

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 264**

51 Int. Cl.:

C25D 11/26 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)
C23C 14/48 (2006.01)
A61K 6/04 (2006.01)
A61L 27/54 (2006.01)
A61L 27/06 (2006.01)
A61L 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2008 E 08872293 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2240631**

54 Título: **Provisión antimicrobiana de titanio y aleaciones de titanio con plata**

30 Prioridad:

11.02.2008 DE 102008008517

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.03.2013

73 Titular/es:

**STRYKER TRAUMA GMBH (100.0%)
PROF.-KÜNTSCHER-STR. 1-5
24232 SCHÖNKIRCHEN, DE**

72 Inventor/es:

SPEITLING, ANDREAS

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 398 264 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

Provisión antimicrobiana de titanio y aleaciones de titanio con plata.

Sujeto de la presente invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la provisión antimicrobiana de titanio y aleaciones de titanio con plata, en concreto a un procedimiento que permite una provisión antimicrobiana de titanio y aleaciones de titanio con plata que posibilita una liberación controlada de iones de plata durante un periodo de tiempo concreto.

Antecedentes de la invención

Se conocen numerosos procedimientos para el tratamiento de superficie de titanio, por ejemplo anodización de tipo I-V, electropulido, nitración en plasma etc. Asimismo, se conocen numerosos procedimientos para la provisión antimicrobiana de superficies con plata, por ejemplo deposición de la fase de vapor (PVD), de solución hipersaturada o mediante implantación iónica.

Además, se conoce un recubrimiento de plata sobre titanio en "Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium" de Andrea Ewald y col., publicado el 24 de marzo de 2006 en BioMedical Engineering OnLine2006, 5:22 doi:10.1186/1475-925X-5-22.

El documento US 2005/221259 A1 describe un implante dental u ortopédico que comprende un metal o aleación metálica cuya superficie se ha convertido al menos sobre parte de su área en una película de óxido X, comprendiendo la película de óxido un material que contiene fosfato cálcico como componente composite sobre al menos parte de su área Y. La superficie de metal o aleación metálica del implante preferentemente está oxidada y/o el composite se forma, preferentemente, mediante oxidación electrolítica por plasma, en el que el electrolito contiene opcionalmente una sal de plata.

Resumen de la invención

El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que permita una provisión antimicrobiana mejorada de titanio y aleaciones de titanio con plata, que posibilita una liberación controlada de iones de plata durante un periodo de tiempo concreto.

El objeto de la invención se resuelve mediante la materia sujeto de las reivindicaciones independientes, abarcando en las reivindicaciones adjuntas desarrollos ventajosos de la misma.

De acuerdo con la invención, se pone a disposición un procedimiento para la provisión antimicrobiana de superficies de implantes con plata, comprendiendo el procedimiento una anodización de la superficie del implante en presencia de un electrolito, comprendiendo el electrolito una sustancia que proporciona plata y un agente reductor, en el que la plata está reducida al menos parcialmente de iones de plata mediante el agente reductor.

De este modo se proporciona un establecimiento simultáneo de una deposición de plata y un tratamiento de superficie, por ejemplo para endurecer y para incrementar la resistencia al desgaste.

De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, la sustancia que proporciona plata comprende una sal de plata.

De este modo se puede proporcionar fácilmente en un electrolito un número elevado de iones de plata.

De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, la sal de plata comprende nitrato de plata.

El nitrato de plata es soluble relativamente fácilmente en agua, de modo que una solución acuosa se puede usar como electrolito.

Un agente reductor puede hacer disponible para los iones de plata los electrones que faltan para una reducción requerida.

De este modo, el agente reductor se puede proporcionar directamente en el electrolito.

De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, el agente reductor comprende borohidruro sódico.

El borohidruro sódico es un agente reductor particularmente adecuado, en particular para iones de plata en una solución acuosa.

De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, la anodización comprende una anodización de tipo II.

De este modo, se puede conseguir endurecimiento y una introducción de plata a profundidades relativamente grandes de, por ejemplo, 5 a 10 micrómetros.

De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, la anodización comprende una anodización de tipo III.

De este modo, una deposición de una capa definida puede tener lugar sobre la superficie del implante sin que afecte sustancialmente a la sustancia base del implante.

5 De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, durante la anodización se añade una solución al electrolito que tiene una concentración de 1×10^{-4} M a 1×10^{-2} M, preferentemente de aproximadamente 1×10^{-3} M, de nitrato de plata y una concentración de 2×10^{-4} M a 2×10^{-2} M, preferentemente de aproximadamente 2×10^{-3} M de borohidruro sódico.

