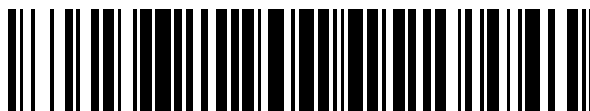


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 770**

51 Int. Cl.:
C25D 11/02 (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01)
A61L 27/06 (2006.01)
A61L 27/30 (2006.01)
A61L 27/32 (2006.01)
A61L 27/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08806569 .3**
96 Fecha de presentación: **10.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2212453**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2010**

54 Título: **Método para formar un revestimiento bioactivo**

30 Prioridad:
25.10.2007 GB 0720982

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.07.2012

73 Titular/es:
**PLASMA COATINGS LIMITED
MEVERILL ROAD TIDESWELL
NORTH DERBYSHIRE SK17 8PY, GB**

72 Inventor/es:
YEROKHIN, Aleksey

74 Agente/Representante:
Lazcano Gainza, Jesús

ES 2 385 770 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para formar un revestimiento bioactivo

ANTECEDENTES

- 5 [001] La presente invención se refiere a un método para formar un recubrimiento bioactivo y, en concreto, un método de formación de un recubrimiento superficial en implantes intraóseos de titanio y de aleación de titanio que promueve la bioactividad. Dichos implantes se utilizan en varias aplicaciones ortopédicas, por ejemplo, como en los implantes de sustitución de cadera.
- 10 [002] En esta conexión, los implantes intraóseos de titanio (o implantes Ti), formados de titanio (Ti) o aleaciones de titanio, se utilizan ampliamente en la práctica médica actual debido a su alto ratio fuerza/peso, excelente resistencia a la corrosión y un alto nivel de biocompatibilidad. Sin embargo, debido a su inherente naturaleza bioinerte del Ti, la rehabilitación post-operatorio puede ser un proceso lento debido a los bajos niveles de la adhesión hueso-implante. En consecuencia, un paciente típico puede necesitar hasta 6 meses o más antes de que la adhesión hueso-implante haya alcanzado una fuerza de trabajo suficiente y durante este periodo el implante es proclive a fallar incluso bajo una carga mecánica baja.
- 15 [003] Un problema adicional con los implantes de Ti se refiere a las diferencias de rigidez de Ti y el hueso. Durante los ciclos de carga, por ejemplo cuando un usuario está caminando, la diferencia en la rigidez produce microdesplazamientos en la interfaz entre el hueso y el implante que, a su vez, conduce a un preocupante desgaste del implante de Ti por fatiga. Este desgaste deriva en el liberación de restos de Ti en el cuerpo del paciente, lo cual puede influir en el sistema inmunitario y, en último lugar, podría llevar a un rechazo del implante.
- 20 [004] Los problemas de desgaste indicados anteriormente se han tratado previamente mediante la aplicación de recubrimientos duros, como TiN o por medio de oxidación de la superficie utilizando técnicas térmicas o electroquímicas. Sin embargo, mientras que estos tratamientos anteriores aumentan la dureza de la superficie del implante y, por tanto, proporcionan una resistencia al desgaste mejorada, no proporcionan ninguna mejora en la bioactividad del Ti. En consecuencia, siguen existiendo los problemas de adhesión hueso-implante descritos.
- 25 [005] Como una solución a estos problemas de adhesión hueso-implante, se han propuesto varios métodos para mejorar las propiedades bioactivas del implante mediante el depósito de materiales que tienen una composición química similar al hueso o tienen una estructura que promueve la osteoinducción y la osteointegración. Los materiales idóneos similares al hueso incluyen fosfatos de calcio con ratios de Ca a P que varían entre 1.4-2, por ejemplo, apatitas y, en concreto, hidroxiapatitas (HAs, Ca:P = 1.4 - 1.67), y fosfatos tricálcicos y tetracálcicos (TCPs, Ca:P = 1.5 y TTCP, Ca :P = 2).
- 30 [006] Anteriormente, dichos recubrimientos se aplicaron pulverizando materiales en polvo precursores en la superficie del implante. Sin embargo, dichos métodos de recubrimiento resultaron en capas gruesas de superficie no uniforme (normalmente > 50 micrones) con una baja adhesión entre el recubrimiento y el implante. Además, también hay problemas con la descomposición parcial de elementos bioactivos. Es más, el método de recubrimiento por pulverización no es adecuado para componentes de tamaño pequeño o geoméricamente complejos, especialmente aquéllos con elevados requisitos de precisión, dado que el grosor del recubrimiento variará según la exposición de la superficie del implante al pulverizador. Esto lleva a una no uniformidad muy pronunciada y, por tanto, impide que los recubrimientos por pulverización se utilicen con implantes intraóseos modernos y, concretamente, implantes de cadera, que a menudo tienen geometrías complejas.
- 35 [007] También se han propuestos métodos alternativos de recubrimiento, por ejemplo, se han utilizado técnicas sol-gel y oxidación electroquímica. Sin embargo, los recubrimientos producidos por estas técnicas generalmente son muy finos (menos de 2 micrones) y tienen propiedades mecánicas pobres y estas técnicas exigen precursores orgánicos costosos.
- 40 [008] Más recientemente, se han propuesto los métodos de recubrimiento que implicaban la oxidación electrolítica con plasma. Por ejemplo, US 4 846 837 muestra un método de preparar un implante metálico recubierto con cerámica con una rugosidad de superficie seguido por una oxidación anódica bajo descargas de chispas en un electrolito que contenga un complejo conjunto de fosfato cálcico y una fase dispersa, por ejemplo, fosfatos tricálcicos y tetracálcicos. Sin embargo, la baja solubilidad de las sales de fosfato cálcico limita la viabilidad del electrolito. Además, la fase dispersa en el electrolito tiende a descomponerse cuando se ve implicada en una descarga de chispa anódica. Como resultado, la depleción de calcio se produce en la superficie de recubrimiento debido a la migración hacia fuera de cationes de Ca^{2+} en la región de la descarga. Esto conduce a un contenido insuficiente de calcio en el recubrimiento para bioactividad alta, tal y como informó
- 45
- 50

JP Schreckenbach, et al (J. Mat. Sci.: Mat. in Medicine (1999) 453) (Ca:P = 0.5) y E Matykina, et al (Trans. Inst. of Met Finishing, 84 3 (2006) 125) (Ca:P = 0.3 to 0.55).

