



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007109483/03, 15.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.03.2007

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2008

(45) Опубликовано: 10.06.2010 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5783217 A, 21.07.1998. RU 2280017 C1,
20.07.2006. JP 64-083549 A, 29.03.1989. US
4861733 A, 29.08.1989.

Адрес для переписки:

119992, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3,
Химический факультет Московского
Государственного Университета им. М.В.
Ломоносова, научный отдел, патентоведу

(72) Автор(ы):

Сафронова Татьяна Викторовна (RU),
Путляев Валерий Иванович (RU),
Корнейчук Светлана Александровна (RU),
Третьяков Юрий Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное учебно-научное
учреждение Химический факультет
Московского Государственного
Университета им. М.В. Ломоносова (RU)

**(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ШИХТЫ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА
ОСНОВЕ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области материалов для костных имплантантов и может быть использован для заполнения костных дефектов. Заявлен способ приготовления шихты для керамического материала на основе карбонатгидроксиапатита. Шихту получают взаимодействием водных растворов ацетата кальция с концентрацией 0,25-1,00 М и гидрофосфата калия с концентрацией 0,15-0,60 М в щелочной среде, обеспечиваемой КОН,

взятым в 1,2-кратном избытке относительно количества, рассчитанного по реакции. Синтезированный порошок после удаления осадка сушат. Приготовленная таким образом шихта содержит 65-92% карбонатгидроксиапатита и 8-35% ацетата калия. Равномерное распределение компонентов в шихте обеспечивает формирование керамического материала на основе карбонатгидроксиапатита с размером зерен 400-600 нм. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 391 317** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C04B 35/447 (2006.01)

C01B 25/32 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007109483/03, 15.03.2007**

(24) Effective date for property rights:
15.03.2007

(43) Application published: **20.09.2008**

(45) Date of publication: **10.06.2010 Bull. 16**

Mail address:

**119992, Moskva, Leninskie gory, 1, str.3,
Khimicheskij fakul'tet Moskovskogo
Gosudarstvennogo Universiteta im. M.V.
Lomonosova, nauchnyj otdel, patentovedu**

(72) Inventor(s):

**Safronova Tat'jana Viktorovna (RU),
Putljaev Valerij Ivanovich (RU),
Kornejchuk Svetlana Aleksandrovna (RU),
Tret'jakov Jurij Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe uchebno-nauchnoe uchrezhdenie
Khimicheskij fakul'tet Moskovskogo
Gosudarstvennogo Universiteta im. M.V.
Lomonosova (RU)**

(54) METHOD OF PREPARING MIXTURE FOR CERAMIC MATERIAL BASED ON CARBONATED HYDROXYAPATITE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to bone implant materials and can be used for filling bone defects. A method is proposed for preparing a mixture for ceramic material based on carbonated hydroxyapatite. The mixture is obtained by reacting aqueous solutions of calcium acetate with concentration of 0.25-1.00 M and potassium hydrophosphate with concentration of 0.15-0.60 M in an alkaline medium provided by KOH

which is taken in excess of 1.2 times relative the amount calculated for the reaction. The synthesised powder is dried after removal. The mixture made this way contains 65-92% carbonated hydroxyapatite and 8-35% potassium acetate.

EFFECT: uniform distribution of components in a mixture enables making ceramic material based on carbonated hydroxyapatite with grain size of 400-600 nm.

1 tbl

RU 2 391 317 C2

RU 2 391 317 C2

Изобретение относится к области материалов для костных имплантатов, а именно для применения в травматологии и ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и хирургической стоматологии. Материал может быть использован для заполнения костных дефектов.

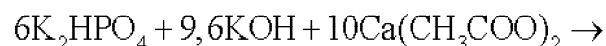
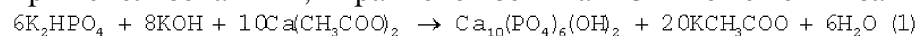
Известен способ приготовления шихты для получения керамики на основе гидроксиапатита (ГАП) с применением различных спекающих добавок, в том числе карбоната калия [1]. Недостаток этого способа заключается в неоднородном распределении спекающей добавки, что не позволяет получить материал с равномерной микроструктурой. Известен способ [2] получения шихты для карбонатгидроксиапатитовой керамики, содержащей карбонатгидроксиапатит (КГАП) и соль калия (карбонат калия). Недостатком способа [2] является метод введения добавки через раствор соли при дезагрегации, не позволяющий получить микроструктуру материала с размером зерен менее 1-3 мкм.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ [3], в котором ГАП или КГАП для получения материала, подобного керамике, синтезируют из растворимых солей кальция, в том числе и ацетата кальция, и растворимых фосфатов, в том числе и гидрофосфата калия при pH в интервале 6-8,5. Полученный в способе [2] гидроксиапатит отделяют от маточного раствора и промыванием удаляют растворимый сопутствующий продукт реакции. Недостатком способа [2] является получение гелеобразного низкокristаллического ГАП или КГАП, формирующих после сушки трудно диспергируемый монолитный продукт, изготовление керамики из которого неизбежно приведет к получению керамики с неоднородной крупнокristаллической микроструктурой.

Цель настоящего изобретения заключается в разработке способа приготовления шихты на основе КГАП для получения керамики с размером зерен не более 600 нм. Поставленная цель достигается при приготовлении шихты на основе КГАП сливанием раствора ацетата кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и гидрофосфата калия K_2HPO_4 . Данный способ позволяет получить шихту, состоящую из КГАП и ацетата калия KCH_3COO , который является растворимым сопутствующим продуктом реакции при синтезе КГАП $(\text{Ca}_{10-x/2}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2)$ из ацетата кальция и гидрофосфата калия и адсорбируется на поверхности частиц нанокristаллического КГАП в процессе синтеза.

