

UŽITNÝ VZOR

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 26419**
(22) Přihlášeno: **16.07.2012**
(47) Zapsáno: **14.08.2012**

(11) Číslo dokumentu:

24191

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)
C08L 25/02 (2006.01)
C08K 5/1545 (2006.01)
A61L 27/16 (2006.01)
A61L 27/34 (2006.01)

(73) Majitel:

BEZNOSKA, s. r. o., Kladno, CZ
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Praha, CZ

(72) Původce:

Fencel Jaroslav Ing., Praha, CZ
Kruliš Zdeněk Ing. CSc., Praha, CZ
Šlouf Miroslav RNDr. Ph.D., Praha, CZ
Vacková Taťána Ing. Ph.D., Telč, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Vladimír Belfin, patentový zástupce, P.O.BOX 117, Kladno, 27280

(54) Název užitého vzoru:

Termoplastická polymerní kompozice

CZ 24191 U1

Termoplastická polymerní kompozice

Oblast techniky

Technické řešení se týká termoplastické polymerní kompozice, vytvořené na bázi polyethylenu a určené zejména pro využití v humánní a veterinární medicíně.

5 Dosavadní stav techniky

Užitné vlastnosti ultra-vysokomolekulárního polyethylenu (UHMWPE) jsou dány především jeho velmi vysokou molární hmotností. V důsledku extrémně dlouhých polymerních řetězců vykazuje v porovnání s ostatními typy polyethylenu vysokou hustotu zapletenin, schopnost krystalizace makromolekul UHMWPE je proto podstatně omezena. Velmi vysoká molární hmotnost a charakteristická struktura, kde krystalické lamely jsou rozptýleny v amorfní matici, jsou příčinou vysoké houževnatosti a odolnosti vůči otěru, tedy vlastností požadovaných pro materiál kluzných částí totálních kloubních náhrad. Tento materiál je proto v konstrukci kloubních náhrad využíván a byl zaveden do klinické praxe, což je známo například z patentových spisů US 3 297 641, US 3 758 273 a US 4 655 769.

15 Přestože UHMWPE vyhovuje svými užitnými vlastnostmi aplikacím, kde je hlavním požadavkem nízká frikce vůči oceli a vysoká odolnost vůči otěru, jeho zpracování je komplikováno skutečností, že ho nelze zpracovat v tavenině jako ostatní plasty. To také komplikuje aplikaci anti-degradantů, které brání chemickým změnám a v tomto důsledku i změnám mechanických vlastností UHMWPE v průběhu jeho životnosti. Pro řadu aplikací je na závadu také poměrně vysoký křep tohoto polymeru.

Vlastnosti materiálu je možné cíleně modifikovat přidáním dalších vhodných polymerů a následným zpracováním v tavenině, tedy přípravou polymerních kompozic, přičemž jejich výsledná morfologie, ovlivněná mnoha faktory - složením, výrobou, viskozitou složek, mezifázovou adhezí atd., má významný vliv na fyzikální vlastnosti výsledné polymerní směsi (např. elastický modul, pevnost, tvrdost) [Horák Z., Fortelný I., Kolařík J., Hlavatá D., Sikora A. In: Herman FM, editor. Indianapolis: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. 1-59; Šlouf M., Kolařík J., Fambri L. J Appl Polym Sci 2004; 91:253-259; Friedrich K., Evstatiev M., Fakirov S., Evstatiev O., Ishii M., Harrass M. Compos Sci Tech 2005; 65:107-116]. Ke zlepšení výsledných fyzikálních vlastností polymerních kompozic vede několik možných strategií: vhodný výběr minoritní komponenty, adheze mezi složkami, průměrná velikost vyztužující minoritní fáze a vhodné výrobní podmínky [Šlouf M., Kolařík J., Fambri L. J Appl Polym Sci 2004; 91:253; Vacková T., Šlouf M., Nevorálová M., Kaprálková L. J Appl Polym Sci 2011; 122:1168; Kolařík J., Pegoretti A., Fambri L., Penati A. Macromol Mater Eng 2003; 288:629; Pegoretti A., Kolařík J., Fambri L., Penati A. Polymer 2003; 44:3381; Kolařík J. Polym Network Blends 1995; 5(2):87; Kolařík J. Polym Eng Sci 1996; 36:2518; Kolařík J., Kruliš Z., Šlouf M., Fambri L. Polym Eng Sci 2005; 45:817; Kolařík J., Pegoretti A., Fambri L., Penati A. Polym Eng Sci 2006; 46:1363; Kolařík J. J Macromol Sci-Phys B 2000; 39:53; Friedrich K., Evstatiev M., Fakirov S., Evstatiev O., Ishii M., Harrass M. Compos Sci Tech 2005; 65:107].