5 [009] US 5 723 038 muestra un proceso para producir un recubrimiento gradiente de fases de fosfato cálcico y fases de óxido metálico en implantes metálicos y, en concreto, titanio o aleaciones de titanio para uso dental, en mandíbula o en implantes osteoarticulares. Una solución que contenga iones de calcio e iones de fosfato se utiliza como un electrolito del cual el pH es ligeramente ácido a aproximadamente neutro. Los electrodos del sustrato se polarizan de forma alternativa catódica y anódica. La capa depositada de forma graduada es adherente, tiene una fina estructura y se distingue por un alto grado de biocompatibilidad.

10 [0010] DE 10006992 muestra el recubrimiento de un implante con fosfato cálcico soluble en el cuerpo. El recubrimiento se produce por medio de un depósito electrolítico en el implante desde una solución que incluye calcio y fosfato, las partículas de dispersión se incorporan en el recubrimiento.

[0011] En consecuencia, la presente invención busca proporcionar un método de recubrimiento que supere los problemas indicados previamente asociados con la técnica anterior.

15 [0012] Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la oxidación electrolítica con plasma de un recubrimiento bioactivo en un implante, que incluye:

Proporcionar el implante a recubrir en una solución electrolítica, dicha solución electrolítica para proporcionar iones Ca y P;

Conectar dicho implante a una fuente de alimentación;

Proporcionar un contraelectrodo en dicha solución electrolítica; y

20 Aplicar una secuencia de impulsos de tensión en dicho implante y contraelectrodo, dicha secuencia de impulsos de tensión tienen una polaridad alternante y amplitudes de voltaje para generar descargas con plasma en la superficie del implante;

Con la característica de que cada impulso de tensión tiene una duración de 0.05-20 milisegundos.

25 [0013] De esta forma, el recubrimiento formado tiene una morfología de superficie altamente deconvolucionada con una porosidad fina y una estructura uniforme y muestra excelentes propiedades tribológicas y mecánicas. Además, el implante contiene grandes cantidades del calcio y fósforo y también compuestos cristalinos bioactivos, como hidroxiapatitas y fosfatos tricálcicos. La presencia de altos niveles de Ca, P y compuestos cristalinos bioactivos proporcionan propiedades bioactivas mejoradas. Además, la porosidad fina proporciona una buena osteoconductividad, sin interferir en el proceso de unión de la célula, resultando en una interfaz mejorada entre el hueso y el implante. Además, la estructura de recubrimiento uniforme y el crecimiento interno resultante del hueso conduce a un cambio gradual en las propiedades mecánicas en toda la interfaz entre el hueso y el implante, eliminando, por tanto, concentraciones de stress y aumentando la resistencia al cizallamiento del sistema. Además, se ha descubierto que las duraciones de los impulsos de tensión permiten la incorporación de cantidades más elevadas de calcio y fósforo en el recubrimiento y en la síntesis en el sitio de los compuestos bioactivos cristalinos.

30 [0014] Preferentemente, existe una pausa de menos de 10 microsegundos entre impulsos y, más preferentemente, la pausa entre impulsos es de 5 microsegundos. Los tiempos de OFF (apagado) relativamente cortos de pausa/impulso resultan en ciclos de trabajo aproximándose a la unidad. Esto aumenta la tasa de crecimiento del recubrimiento y facilita la síntesis directa de los compuestos bioactivos cristalinos.

35 [0015] Preferentemente, las amplitudes de los impulsos de tensión se aumentan gradualmente hasta sus amplitudes de cresta durante los primeros 5-300 segundos de dicho paso de aplicar la secuencia de impulsos de tensión. De esta forma, se evitan los picos de corriente excesivos al comienzo del proceso. Además, se ha hallado que el incremento gradual en la amplitud promueve la formación de compuestos que contienen Ca.

40 [0016] Preferentemente, el paso de aplicar una secuencia de impulsos de tensión continúa durante 0.05-30 minutos. De esta forma, el recubrimiento de la superficie puede crecer hasta un grosor de 10 a 30 micrones, permitiendo una osteointegración mejorada y una elevada integridad del recubrimiento.

45 [0017] Convenientemente, dicha solución de electrolitos se mantiene dentro del rango de 20°C - 50°C durante dicho paso de aplicar una secuencia de impulsos de tensión. De esta forma, se consigue una distribución uniforme del grosor del recubrimiento, sin llevar a una porosidad excesiva o una morfología gruesa de la superficie.

50

[0018] Convenientemente, dicho implante y dicho contraelectrodo se espacian en el tramo de 20mm-100mm el uno del otro. De esta forma, puede evitarse el sobrecalentamiento de electrolitos y los cortes en los cortocircuitos, y el consumo de energía no tiene que aumentar de forma innecesaria.

5 [0019] Convenientemente, los impulsos de tensión positivos de dicha secuencia de impulsos de tensión no superan una amplitud de cresta de 550V. Además, convenientemente, los impulsos de tensión negativos de dicha secuencia de impulsos de tensión no superan una amplitud de cresta de -100 V. De esta forma, se evitan las descargas violentas en los sitios de concentraciones de campos eléctricos, que a menudo pueden afectar las propiedades mecánicas y la adhesión por la formación de una estructura de recubrimiento rígida y gruesa.

