

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **218575**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **394054**

(22) Data zgłoszenia: **28.02.2011**

(51) Int.Cl.  
**A61L 27/18 (2006.01)**  
**A61L 27/30 (2006.01)**  
**A61L 27/40 (2006.01)**  
**A61F 2/24 (2006.01)**

---

(54) **Sposób wytwarzania warstw powierzchniowych na implantach medycznych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**10.09.2012 BUP 19/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**31.12.2014 WUP 12/14**

(73) Uprawniony z patentu:

**FUNDACJA ROZWOJU KARDIOCHIRURGII  
IM. PROF. ZBIGNIEWA RELIGI, Zabrze, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TADEUSZ WIERZCHOŃ, Warszawa, PL**  
**STANISŁAWA DALCZYŃSKA-JONAS,  
Kraków, PL**  
**KATARZYNA TKACZ-ŚMIECH, Kraków, PL**  
**TOMASZ BOROWSKI, Piastów, PL**  
**MAŁGORZATA GONSIOR, Zabrze, PL**  
**ROMAN KUSTOSZ, Zabrze, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Piotr Malcherek**

---

**PL 218575 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstw powierzchniowych na implantach medycznych, zwłaszcza elementach mechanicznych zastawek serca wykonanych z polieteroeteroketonu.

Podstawowym elementem mechanicznej zastawki serca jest ruchomy dysk, otwierający się w strumieniu przepływu krwi, który jest jednocześnie mechanizmem zamykającym zastawkę. Dyski takie, oraz inne implanty medyczne, wykonuje się z różnych materiałów, w tym polimerów, przykładowo polieteroeteroketonu, dostępnego pod nazwą handlową PEEK, polioksymetylenu znanego jako DELRIN, policzterofluoroetylenu znanego jako TEFLON. Ponadto znane jest zastosowanie węgla pirolitycznego stanowiącego zewnętrzną powłokę wytwarzaną na polikrystalicznym graficie albo też tytanu i jego stopów z warstwą nanokrystalicznego diamentu - NCD, wytwarzanego zgodnie z opisem patentowym o numerze publikacji PL186562. Dodatkowo stosuje się również powłoki amorficznego uwodornionego węgla - a-C:H, również domieszkowanych azotem -a-C:N:H, albo warstwy amorficznego uwodornionego węgla krzemu - a-SiC(H), stosowanego przykładowo na powierzchni stentów.

Użyte materiały winny charakteryzować się dużą wytrzymałością, zapewniać minimalne opory przepływu krwi, dobrą odpornością na zużycie przez tarcie, trwałością mechaniczną, odpornością na degradację, odpornością na sterylizację oraz biogodnością czyli jak najmniejszym wpływem na uraz elementów morfologicznych krwi i śródbłonek w otoczeniu zastawki, minimalnym ryzykiem trombogenezы i eliminacją adsorpcji składników krwi. Stąd też dobór materiału zastawki mechanicznej -oprócz jej konstrukcji - stanowi kluczowy warunek jej długotrwałego funkcjonowania.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstw powierzchniowych na implantach medycznych wykonanych z polieteroeteroketonu, zwłaszcza elementach mechanicznych zastawek serca. Istota tego wynalazku polega na tym, że powierzchniowe warstwy gradientowe, w kierunku od podłoża polieteroeteroketonowego kolejno w postaci: amorficznej uwodornionej strefy węglowej domieszkowanej azotem - a-C:N:H, amorficznej lub amorficzno-nanokrystalicznej uwodornionej strefy węglowej domieszkowanej azotem i krzemem - a-C:N;H(Si) lub C:N:H(Si) oraz amorficznej lub nanokrystalicznej lub amorficzno-nanokrystalicznej strefy węgloazotku krzemu - a-SiCN(H) lub SiCN(H) są otrzymywane na przygotowanym podłożu poprzez trawienie jonami argonu w atmosferze zawierającej prekursorы węgla, azotu i krzemu oraz argon jako gaz nośny w temperaturze z przedziału 22°C - 100°C, przy ciśnieniu w komorze roboczej w zakresie 0,1 - 2 milibara z wykorzystaniem procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej z udziałem reakcji chemicznych z użyciem plazmy generowanej prądami lub z użyciem plazmy generowanej mikrofalami.

Pod pojęciem warstwy gradientowej rozumie się warstwę, w której stężenie substancji tworzącej warstwę w stosunku do substancji stanowiącej podłoże rośnie w sposób ciągły w kierunku skierowania gradientu. Zgodnie z wynalazkiem stężenie substancji tworzącej warstwę w stosunku do substancji stanowiącej podłoże maleje w sposób ciągły do wartości 0 w kierunku od powierzchni do podłoża.

W korzystnym wykonaniu trawienie przeprowadza się w temperaturze z przedziału od 30°C-60°C, najkorzystniej 40°C.