40 Cílem předkládaného technického řešení je další modifikace vlastností polyethylenu a na jeho bázi vytvoření takové termoplastické kompozice, kterou lze využít zejména pro výrobu kluzných komponent totálních kloubních náhrad.

Podstata technického řešení

Tohoto cíle je do značné míry docíleno termoplastickou polymerní kompozicí, vytvořenou na bázi polyethylenu, podle předkládaného technického řešení, jehož podstata spočívá v tom, že sestává z dvoufázové směsi, obsahující (i) 50 % hmotn. až 85 % hmotn. vysokohustotního vysokomolekulárního a/nebo vysokohustotního ultra-vysokomolekulárního polyethylenu o střední molární hmotnosti M_w nejméně 10×10^5 a nejvýše 9×10^6 g/mol a (ii) 15 % hmotn. až 50 %

hmotn. kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu o molární koncentraci bicyklo[2.2.1]-hept-2-enu nejméně 25 % a nejvýše 75 %.

Experimentálně bylo totiž zjištěno, že vlastnosti zejména UHMWPE lze účinně modifikovat právě mícháním s kopolymerem ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu. Mícháním taveniny tohoto kopolymeru s práškovým UHMWPE lze připravit kompozici, jejíž vlastnosti jsou blízké UHMWPE, avšak inkorporace kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu uděluje kompozici termoplastické chování.

Podstata technického řešení dále spočívá v tom, že termoplastická polymerní kompozice je s výhodou stabilizována vůči oxidativní degradaci přídavkem 0,1 až 1,0 % hmotn. D,L- α -tokoferolu nebo vitamínu E.

Termoplastická polymerní kompozice podle technického řešení se vyznačuje velmi pevným fázovým rozhraním, které vede k synergickému efektu u mechanických vlastností závislých na přenosu napětí mezi fázemi heterogenního materiálu. V tomto důsledku vykazuje kompozice v porovnání s jejími složkami zlepšené mechanické vlastnosti, zejména vyšší Youngův modul pružnosti v tahu (E), vyšší mez kluzu v tahu (σ_Y) a vyšší energii spotřebovanou na přetržení materiálu (WTF). Způsob přípravy polymerních kompozic umožňuje dále optimalizovat vlastnosti změnou složení a/nebo změnou způsobu zpracování.

Hlavním přínosem termoplastické polymerní kompozice podle technického řešení je skutečnost, že umožňuje prostřednictvím změny hmotnostního poměru jednotlivých složek nastavení mechanických vlastností materiálu v dostatečně širokém rozsahu tak, aby vyhovovala požadavkům konkrétní aplikace. Mimo to bylo experimentálně prokázáno, že kopolymery ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu jsou velmi dobře tolerovány živými tkáněmi.

Přehled obrázků na výkresech

Technické řešení je dále blíže dokumentováno grafickým zobrazením závislosti mechanických vlastností termoplastické polymerní kompozice na obsahu jejich jednotlivých složek a způsobu její výroby, kde znázorňuje obr. 1a Youngův modul pružnosti v tahu (E), obr. 1b mez kluzu v tahu (σ_Y), obr. 1c naměřené hodnoty energie spotřebované na přetržení materiálu (WTF) u lisovaných termoplastických polymerních kompozic na bázi ultra-vysokomolekulárního polyethylenu, obr. 2a Youngův modul pružnosti v tahu (E), obr. 2b mez kluzu v tahu (σ_Y), obr. 2c naměřené hodnoty energie spotřebované na přetržení materiálu (WTF) u lisovaných termoplastických polymerních kompozic na bázi vysokomolekulárního polyethylenu, obr. 3a Youngův modul pružnosti v tahu (E), obr. 3b mez kluzu v tahu (σ_Y), obr. 3c naměřené hodnoty energie spotřebované na přetržení materiálu (WTF) u vstřikovaných termoplastických polymerních kompozic na bázi vysokohustotního polyethylenu.