10 [0020] Convenientemente, dicha solución de electrolitos incluye acetato cálcico acuoso y ortofosfato trisódico. Además, convenientemente, la solución de electrolitos incluye 0.05-0.2 mol de acetato cálcico y 0.025 -0.1 mol de ortofosfato trisódico por litro de agua. Los componentes anteriores y sus concentraciones proporcionan una fuente efectiva y un ratio óptimo de calcio/fósforo para la formación del recubrimiento. El recubrimiento que ahí se produce tiene un alto nivel de calcio y de fosfatos, sin comprometer la estructura de la superficie o la formación de sedimentos insolubles en el electrolito.

15 [0021] Convenientemente, dicho implante contiene titanio o una aleación de titanio. De esta forma, la presencia del titanio en el proceso del recubrimiento resulta en la formación de dióxidos de titanio de rutilo y anatasa, constituyendo aproximadamente el 10-30 wt% cada uno del recubrimiento y con un tamaño del cristalino de 30-50 nm. La presencia de anatasa nanocristalina mejora la unión de células osteoblastos, proporcionando así una bioactividad básica de la superficie oxidizada. La presencia de rutilo nanocristalino duro contribuye a la mejora de propiedades mecánicas y tribológicas del recubrimiento. Además, las fases bioactivas se incrustadas dentro de una matriz de titanio del recubrimiento, en lugar de ser precipitadas en la superficie, proporcionando, por tanto, el recubrimiento con una mejor integridad y adhesión al sustrato del implante.

[0022] Más abajo se describen en detalle ejemplos de las realizaciones de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos, donde:

25 La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra el tanque de electrolitos para utilizarlo en el método de la primera realización de la presente invención;

La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de una onda de tensión de ejemplo utilizado en la primera realización de la primera invención;

30 La Figura 3 muestra el esquema de carga de amplitud del impulso de tensión utilizado en la primera realización de la presente invención;

La Figura 4 muestra el cambio en las amplitudes medias de corriente de impulsos durante el esquema de carga de la tensión mostrado en la Figura 3;

La Figura 5 muestra que el grosor del recubrimiento puede variar según la longitud del tiempo de tratamiento aplicado;

35 La Figura 6 muestra el aspecto del recubrimiento producido bajo las condiciones que corresponden al ejemplo específico 1. El tamaño de la muestra es 20 mm por 20 mm;

40 La Figura 7 muestra el recubrimiento producido en condiciones que corresponden al ejemplo específico 1 bajo (a) análisis SEM de la superficie de Ti que muestra los detalles de la morfología de recubrimiento revelada en el modo gráfico de electrones secundarios (b) la composición química de la superficie-capas obtenida por EDX (el carbono y el oxígeno no son detectables con el analizador utilizado) y (c) topografía de superficie Z-sensible (modo gráfico de electrones retrodispersado);

45 La Figura 8 muestra un esquema XRD del recubrimiento en Ti producido en las condiciones correspondientes al ejemplo específico 1, mostrando crestas características correspondientes a titanato cálcico (CaTiO_3), rutilo (R), anatasa (A), hidroxiapatita (HA) y fosfato tricálcico (TCP). La zona secundaria convexa entre 20° y 40° 2θ indica una presencia de Ca-, P- y C- que contiene una fase amorfa;

La Figura 9 muestra una micrografía SEM que representan una típica estructura transversal de la capa de la superficie producida bajo las condiciones que corresponden al ejemplo específico 2;

La Figura 10 muestra el aspecto típico del recubrimiento producido en las condiciones que corresponden al ejemplo específico 3. El tamaño de la muestra es 20 mm por 20 mm;

La Tabla 1 muestra las típicas composiciones de fase de los recubrimientos producidos por un método según una realización de la presente invención.

[0030] Un método según una primera realización de la presente invención se describirá ahora en referencia a las figuras adjuntas.

5 [0031] En primer lugar se prepara la solución de electrolitos. 0.05-0.2 mol de acetato cálcico y 0.025 – 0.1 mol de ortofosfato trisódico se disuelve por litro de agua purificada.

10 Estos componentes proporcionan la fuente de iones Ca y P para la incorporación en la capa superficial. Además, esta solución de electrolitos tiene un buen almacenaje y duración de servicio y un amplio espectro de temperaturas operativas. Además, dado que el electrolito pH y la conductividad recaen dentro de los tramos 5-10 y 7-15 mS cm⁻¹ respectivamente, las densidades de corrientes pueden conseguirse sin la formación de medios medios corrosivos ásperos.

[0032] El implante 4 a recubrir está formado por Ti o una aleación de Ti. El implante 4 está sumergido en un tanque 2 que contiene la solución electrolítica 3 formulada de acuerdo con lo anterior. Se proporciona una cobertura sobre las secciones del implante 4 que no se recubren.

15 [0033] El tanque 2 se proporciona con un intercambiador de calor 6, a través del cual circula la solución electrolítica. Durante el proceso del recubrimiento, el intercambiador de calor mantiene la solución de electrolitos 3 a una temperatura de trabajo de 20°C a 50°C.

20 [0034] Un contraelectrodo 5 se proporciona en el tanque 2 en la solución 3 del electrolito. El electrodo 5 se espacian en el tramo de 20mm a 100 mm desde el implante y se mantiene uniformemente espaciado desde el implante 4 como sea posible. Para conseguir un espaciado uniforme, concretamente con formas de implantes complejos, pueden proporcionarse electrodos auxiliares.

[0035] El implante 4 y el contraelectrodo 5 se conectan a una fuente de alimentación 1 y forman los electrodos para el proceso de oxidación.

