

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **210579**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **377921**

(51) Int.Cl.

A61F 2/28 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **02.11.2005**

(54)

Sposób wytwarzania biomateriału ceramiczno-węglowego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.05.2007 BUP 10/07

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.02.2012 WUP 02/12

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**STANISŁAW BŁAŻEWICZ, Kraków, PL
MARTA BŁAŻEWICZ, Kraków, PL
JAN CHŁOPEK, Kraków, PL
ELŻBIETA PAMUŁA, Kraków, PL
CEZARY WAJLER, Kraków, PL
AUGUSTYN POWROŹNIK, Kraków, PL
TERESA MIKOŁAJCZYK, Łódź, PL
ANDRZEJ KURZAK, Łódź, PL
MACIEJ BOGUŃ, Sulejów, PL
BARBARA STAWIŃSKA, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Kopta

PL 210579 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biomateriału ceramiczno-węglowego, znajdującego zastosowanie w leczeniu chorej tkanki kostnej i operacjach rekonstrukcyjnych w przypadku dużych ubytków tkanki kostnej.

W chirurgii kostnej stosowane są różnorodne techniki leczenia, wykorzystujące zarówno naturalne materiały autogenne, allogenne jak i materiały syntetyczne polimerowe, ceramiczne i metaliczne.

W przypadku leczenia lub rekonstrukcji chorej tkanki z użyciem auto- lub allogenego materiału powstają problemy związane z koniecznością dodatkowego okaleczenia pacjenta w miejscu pobrania tkanki, utratą krwi w czasie przedłużonego zabiegu operacyjnego związanego z koniecznością wcześniejszego pobrania tkanki, a przypadku stosowania materiału allogenego problemem jest narażenie pacjenta na infekcję, zwiększone ryzyko zakażenia HIV czy BSE. Innym ograniczeniem związanym ze stosowaniem naturalnych tkanek w tego rodzaju operacjach, szczególnie w przypadku dużych ubytków kostnych, jest konieczność stosowania zewnętrznych konstrukcji wspomagających, dla przeniesienia obciążeń w czasie rehabilitacji.

Z polskiego opisu patentowego nr 140343 znany jest element chirurgiczny do łączenia uszkodzonych kości, mający postać płytki złożonej z warstw włókien tworzywa sztucznego nasyconego żywicą chemo- lub termoutwardzalną. Warstwy składają się z ciągłych pasm włókien, korzystnie węglowych, tak ułożonych, że włókna jednego pasma pokrywają włókna następnego, tworząc splot płaski w węzłach, którego to splotu włókna jednego pasma krzyżują się pod kątem z włóknami pozostałych pasm.

Z innego polskiego opisu patentowego nr 140173 znany jest sposób wytwarzania implantów chirurgicznych, który polega na tym, że kompozycję włókien szklanych i/lub mineralnych i/lub węglowych i/lub metalicznych i/lub organicznych układa się na przemian z mikrokapilarami szklanymi, zaś do stref interwłóknistych i interkapilarnych wprowadza się materiał w postaci proszku, tworzący wiążącą spoinę wypełniającą – szklaną ceramiczną lub z organicznej substancji wielkocząsteczkowej, następnie poddaje się formowaniu na zimno, korzystnie pod ciśnieniem oraz utwardza się detal przez polimeryzację lub spiekanie, po czym nadaje się finalny kształt i nasycza polietylenem lub polimetakrylenem.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 161933 sposób otrzymywania węglowych materiałów szwennych i protetycznych polega na wstępnej stabilizacji terpolimeru akrylonitrylu, akrylanu metylu i kwasu itakonowego w atmosferze utleniającej w temperaturze od 493 do 563 K w czasie 15 do 220 minut i karbonizacji w atmosferze obojętnej w temperaturze 1173 - 1673 K w czasie 5 - 60 minut i pod naprężeniem do 5×10^{-7} N. Następnie zwęglone włókna poddaje się obróbce chemicznej we wrzącym kwasie azotowym lub parach kwasu azotowego w temperaturze 523 - 773 K, aż do uzyskania we włóknach węglowych zawartości tlenu od 3 do 15% wagowych. Materiał otrzymany powyższym sposobem ma zastosowanie głównie w leczeniu tkanek miękkich.