Příklady provedení technického řešení

Příklad 1

Termoplastická polymerní kompozice podle prvního příkladu provedení technického řešení sestává z dvoufázové směsi ultra-vysokomolekulárního polyethylenu o střední molární hmotnosti $M_w 9 \times 10^6$ g/mol s 30 % hmotn. kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu o koncentraci bicyklo[2.2.1]hept-2-enu 28 mol. %. Dále pak tato termoplastická polymerní kompozice obsahuje přídavek 0,2 % hmotn. D,L- α -tokoferolu.

Mechanické vlastnosti této termoplastické polymerní kompozice jsou zřejmé z obr. 1a až obr. 1c, kde je zároveň naznačena jejich závislost na různém obsahu kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu. Při prováděných zkouškách této závislosti byly panenské polymery a série polymerních kompozic ultravysokomolekulárního polyethylenu o střední molární hmotnosti 9×10^6 g/mol a kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu o molární koncentraci bicyklo[2.2.1]hept-2-enu 25 % s obsahem 20, 30 a 40 % hmotnostních kopolymeru ethylenu a

bicyklo[2.2.1]hept-2-enu připraveny mícháním v tavenině s následným lisováním. Kopolymer ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu byl před mícháním sušen při 60 °C ve vakuu po dobu 3 hodin. Následně byly polymery s přídavkem 0,2 % hmotn. D,L- α -tokoferolu míchány v tavenině v interním hnětači plastografu Brabender při teplotě 210 °C, 60 ot/min po dobu 10 minut a lisovány do tvaru desek (teplota lisu 210 °C; lisovací tlak: 2,1 MPa; doba lisování 2 min, chlazení polymerní kompozice na pokojovou teplotu: 20 min). Z vylisovaných desek byla třískovým obráběním zhotovena zkušební tělesa pro měření mechanických vlastností. Na výsledných směsných materiálech byla stanovena mez kluzu v tahu, Youngův modul pružnosti v tahu a energie spotřebovaná na přetržení materiálu. Na obr. 1a, 1b jsou naznačeny i jejich teoretické předpovědi, body s chybovými úsečkami představují experimentálně naměřené hodnoty E respektive σ_Y , plná čára reprezentuje směšovací pravidlo a čárkovaná čára teoretické hodnoty vypočtené dle ekvivalentního box modelu; obr. 1c pak představuje naměřené hodnoty energie spotřebované na přetržení materiálu (WTF).

Příklad 2

Termoplastická polymerní kompozice podle druhého příkladu provedení technického řešení sestává z dvoufázové směsi vysokomolekulárního polyethylenu o střední molární hmotnosti M_w 1×10^6 g/mol a 30 % hmotn. kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu o koncentraci bicyklo[2.2.1]hept-2-enu 28 mol. %. Dále pak tato termoplastická polymerní kompozice obsahuje přídavek 0,2 % hmotn. D,L- α -tokoferolu.

Mechanické vlastnosti této termoplastické polymerní kompozice jsou zřejmé z obr. 2a až obr. 2c, kde je jako u příkladu 1 zároveň naznačena jejich závislost na různém obsahu kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu. Při prováděných zkouškách této závislosti byly panenské polymery a série polymerních kompozic vysokomolekulárního polyethylenu o střední molární hmotnosti 1×10^6 g/mol a kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu o molární koncentraci bicyklo[2.2.1]hept-2-enu 25 % s obsahem 20, 30 a 40 % hmotnostních kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu připraveny mícháním v tavenině s následným lisováním. Kopolymer ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu byl před mícháním sušen při 60 °C ve vakuu po dobu 3 hodin. Následně byly polymery míseny v tavenině s přídavkem 0,2 % hmotn. D,L- α -tokoferolu a míchány v interním hnětači plastografu Brabender při teplotě 210 °C, 60 ot/min po dobu 10 minut a lisovány do tvaru desek (teplota lisu 210 °C; lisovací tlak: 2,1 MPa; doba lisování 2 min, chlazení polymerní kompozice na pokojovou teplotu: 20 min). Z vylisovaných desek byla třískovým obráběním zhotovena zkušební tělesa pro měření mechanických vlastností. Na výsledných směsných materiálech byla stanovena mez kluzu v tahu, Youngův modul pružnosti v tahu a energie spotřebovaná na přetržení materiálu. Na obr. 2a, 2b jsou naznačeny i jejich teoretické předpovědi, body s chybovými úsečkami představují experimentálně naměřené hodnoty E respektive σ_Y , plná čára reprezentuje směšovací pravidlo a čárkovaná čára teoretické hodnoty vypočtené dle ekvivalentního box modelu; obr. 1c pak představuje naměřené hodnoty energie spotřebované na přetržení materiálu (WTF).