25 [0036] El modo de corriente aplicado durante el proceso de oxidación se representa por una secuencia de impulsos de tensión de polaridad alterna. La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de onda de tensión de ejemplo utilizado en la primera realización de la primera invención. Las duraciones de los impulsos se seleccionan dentro del tramo de los 0.05 a 20 milisegundos, en donde las pausas entre impulsos se configuran a aproximadamente 5 microsegundos.

30 [0037] El control de amplitudes de impulso se consigue de acuerdo con el esquema de carga mostrado en la Figura 3. Durante el periodo inicial de 5 a 300 segundos del tratamiento, las amplitudes de impulsos de tensión positivos y negativos aumentaron gradualmente de 0 a un valor de cresta positivo de 300 V a 550 V y de 0 a un valor negativo de cresta de -20V a -100V, respectivamente. Después de esto, los impulsos de tensión se mantuvieron para sus amplitudes de cresta durante 0.05 a 30 minutos. Este 2º control de paso sobre la amplitud de los impulsos del voltaje permite evitar una cresta de corriente excesiva al comienzo del proceso. Además, este esquema de carga ayuda en el ajuste del ratio de óxidos de titanio para los compuestos que contienen Ca en la capa de la superficie.

40 [0038] Hay que observar que el voltaje positivo no debe superar los 500 a 550V y el voltaje negativo no debe superar los -100V, ya que esto desencadena potentes y violentas descargas en lugares de concentración de campo eléctrico. Esto podría llevar a la formación de una estructura de recubrimiento rígida y gruesa con propiedades reducidas mecánicas y de adhesión.

45 [0039] De acuerdo con el esquema de carga de la tensión descrito anteriormente, las densidades de corrientes de impulsos medias aumentan inicialmente para alcanzar los valores máximos, que varían desde 0.05 a 0.5 A cm⁻² y desde 0.05 a 0.5 A cm⁻² para impulsos positivos y negativos, respectivamente. Después de eso, las densidades de corriente disminuyen progresivamente, reflejando el proceso de crecimiento del recubrimiento, para alcanzar eventualmente los valores mínimos, que oscilan respectivamente desde 0.01 a 1 A cm⁻² y desde 0.05 a 0.5 A cm⁻². La Figura 4 muestra el cambio en las amplitudes de impulso de corriente media durante este periodo.

[0040] Una vez terminado el tratamiento, el implante se saca del tanque, se enjuaga con agua y se seca.

50 [0041] Se ha hallado que el recubrimiento producido en el implante por el método anterior ha demostrado tener las siguientes características:

- Una estructura dura, bien adherente y uniforme, con una porosidad diversa y fina;
- De 10 a 30 micrones de grosor, incluso en componentes de una geometría de 3D0 compleja;
- Altas concentraciones de Ca y P suficiente para proporcionar una bioactividad elevada; y
- Síntesis directa y la incorporación en la estructura de superficie de fases bioactivas cristalinas.

5 [0042] Con respecto al grosor del recubrimiento, se ha hallado que esto puede controlarse, como se exige, según la longitud del tiempo de tratamiento aplicado. En este sentido, la figura 5 muestra cómo el grosor del recubrimiento puede variar según la longitud del tiempo de tratamiento aplicado;

10 [0043] La propia superficie de recubrimiento presenta una morfología altamente deconvolucionada, con una porosidad diversa formada por poros, que varía desde aproximadamente de 0.05 a 10 micrones y con mínimas ranuras o sin ellas.

[0044] El Análisis EDX del recubrimiento muestra la presencia de algún Ti junto con cantidades significativas de Ca y P, con el ratio Ca:P entre 1.0 y 3.0. Además, el análisis SEM Z-sensibles (modo de electrones retrodispersados) muestra una distribución uniforme de los elementos anteriores a través de la superficie.

15 [0045] El análisis XRD de la composición de la fase de los recubrimientos producidos por el proceso anterior muestra la presencia de fases cristalina y amorfa. Las estimaciones cuantitativas indican que los recubrimientos se forman por tres principales constituyentes estructurales, es decir, dióxidos de titanio (del 20 a 60%), fases amorfas bioactivas (10 al 40%) y fases cristalinas bioactivas (del 10 al 40%). También pueden observarse adiciones menores (hasta el 10%) de las fases cristalinas que contienen Ca. La tabla 1 muestra las composiciones de fase típicas de los recubrimientos producidos por el método anterior.

20 [0046] Se entiende que el método anterior permite la formación del recubrimiento bioactivo porque los impulsos de corriente alterna combinan tratamientos anódicos y catódicos en un proceso, y por tanto, facilitan la incorporación del calcio y fósforo en el recubrimiento. En concreto, la aplicación de impulsos de corriente con polaridad inversa/negativa estimula contenido de Ca en el electrolito adyacente al implante, que actúa como un electrodo. Durante el posterior impulso de tensión positivo, se generan micro descargas en la interfaz entre el implante y el electrolito, provocando interacciones térmicas y químicas asistidas con plasma de iones Ca^{2+} con componentes del electrolito y el sustrato del implante.

25 [0047] La duración de los impulsos de tensión resulta en elevadas cantidades de calcio y fósforo en el recubrimiento, y también la formación de compuestos bioactivos cristalinos y en concreto en hidroxiapatita (HA) y fosfato tricálcico (TCP). Además, los tiempos de OFF (apagado) relativamente corto impulso en ciclos de trabajo aproximándose a la unidad. Esto aumenta en la tasa de crecimiento del recubrimiento y, de forma importante, facilita la síntesis directa de los compuestos cristalinos bioactivos (por ejemplo HA y TCP) dentro de las regiones de micro-descargas con plasma durante la oxidación electrolítica con plasma (PEO). Esto proporciona una única ruta asistida con plasma para la formación in-situ de compuestos cristalinos bioactivos sobre la superficie, que resultan en morfología de recubrimiento mejorada y un grosor más uniforme.