Z polskiego opisu patentowego nr 186129 znany jest implant bioceramiczny do stosowania w chirurgii kostnej i otolaryngologii, który charakteryzuje się tym, że zawiera od 30% do 100% wagowych siarki, od 0% do 1% wagowych sadzy i od 0% do 1% pyłu krzemionkowego oraz związane ziarna porowatego tlenku glinu o średnicy poniżej 5 mm, albo zwartego tlenku glinu o uziarnieniu poniżej 5 mm bądź węglanu wapnia o uziarnieniu poniżej 3 mm lub bioszklą o uziarnieniu poniżej 3 mm lub hydroksyapatytu o uziarnieniu poniżej 2 mm osobno albo łącznie, przy czym zawartość każdego z tych składników pozostaje w granicach od 0% do 70% wagowych i powstaje przez działanie termiczne w temperaturze do 200°C przez odlewanie lub prasowanie albo wytłaczanie.

Z opisu patentowego nr 178712 znany jest sposób otrzymywania materiału na ubytki tkanki kostnej polegający na tym, że włókniste podłoże węglowe, uprzednio nagrzane do temperatury 950-1100°C, pokrywa się warstwą pirowęglową w atmosferze gazu obojętnej zawierającego metan, przy czym stosunek molowy gazu obojętnej do metanu wynosi od 2:1 do 5:1. Następnie podłoże poddaje się procesowi elektroinfiltracji związkami wapnia i fosforu poprzez zanurzenie go w alkoholowej zawiesinie cząstek fosforanu wapniowego, a po wyjęciu suszy się. Jako podłoże węglowe stosuje się włókniste formy węgla biozgodnego w postaci włókien ciągłych, tkanin, włókien krótkich lub włókien w postaci waty. Sposób polega również na tym, że włókniste podłoże węglowe z naniesioną warstwą pirowęglową poddaje się procesowi chemicznego nasycania związkami wapnia i fosforu poprzez zanurzenie go w wodnym roztworze jonów wapniowych i fosforanowych, a po wyjęciu odparowuje się wodę.

Sposób ten pozwala wprawdzie na uzyskanie materiału o strukturze zbliżonej biologicznie i funkcjonalnie do naturalnych tkanek w organizmie żywym, ale jego wadą jest wprowadzenie cząstek ceramicznych jedynie na powierzchnię podłoża stanowiącego włóknisty materiał węglowy. Ponadto, otrzy-

mana warstwa ceramiczna charakteryzuje się niewielką przyczepnością do podłoża węglowego, co może powodować wykruszenie się składników ceramicznych w trakcie stosowania go jako biomateriału do leczenia chorej tkanki.

Istota wynalazku polega na przygotowaniu 18 - 25% roztworu przędzalniczego sporządzonego z terpolimeru akrylonitrylu, akrylanu metylu i alisulfonianu sodu i DMF jako rozpuszczalnika do którego wprowadza się dwa składniki ceramiczne w postaci nanometrycznych proszków SiO_2 i hydroksyapatytu (HAp) w ilości do 10% wagowych, przy czym stosunek wagowy SiO_2 do HAp wynosi od 0,1 : 1 do 1 : 0,1, po czym formuje się polimerowe, prekursorowe włókna poliakrylonitrylowe, które z kolei poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej, polegającej na utlenieniu w pierwszej fazie polimerowych włókien w atmosferze powietrza w czasie 1 do 10 godzin, w zakresie temperatur od 200°C do 300°C, a następnie obróbce termicznej w atmosferze argonu lub azotu od temperatury pokojowej do temperatury 950°C.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest otrzymanie biomateriału w formie kompozytowych włókien węglowych, zawierających aktywne cząstki kościotwórcze w postaci hydroksyapatytu i krzemionki, rozprowadzone równomiernie w całej objętości włókna elementarnego. Nanometryczne cząstki fazy ceramicznej są chemicznie związane z fazą węglową dzięki czemu nie następuje wykruszenie się tych składników w trakcie zastosowania w organizmie człowieka.