Celowym jest również, gdy trawienie przeprowadza się przy ciśnieniu z przedziału od 0,2 milibara do 0,4 milibara.

Ponadto wskazanym jest, gdy wytwarza się gradientową warstwę powierzchniową o całkowitej grubości do 1000 nm, stosunku zawartości węgla do azotu w przedziale od 9 do 4 w całej warstwie, stężeniu wodoru w warstwie do 30% ilości atomów i stężeniu krzemu w kierunku prostopadłym od podłoża polieteroeteroketonowego do powierzchni zewnętrznej warstwy rosnącym w zakresie od 0 do maksimum 25% ilości atomów.

W najkorzystniejszym wykonaniu wytwarza się strefę a-C:N:H o grubości do 40% grubości gradientowej warstwy powierzchniowej, korzystnie 37,5%, strefę a-C:N:H(Si) lub C:N;H(Si) o grubości do 55% grubości gradientowej warstwy powierzchniowej, korzystnie 50%, i strefę a-SiCN(H) lub SiCN(H) do 20% grubości gradientowej warstwy powierzchniowej, korzystnie 17,5%.

Warstwa powierzchniowa wytworzona opisanym sposobem ma dobrą przyczepność z podłożem. Gradientowe strefy węgloazotku krzemu - SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H), charakteryzują się lepszymi właściwościami tribologicznymi i biologicznymi w kontakcie z krwią w stosunku do znanych warstw. Warstwa o grubości do 1000 nm może być wytwarzana na detalach o skomplikowanych kształtach. Sposób według wynalazku pozwala na wytworzenie opisanych powyżej gradientowych warstw powierzchniowych z zewnętrzną strefą z uwodornionego węgloazotku krzemu zawierającego w składzie chemicznym: węgiel, azot, krzem i wodór o różnym stężeniu wytwarzanym metodą PACVD czyli metodą

chemicznego osadzania z fazy gazowej z aktywacją gazowej atmosfery reaktywnej prądami o częstotliwości radiowej lub mikrofalowej. Wytworzone warstwy charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża z polieteroeteroketonu oraz obniżonym prawie trzykrotnie współczynnikiem tarcia w porównaniu do niemodyfikowanego polimeru. Tak wytworzona warstwa ogranicza ponadto adhezję płytek krwi i agregatów płytek krwi.

Sposób wytwarzania warstw powierzchniowych na implantach medycznych oraz implant medyczny wytworzony takim sposobem zostały bliżej przedstawione w poniższych przykładach wykonania i na załączonym rysunku, na którym zilustrowano schematyczny przekrój przez wycinek dysku mechanicznej zastawki serca z widocznymi schematycznie zaznaczonymi strefami gradientowej warstwy powierzchniowej.

Dysk 1 mechanicznej zastawki serca wykonany jest z polieteroeteroketonu i posiada zewnętrzną gradientową warstwę 2 zawierającą kolejno w kierunku od podłoża z polieteroeteroketonu: strefę 3 z amorficznego uwodornionego węgla domieszkowanego azotem - a-C:N:H o grubości około 300 nm, strefę 4 z amorficznego uwodornionego węgla domieszkowanego krzemem - a-C:N;H(Si) o grubości około 400 nm i zewnętrzną strefę 5 z amorficznego węgloazotku krzemu - a-SiCN(H) o grubości około 100 nm. Stosunek zawartości węgla do azotu w warstwie gradientowej wynosi około 6, a zawartość wodoru 25% ilości atomów. Ponadto stężenie krzemu w kierunku prostopadłym do podłoża z polieteroeteroketonu zmienia się od granicy z podłożem do powierzchni warstwy od zera do około 23,5% ilości atomów. Ponadto gradient stężenia azotu i węgla jest skierowany do podłoża wykonanego z polieteroeteroketonu.

W odmianach wynalazku strefa 4 w postaci amorficznej uwodornionej strefy węglowej domieszkowanej azotem i krzemem -a-C:N:H(Si). może być zastąpiona amorficzno-nanokrystaliczną uwodornioną strefą węglową domieszkowaną azotem i krzemem -C:N:H(Si). Ponadto strefa 5 w postaci amorficznej nanokrystalicznej strefy węgloazotku krzemu - a-SiCN(H) może być zastąpiona nanokrystaliczną lub amorficzno-nanokrystaliczną strefą węgloazotku krzemu - SiCN(H).

W odmianach wynalazku grubość warstwy 2 może wynosić do 1000 nm, przy czym grubość strefy 3 a-C:N;H może wynosić do 40% grubości warstwy 2, grubość strefy 4 a-C:N:H(Si) lub C:N:H(Si) może wynosić do 55% grubości warstwy 2, zaś grubość strefy 5 a-SiCN(H) lub SiCN(H) może wynosić do 20% grubości warstwy 2.