30 [0048] Comparado con otros recubrimientos que contienen HA directamente sintetizados por la oxidación electrolítica con plasma (PEO), los recubrimientos producidos por el método anterior tienen mejor uniformidad, propiedades mecánicas y adhesión. También muestran una mejor bioactividad comparadas con las películas PEO producidas utilizando técnicas convencionales. Además, no contienen elementos potencialmente peligrosos, como C1. La morfología de la superficie altamente deconvolucionada, porosa y prácticamente sin grietas proporciona una excelente interfaz entre el implante metálico y el hueso, ya que las propiedades mecánicas se transforman gradualmente desde el hueso hasta el sustrato del implante, reduciendo cualquier concentración de estrés y, por tanto, aumentando sustancialmente, el resistencia al cizallamiento del sistema. Además, la porosidad fina proporciona una buena osteoconductividad, sin interferir con el proceso de unión de la célula.

35 [0049] Las propiedades bioactivas sustancialmente mejoradas del recubrimiento se proporcionan mediante la presencia de Ca y P, en elevadas concentraciones y en proporciones apropiadas. Estas fases bioactivas se incrustan en una matriz de titanio, en lugar de en el precipitado en la superficie, y por tanto, proporcionan a la superficie una capa con una mejor integridad y adhesión.

40 [0050] Además, tal y como quedó demostrado en varios métodos analíticos comentados anteriormente, están presentes una variedad de fases amorfas y cristalinas que contienen Ca y P. Estas fases tienen diferentes rangos de estabilidad de pH y constantes de solubilidad y, en términos de solubilidad, pueden clasificarse en el siguiente orden ascendente.

$\text{CaTiO}_3 < \text{HA} < \text{TCP} < \text{Ca amorfo}, \text{Compuestos P} < \text{CaCO}_3$

Esta composición asegura la liberación gradual (a través de los canales de porosidad) de iones de Ca y P para contribuir a la proliferación de células osteoblastos en la superficie del implante. Siempre que dicho efecto bioactivo activo se consiga en la superficie. Además, la osteoinducción uniforme queda asegurada por una distribución uniforme de Ca y P en toda la superficie recubierta.

[0051] A continuación se describen ejemplos específicos de la presente invención.

Ejemplo específico 1

[0052] Una muestra realizada de Ti comercialmente puro con un área de superficie de aproximadamente 3.4 cm^2 se sumerge en un tanque de acero inoxidable con una solución de 0.1 mol de acetato de calcio y 0.05 mol de ortofosfato trisódico por litro de agua purificada. La temperatura del electrolito se mantiene entre $30\text{-}34^\circ \text{C}$ por medio de un dispositivo de intercambio de calor externo. La distancia entre el tanque y la muestra de Ti se mantiene entre 40-50 mm.

[0053] La muestra y el tanque se conectan a las salidas alternas de la fuente de alimentación del impulso y una secuencia de los impulsos de tensión de la polaridad alterna se suministra entre ellos, de manera que las duraciones de las polarizaciones de los impulsos positivos y negativos de la muestra de Ti sean 2.3 ms y 2.1 ms respectivamente. Durante los primeros 30 segundos del tratamiento, las amplitudes correspondientes de los impulsos de tensión se ven incrementadas de 0 V a 478 V y -32 V (ver Fig. 3) y después, se mantienen constantes durante 5 minutos. Los patrones correspondientes de corriente se muestran en la Fig. 4. Una vez terminado el tratamiento, la muestra se saca del tanque, se enjuaga con agua y se seca.

[0054] El grosor del recubrimiento resultante es $32.4 \pm 2.5 \mu\text{m}$ y el aspecto es suave y uniforme, tal y como muestra la Fig. 6. Los resultados de los análisis de la morfología de la superficie y la composición química del recubrimiento se muestran en la Fig. 7. El recubrimiento tiene una microestructura uniforme caracterizada por una porosidad diversa (Fig. 7a). Tiene un elevado contenido en Ca (Ca:P \approx 3) (Fig. 7b) y una distribución uniforme de estos elementos en toda la zona de la superficie (Fig. 7c). La composición de la fase de recubrimiento se ilustra en la Fig. 8, indicando una presencia de una fase bioactiva amorfa ($\approx 30\%$) y varias fases cristalinas. El constituyente cristalino incluye fases de dióxido de titanio, incluyendo anatasa ($\approx 30\%$), rutilo ($\approx 25\%$), y fases cristalinas bioactivas, incluyendo HA ($\approx 13\%$) TCP ($\approx 9\%$) y CaTiO_3 ($\approx 3\%$).

Ejemplo específico 2

[0055] Un componente para un implante de femoral fabricado con una aleación de Ti-6Al-4V se trata en una solución que contenga 0.2 mol de acetato de calcio y 0.08 mol de ortofosfato trisódico por litro de agua purificada a $38\text{-}42^\circ \text{C}$. La distancia entre electrodos se establece entre 70 a 100 mm. Las duraciones de los impulsos se establecen a 1.5 and 2.5 ms para una polarización positiva y negativa, respectivamente. Los voltajes correspondientes son incrementan hasta +380V y 40V para 5 min. y después de eso mantenidos a estos niveles durante 20 min.

[0056] El grosor del recubrimiento resultante es de 16.8 ± 2.1 micrones y la morfología del recubrimiento transversal se muestra en la Fig. 9, indicando una capa de superficie uniforme y relativamente compacta sin defectos interfaciales. La composición de la fase se representa por aproximadamente el 45% de la fase amorfa, 15% de anatasa, 15% de rutilo, 25% de HA y 5% de CaCO_3 .