Příklad 3

Termoplastická polymerní kompozice podle třetího příkladu provedení technického řešení sestává z dvoufázové směsi vysokohustotního polyethylenu o střední molární hmotnosti M_w 1×10^5 g/mol a 30 % hmotn. kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu o koncentraci bicyklo[2.2.1]hept-2-enu 28 mol. %. Dále pak tato termoplastická polymerní kompozice jako v předchozích příkladech obsahuje přídavek 0,2 % hmotn. D,L- α -tokoferolu.

Mechanické vlastnosti této termoplastické polymerní kompozice jsou zřejmé z obr. 3a až obr. 3c, kde je jako u předchozích příkladů zároveň naznačena jejich závislost na různém obsahu kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu. Při prováděných zkouškách této závislosti byly panenské polymery a série polymerních kompozic vysokohustotního polyethylenu o střední molární hmotnosti 1×10^5 g/mol a kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu o molární koncentraci bicyklo[2.2.1]hept-2-enu 25 % s obsahem 20, 30 a 40 % hmotnostních kopolymeru ethylenu

a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu připraveny mícháním v tavenině s následným vstřikováním. Kopolymer ethylenu a bicyklo[2.2.1]hept-2-enu byl před mícháním sušen při 60 °C ve vakuu po dobu 3 hodin. Následně byly polymery míseny v tavenině s přídavkem 0,2 % hmotn. D,L- α -tokoferolu v jednošnekovém extruderu o průměru šneku 32 mm při teplotě taveniny 230 °C a granulovány.

5 Granulát byl následně zpracován vstřikováním na vstřikovací stroji osazeném plastikační jednotkou o průměru 25 mm na zkušební tělesa typu 1A dle ČSN ISO 527-2 při teplotě taveniny 240 °C, vstřikovací tlaku 90 MPa a teplotě formy 40 °C. Na výsledných směsných materiálech byla stanovena mez kluzu v tahu, Youngův modul pružnosti v tahu a energie spotřebovaná na přetržení materiálu. Na obr. 3a, 3b jsou naznačeny i jejich teoretické předpovědi, body s chybovými úsečkami představují experimentálně naměřené hodnoty E respektive σ_y , plná čára reprezentuje směšovací pravidlo a čárkovaná čára teoretické hodnoty vypočtené dle ekvivalentního box modelu; obr. 3c pak představuje naměřené hodnoty energie spotřebované na přetržení materiálu (WTF).

Průmyslová využitelnost

15 Termoplastické polymerní kompozice podle technického řešení jsou využitelné pro výrobu kluzných komponent strojních zařízení a zejména kluzných komponent totálních kloubních náhrad.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Termoplastická polymerní kompozice na bázi polyethylenu, zejména pro využití v humánní a veterinární medicíně, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sestává z dvoufázové směsi, obsahující

20 (i) 50 % hmotn. až 85 % hmotn. vysokohustotního ultravysokomolekulárního polyethylenu a/nebo vysokohustotního vysokomolekulárního polyethylenu o střední molární hmotnosti M_w nejméně 1×10^5 a nejvýše 9×10^6 g/mol

a

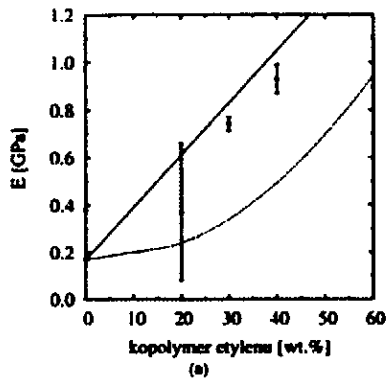
(ii) 15 % hmotn. až 50 % hmotn. kopolymeru ethylenu a bicyklo[2.1]hept-2-enu o molární koncentraci bicyklo[2.2.1]hept-2-enu 20 až 65 %.