Dodatkowo w kolejnych odmianach wynalazku stosunek zawartości węgla do azotu w strefach warstwy 2 może mieścić się w przedziale od 9 do 4, a stężenie wodoru może wynosić do 30% ilości atomów. Stężenie krzemu w kierunku prostopadłym od podłoża polieteroeteroketonowego do powierzchni zewnętrznej warstwy może rosnąć do maksimum 25% ilości atomów.

Powierzchniową gradientową zewnętrzną warstwę implantu medycznego wykonanego z polieteroeteroketonu, przykładowo dysku mechanicznej zastawki serca, innego elementu zastawki serca albo innego implantu medycznego wykonanego z polieteroeteroketonu otrzymuje się w następujący sposób. W pierwszej kolejności implant poddaje się obróbce mechanicznej i odłuszczenie w płucce ultradźwiękowej w acetonie. Następnie tak przygotowany implant poddaje się trawieniu jonami argonu Ar<sup>+</sup> w komorze RFCVD, czyli komorze do chemicznego osadzania z zastosowaniem plazmy wzbudzonej częstotliwością radiową o parametrach pracy: częstotliwość 13,56 MHz, i moc 400 W. Następnie implant poddaje się procesowi chemicznego osadzania z fazy gazowej z udziałem reakcji chemicznych przy użyciu środowiska reaktywnego składającego się z prekursorów węgla, azotu i krzemu, odpowiednio: CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> w obecności argonu jako gazu nośnego aktywowanego prądami wysokiej częstotliwości - 13,56 MHz, 400 W, przy ciśnieniu w zakresie 0,2-0,4 milibara, w temperaturze 40°C w czasie 30 minut.

Alternatywnie, zamiast komory RFCVD można wykorzystać komorę MWCVD, czyli poddać implant trawieniu w komorze do chemicznego osadzania z fazy gazowej z zastosowaniem plazmy wzbudzonej mikrofalowo, przykładowo o parametrach pracy: częstotliwość 2.45 GHz., moc 2 kW.

W odmianach sposobu implant poddaje się procesowi chemicznego osadzania z fazy gazowej w temperaturze wybranej z przedziału 22°C-100°C, przy ciśnieniu w komorze roboczej wybranym z zakresu 0,1-2 milibara.

Zakres ochrony obejmuje implanty, w których wybrane powierzchnie zawierają gradientową warstwę powierzchniową w wariantach opisanych powyżej, w szczególności co najmniej powierzchnie przeznaczone do kontaktu z krwią.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstw powierzchniowych na implantach medycznych wykonanych z polieteroeteroketonu, zwłaszcza elementach mechanicznych zastawek serca, **znamienny tym**, że gradientowe powierzchniowe warstwy (2) w postaci:

- amorficznej uwodornionej strefy węglowej (3) domieszkowanej azotem - a-C:N:H;
- amorficznej lub amorficzno-nanokrystalicznej uwodornionej strefy węglowej (4) domieszkowanej azotem i krzemem - a-C:N:H(Si) lub C:N:H(Si);
- amorficznej lub nanokrystalicznej lub amorficzno-nanokrystalicznej strefy węgloazotku krzemu (5) -a-SiCN(H) lub SiCN(H);

są otrzymywane na przygotowanym podłożu poprzez trawienie jonami Ar<sup>+</sup> w atmosferze zawierającej prekursorzy węgla, azotu i krzemu oraz argon jako gaz nośny w temperaturze z przedziału 22°C - 100°C, przy ciśnieniu w komorze roboczej w zakresie 0,1-2 mbar z wykorzystaniem procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej z udziałem reakcji chemicznych z użyciem plazmy generowanej prądami lub z użyciem plazmy generowanej mikrofalami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że trawienie przeprowadza się w temperaturze z przedziału od 30°C - 60°C, najkorzystniej 40°C.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że trawienie przeprowadza się przy ciśnieniu z przedziału od 0,2 mbar do 0,4 mbar.

4. Sposób według jednego z zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że wytwarza się gradientową powierzchniową warstwę (2) o całkowitej grubości do 1000 nm, stosunku zawartości węgla do azotu w przedziale od 9 do 4, stężeniu wodoru w warstwie do 30% ilości atomów, i stężeniu krzemu w kierunku prostopadłym od podłoża polieteroeteroketonowego do powierzchni zewnętrznej warstwy rosnącym w zakresie od 0 do maksimum 25% ilości atomów.

5. Sposób według jednego z zastrz. 1-4, **znamienny tym**, że wytwarza się strefę (3) a-C:N:H o grubości do 40% grubości gradientowej powierzchniowej warstwy (2), korzystnie 37,5%, strefę (4) a-C:N:H(Si) lub C:N:H(Si) o grubości do 55% grubości gradientowej powierzchniowej warstwy (2), korzystnie 50%, i strefę (5) a-SiCN(H) lub SiCN(H) o grubości do 20% grubości gradientowej powierzchniowej warstwy (2), korzystnie 17,5%.

## Rysunek