Ejemplo específico 3

[0057] Una muestra de cp-Ti con un área de superficie de aproximadamente 3.4 cm^2 se trata en una solución que contiene 0.1 mol de acetato de calcio y 0.05 mol de ortofosfato trisódico a $58\text{-}62^\circ \text{C}$. La distancia entre electrodos se mantiene entre los 40-50 mm.

Las duraciones de los impulsos positivos y negativos son 2.7 ms y 1.5 ms respectivamente. Las amplitudes de los impulsos se configuran directamente a +555 V y -42 V, sin la fase inicial de desnivelado. El recubrimiento resultante es menos suave y uniforme que los ejemplos anteriores debido al aspecto de las descargas en los bordes de la muestra (Fig. 10). El grosor del recubrimiento después de 5 min. de tratamiento es de $27.1 \pm 4.7 \mu\text{m}$.

[0058] Aunque la presente invención se ha descrito basándose en las realizaciones ilustradas anteriormente, la no se limita únicamente a estas realizaciones concretas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la oxidación electrolítica con plasma de un recubrimiento bioactivo en un implante (4), que incluye:
 - 5 Facilitar que el implante (4) se recubra en una solución electrolítica (3), dicha solución electrolítica (3) para proporcionar iones Ca y P;
 - Conectar dicho implante (4) a una fuente de alimentación (1);
 - proporcionar un contraelectrodo (5) en dicha solución electrolítica (3); y
 - 10 Aplicar una secuencia de impulsos de tensión en dicho implante (4) y contraelectrodo (5), dicha secuencia de impulsos de tensión tienen una polaridad alterna y amplitudes de voltaje para generar las descargas de plasma en la superficie del implante;
 - Con la característica de que ese impulso de tensión tiene una duración de 0.5-20 milisegundos.
2. Un método según la reivindicación 1 o 2, en donde existe una pausa de menos de 10 microsegundos entre impulsos.
3. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde las amplitudes de los impulsos de tensión se incrementan gradualmente hasta una amplitud de cresta durante los primeros 5-300 segundos de dicho paso en el que se aplica la secuencia de los impulsos de tensión.
4. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde el paso de aplicar una secuencia de impulsos de voltaje continua durante 0.5-30 minutos.
5. Un método según cualquier reivindicación anterior en donde dicha solución electrolítica (3) se mantiene dentro del tramo de 20°C -50°C durante dicho paso de aplicar una secuencia de impulsos de tensión.
6. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde dicho implante (4) y dicho contraelectrodo (5) están espaciados en el tramo de 20mm-100mm el uno del otro.
7. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde los impulsos de tensión positivos de dicha secuencia de impulsos de tensión no superan una amplitud de cresta de 550 V.
8. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde los impulsos de tensión negativos de dicha secuencia de impulsos de tensión no superan una amplitud de cresta de -100 V.
9. Un método según cualquier reivindicación anterior, en donde dicha solución electrolítica (3) incluye 0.05-0.2 mol de acetato de calcio y 0.025-0.1 mol de ortofosfato trisódico por litro de agua.

FIG. 1

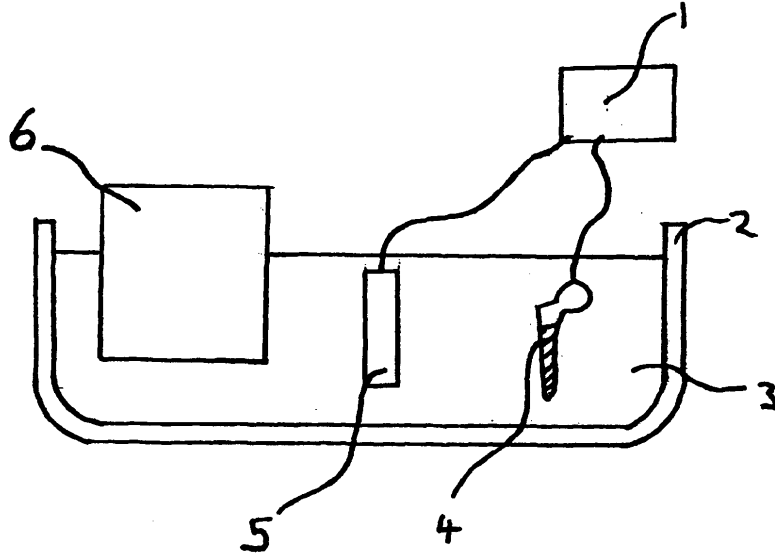


FIG. 2.

