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% w temperaturze 100°C. Spowodowało to całkowite usunięcie części organicznej układu. Powstały materiał składa się wyłącznie z hydroksyapatytu zawierającego grupy węglanowe [CO_3HAp].

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania naturalnego hydroksyapatytu z kości zwierzęcych na drodze ich chemicznej obróbki, **znamienny tym**, że kość poddaje się działaniu wodnego roztworu wodorotlenku korzystnie sodu lub potasu lub litu o stężeniu od 0,4 mola/dm³ do 7 moli/dm³ w temperaturze 20 - 300°C, po czym przemywa wodą, a następnie powstały materiał poddaje się działaniu nadtlenu wodoru H₂O₂ o stężeniu 3 - 30% w temperaturze 20 - 100°C

2. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że kości poddawane obróbce chemicznej są kośćmi wieprzowymi.