Otrzymane włókna kompozytowe węglowo-ceramiczne mogą zostać wykorzystane bezpośrednio do uzupełniania ubytków kostnych lub zastosowane do wzmocnienia dowolnej biozgodnej osnowy polimerowej lub ceramicznej.

Przykład 1

Włókna polimerowo-ceramiczne do bezpośredniego wykorzystania w formowaniu kompozycji z dowolną biozgodną osnową polimerową stosowaną w medycynie otrzymuje się z roztworu przędzalniczego o stężeniu 22,5%, w którym:

fazą rozpuszczoną jest terpolimer o składzie: 93 - 94% wag. merów akrylonitrylu, 5 - 6% wag. merów akrylanu metylu i 1% wag. merów alilosulfonianu sodu

rozpuszczalnikiem jest dimetyloformamid (DMF) z 3% dodatkiem nanokrzemionki i 3% dodatkiem nanohydroksyapatytu w stosunku wagowym do rozpuszczonego terpolimeru.

Z takiego roztworu otrzymuje się włókna w następujących warunkach przędzenia:

Wyciąg filerowy -40,1%, koagulacja w 60% wodnym roztworze DMF o temperaturze 16°C, następnie 93,4% rozciąg plastyfikacyjny w 55% wodnym roztworze o temperaturze 63°C i końcowy 251,85% rozciąg termiczny w atmosferze przegrzanej pary wodnej o temperaturze 135 - 140°C.

Przykład 2

Z roztworu przędzalniczego o stężeniu 18%, w którym fazą rozpuszczoną jest poliakrylonitryl a rozpuszczalnikiem DMF z 5% dodatkiem nanokrzemionki i 5% dodatkiem nanohydroksyapatytu w stosunku wagowym do rozpuszczonego poliakrylonitrylu formuje się włókna w następujących warunkach przędzenia:

Wyciąg filerowy 19,85%, koagulacja w 70% wodnym roztworze DMF (dimetyloformamid) o temperaturze 21°C, następnie 94% rozciąg plastyfikacyjny w 55% wodnym roztworze DMF o temperaturze 65°C, proces przędzenia kończy 251,5% rozciąg termiczny w atmosferze przegrzanej pary wodnej o temperaturze 135 - 140°C. Otrzymane w ten sposób włókna polimerowo-ceramiczne mogą zostać przerobione znanymi sposobami na wełnę, włókninę lub mogą zostać poddane dalszej obróbce w celu otrzymania nieskręconego rowingu. W tym celu poddaje się włókna znanemu procesowi stabilizacji w warunkach utleniających, w atmosferze powietrza, w temperaturze 240°C, w czasie 8 godzin. Proces utleniania prowadzi się w warunkach zapobiegających kurczeniu się włókien elementarnych. Po procesie stabilizacji włókna poddaje się procesowi obróbki termicznej w atmosferze czystego argonu od temperatury pokojowej do temperatury 950°C, ze średnią szybkością ogrzewania 200°/godz. Po osiągnięciu temperatury maksymalnej włókna chłodzi się do temperatury pokojowej z dowolną szybkością chłodzenia.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania biomateriału ceramiczno-węglowego polegający na sporządzeniu roztworu przędzalniczego, wytworzeniu włókien prekursorowych i ich obróbce termicznej, **znamienny tym**, że przygotowuje się 18 - 25% roztwór przędzalniczy sporządzony z terpolimeru akrylonitrylu, akrylanu metylu i alilosulfonianu sodu i DMF jako rozpuszczalnika, do którego wprowadza się dwa składniki ceramiczne w postaci nanometrycznych proszków SiO_2 i hydroksyapatytu (HAp) w ilości do 10% wagowych, przy czym stosunek wagowy SiO_2 do HAp wynosi od 0,1 : 1 do 1 : 0,1, po czym formuje się polimerowe, prekursorowe włókna poliakrylonitrylowe, które z kolei poddaje się dwustopniowej obróbce termicznej, polegającej na utlenieniu w pierwszej fazie polimerowych włókien w atmosferze powietrza w czasie 1 do 10 godzin, w zakresie temperatur od 200°C do 300°C, a następnie obróbce termicznej w atmosferze argonu lub azotu od temperatury pokojowej do temperatury 950°C.