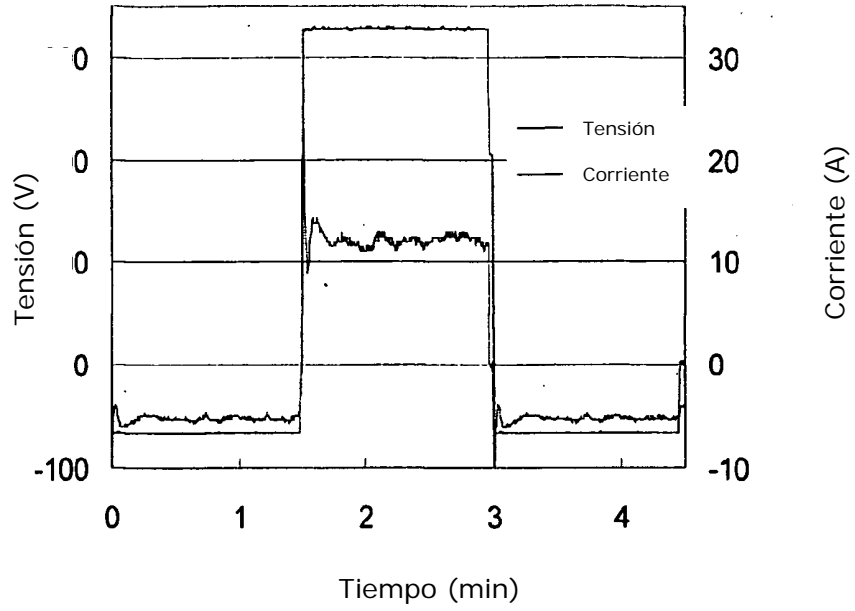


FIG. 3

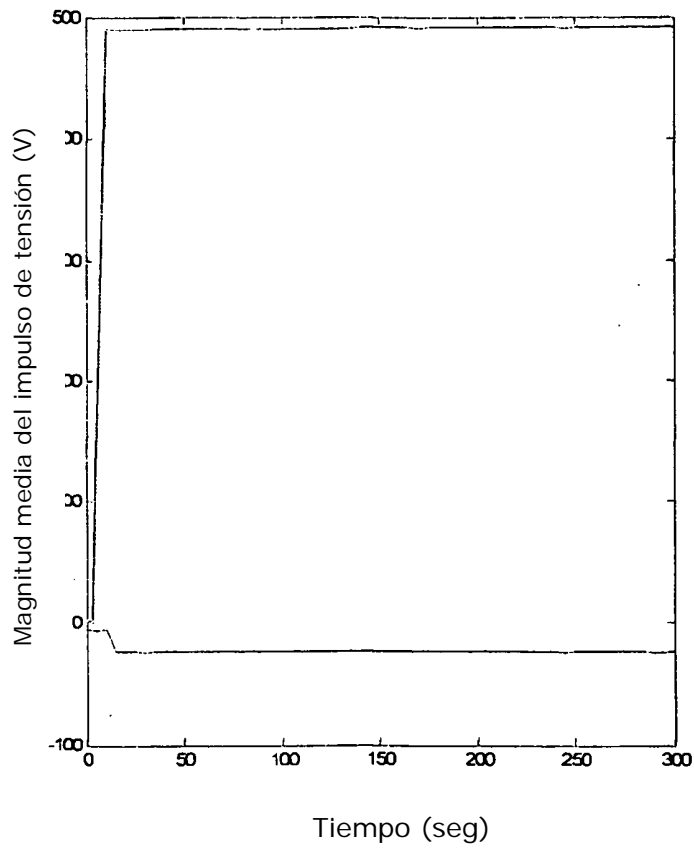


FIG. 4

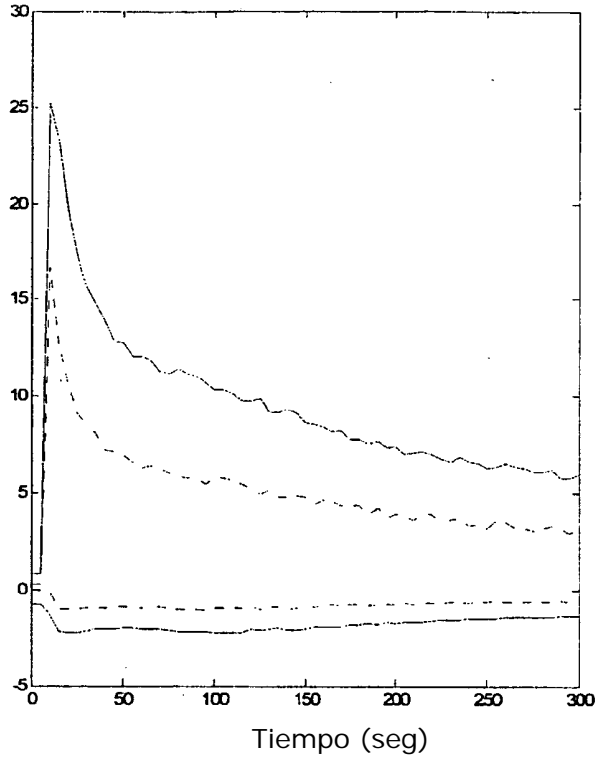


FIG. 5

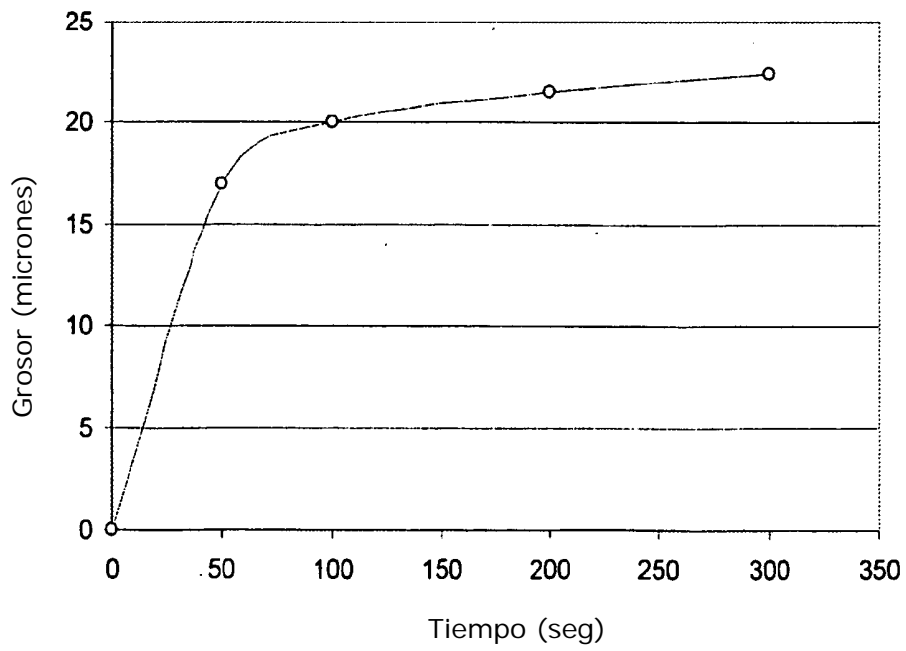


FIG. 6



TABLA 1

Fase constituyente	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
Titanium dioxides	
Anatase	10..30
rutile	10..30
Total:	20..60