25

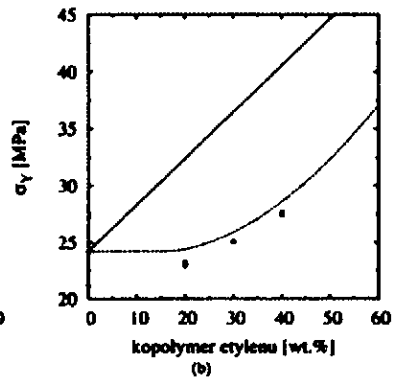
2. Termoplastická polymerní kompozice podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dále obsahuje přídavek 0,1 až 1,0 % hmotn. D,L- α -tokoferolu nebo vitamínu E jako stabilizátor vůči oxidativní degradaci.

30

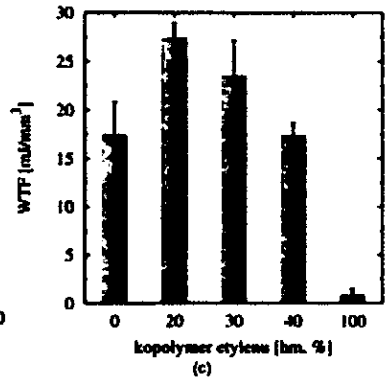
1 výkres



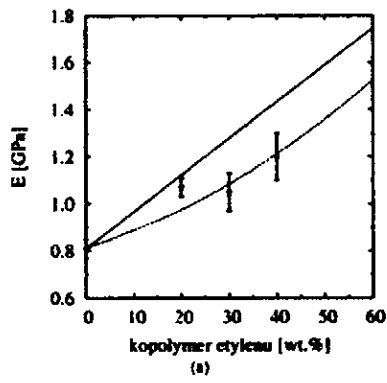
obr. 1a



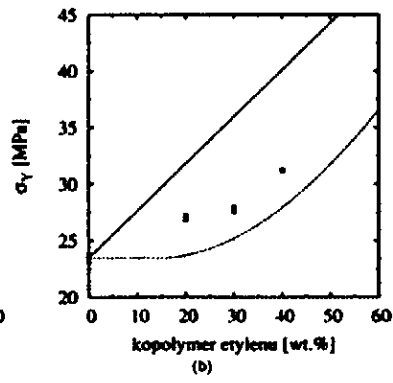
obr. 1b



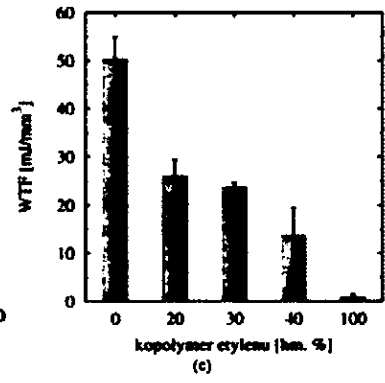
obr. 1c



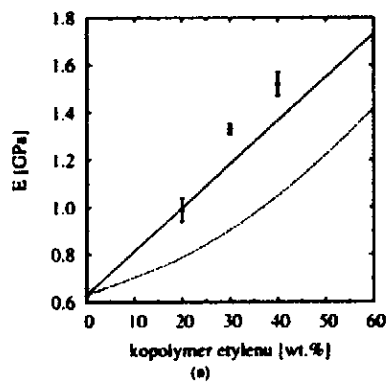
obr. 2a



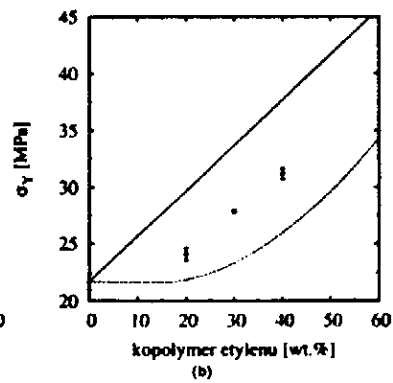
obr. 2b



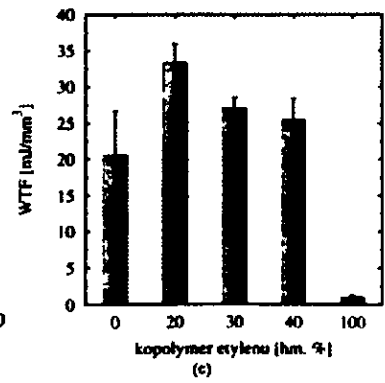
obr. 2c



obr. 3a



obr. 3b



obr. 3c

Konec dokumentu