Способ приготовления шихты для керамического материала на основе карбонатгидроксиапатита включает сливание раствора ацетата кальция и раствора гидрофосфата в присутствии КОН, отделение осадка от маточного раствора, сушку осадка. Согласно изобретению используют водные растворы ацетата кальция с концентрацией 0,25-1,00 М и гидрофосфата калия с концентрацией 0,15-0,60 М в присутствии 0,24-0,98 М КОН.

Формирование шихты происходит при синтезе КГАП из водных растворов ацетата кальция с концентрацией 0,25-1,0 М и гидрофосфата калия с концентрацией 0,15-0,6 М в соответствии с формальной реакцией (1) в присутствии 0,24-0,98 М КОН. Реакция (1) при использовании 1,2-кратного избытка КОН может быть записана, как реакция (2).



После фильтрования осадка и сушки порошок представляет собой смесь, состоящую из КГАП $\text{Ca}_{10-x/2}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ и сопутствующего продукта

реакции, содержание которого составляет 8-35 мас.%. Основным компонентом сопутствующего является ацетата калия KCH_3COO . Адсорбирование сопутствующего продукта реакции, основным компонентом которого является ацетат калия, из маточного раствора на поверхности наночастиц КГАП обеспечивает равномерное распределение сопутствующего продукта реакции в шихте (порошке после синтеза, отделения осадка и сушки), который на стадии обжига выполняет функцию спекающей добавки. В процессе обжига при нагревании происходит ряд сложных химических и физико-химических процессов: удаление физически связанной воды, разложение ацетата калия, локальное взаимодействие компонентов шихты с образованием эвтектического расплава сложного состава в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-CO}_2$. Образуясь на поверхности зерен КГАП, расплав снижает уровень поверхностной энергии системы, что способствует формированию керамического материала с размером зерен 400-600 нм.

При использовании более разбавленных растворов (менее 0,25М для $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,15 М для K_2HPO_4 и 0,24 М для КОН) количество адсорбированного из маточного раствора при синтезе сопутствующего продукта реакции, основным компонентом которого являлся ацетат калия KCH_3COO , недостаточно для получения материала с размером зерен 400-600 нм. При использовании более концентрированных растворов (более 1,0 М для $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,6 М для K_2HPO_4 и 0,98 М для КОН) при синтезе образуется чрезвычайно густая суспензия, перемешивание которой затруднено, что приводит к нарушению фазового состава шихты, а затем и фазового состава материала после обжига.

Пример

Реакцию осаждения карбонатгидроксиапатита проводят, используя 1 л 0,5 М раствора ацетата кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 1 л 0,3 М раствора гидрофосфата калия K_2HPO_4 , содержащего в качестве регулятора pH среды 0,48 М КОН, взятого в 1,2-кратном избытке относительно рассчитанного по реакции (1), при pH 9, T 60°C. Синтезированный порошок после отделения осадка и сушки представляет собой смесь карбонатгидроксиапатита и ацетата калия. Полученная шихта содержит 20% сопутствующего продукта, основным компонентом которого является KCH_3COO и 80% $\text{Ca}_{10-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$.

После обжига размер зерен в керамике на основе карбонатгидроксиапатита составляет 400-600 нм.

Аналогично были изготовлены керамические материалы на основе карбонатгидроксиапатита из порошков, синтезированных по реакции (1) из растворов других заявленных концентраций (см. таблицу). Из таблицы следует, что при указанных условиях подготовки исходной шихты размер зерен керамического материала на основе карбонатгидроксиапатита составляет 400-600 нм.

Таблица								
Условия синтеза					Состав исходной шихты			Размер зерен в керамике
	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{PO}_4^{3-}]$	КОН	pH	$\text{Ca}_{10-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$, (КГАП), %	KCH_3COO , %	КОН, %	
1	0,25 М	0,15 М	0,24 М	9-10	92	7,7	0,3	400-600 нм
2	0,50 М	0,30 М	0,48 М	9-10	80	19,1	0,9	400-600 нм
3	1,00 М	0,60 М	0,98 М	9-10	65	33,5	1,5	400-600 нм
При использовании шихты, полученной смешиванием КГАП (80%) и K_2CO_3 (20%)								1000-3000 нм

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что применение заявленного способа благодаря равномерному распределению компонентов

обеспечивает формирование керамического материала на основе карбонатгидроксиапатита с размером зерен 400-600 нм.

Литература

1. W.Suchanek, M.Yashima, M.Kakihana and M.Yoshimura, "Hydroxyapatite ceramics with selected sintering additives," Biomaterials, 18, 923-933, (1997).

2. Патент РФ RU 2280017, 28.12.2004. Шихта для карбонатгидроксиапатитовой керамики. Баринов С.М., Смирнов В.В., Фадеева И.В., Комлев В.С., Бибилов В.Ю.

3. Патент США US 5783217, 21.07.1998, Low temperature calcium phosphate apatite and a method of its manufacture, D.D.Lee; C.Rey; C., M.Aiolova; A. Tofghi.

Формула изобретения

Способ приготовления шихты для керамического материала на основе карбонатгидроксиапатита, включающий сливание раствора ацетата кальция и раствора гидрофосфата в присутствии КОН, отделение осадка от маточного раствора, сушку осадка, отличающийся тем, что используют водные растворы ацетата кальция с концентрацией 0,25-1,00 М и гидрофосфата калия с концентрацией 0,15-0,60 М в присутствии КОН, взятого в 1,2-кратном избытке относительно количества, рассчитанного по реакции.