Bioactive amorphous phase	
Compuestos amorfos que contienen Ca, P y C	10..60
Total:	10..40
Crystalline Ca Compounds	
CaTiO ₃	0..10
CaCO ₃	0..10
Total:	0..10
Bioactive crystalline phases	
Hydroxyapatite	10..30
Tri-calcium phosphate	0..20
Total:	10..40

FIG. 7

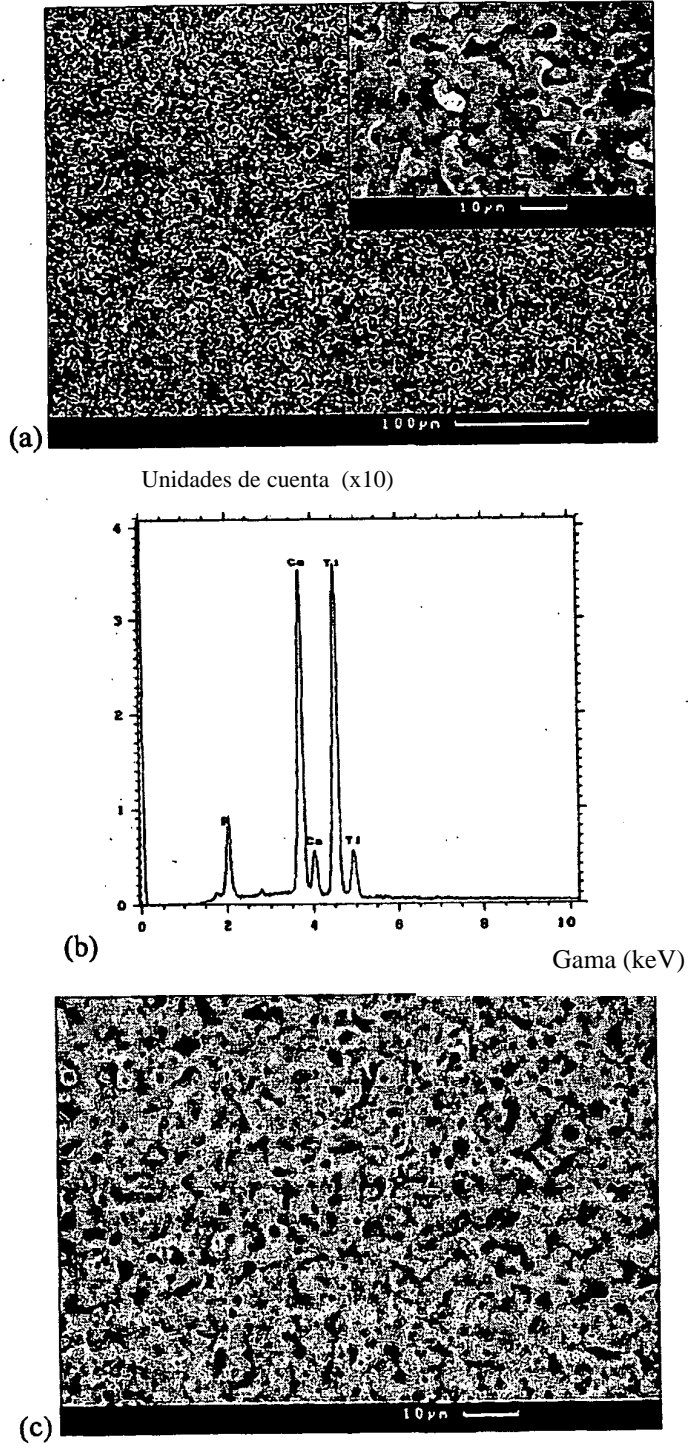


FIG. 8

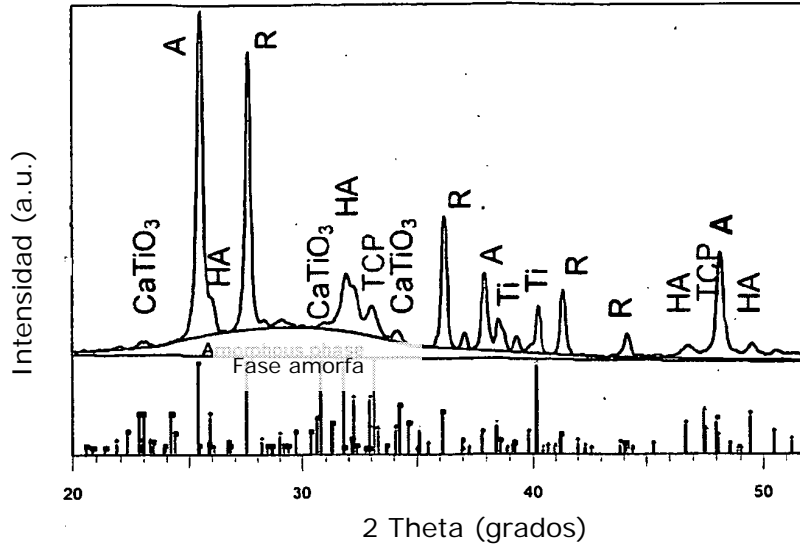


FIG. 9



FIG. 10