Se ha demostrado que estas concentraciones son particularmente ventajosas para el proceso de aplicación.

10 De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, los iones de plata se reducen y se incorporan en la capa de anodización de la superficie del implante o una capa de óxido situada sobre la misma antes de una precipitación como nanopartículas.

De este modo, los componentes de plata pueden convertirse en componentes integrales del material base o del recubrimiento.

15 De acuerdo con un ejemplo de realización que no forma parte de la invención, un procedimiento para la provisión antimicrobiana de superficies de implantes con plata comprende una implantación de plata.

Mediante una implantación de plata se puede introducir plata mediante, por ejemplo, un proceso de rociado en las capas más altas de una superficie de un implante.

El procedimiento puede además comprender una anodización de la superficie del implante.

20 De este modo, se puede tratar la superficie del implante tras una implantación de plata, por ejemplo endurecerse o hacerse más resistentes al desgaste contra el desgaste de tejido blando o duro. De acuerdo con un ejemplo de realización, los parámetros de una implantación de plata se seleccionan de modo que una profundidad de penetración de la plata resida entre 0,5 y 2 micrómetros, en particular 1 micrómetro.

De este modo, se puede conseguir una liberación definida durante un periodo de tiempo concreto.

25 De acuerdo con un ejemplo de realización que no forma parte de la invención, un procedimiento para la provisión antimicrobiana de superficies de implantes con plata comprende una deposición física en fase de gas.

De este modo, se puede aplicar un recubrimiento definido sobre la superficie de un implante.

El procedimiento puede además comprender una anodización de la superficie del implante.

De este modo, se puede tratar la superficie del implante tras una implantación de plata, por ejemplo endurecerse o hacerse más resistentes al desgaste contra el desgaste de tejido blando o duro.

30 De acuerdo con un ejemplo de realización, la deposición física en fase de gas se lleva a cabo alternativamente con plata y con titanio.

De este modo, se puede aplicar sobre el material base no solo una implantación de plata sino una capa de recubrimiento de plata-titanio y, a saber, mediante la alternancia en los espesores de capa definidos o una matriz para la liberación controlada cronológicamente de plata.

35 De acuerdo con un ejemplo de realización, la deposición física en fase de gas se lleva a cabo simultáneamente con plata y con titanio.

De este modo no solo una implantación de plata sino también una capa de recubrimiento de plata-titanio se puede aplicar sobre el material base, en la que la aplicación simultánea de un recubrimiento más rápido se puede conseguir mediante recubrimiento simultáneo.

40 De acuerdo con un ejemplo de realización, la capa de recubrimiento aplicada mediante deposición física en fase de gas tiene un espesor de entre 1 y 3 micrómetros, en particular de 1 micrómetro.

De este modo, se puede aplicar un recubrimiento particularmente resistente.

De acuerdo con un ejemplo de realización, la anodización comprende una anodización de tipo II o de tipo III.

45 De este modo, se puede conseguir un endurecimiento y una introducción de plata en profundidades relativamente grandes de, por ejemplo, 5 a 10 micrómetros (tipo II) o puede tener lugar una deposición de una capa definida sobre la superficie del implante, sin que afecte sustancialmente a la sustancia base del implante (tipo III).

De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, se proporciona un programa de ordenador que, cuando

se ejecuta con un procesador, está diseñado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, se proporciona un medio legible por ordenador, en el que se almacena el programa de ordenador de acuerdo con la invención.

Mediante una anodización, en particular de tipo II o III, y la deposición de plata combinada, se posibilita que la plata o los átomos de plata se incorporen en la capa de anodización y, por tanto, pasen a ser un componente del material base. El objetivo en el presente documento es, fundamentalmente, incrementar la adhesión de la capa de Ag y posibilitar una liberación controlada de los iones de plata durante un periodo de al menos 10 días. Además, las ventajas de la anodización se pueden combinar con las del dopaje /aleación de plata de modo que la liberación de iones de plata en el tejido vivo tiene lugar de un modo controlado y se alcanza una concentración lo bastante alta para conseguir un efecto antimicrobiano durante, por ejemplo, al menos 10 días, que es, además, lo bastante baja como para no actuar de forma citotóxica sobre el tejido circundante. Los valores típicos para la liberación de iones de plata tras 24 horas en solución de Ringer tamponada residen entre 0,5 ppb y 50 ppb, dependiendo del pretratamiento de la superficie.

Las características individuales pueden, por supuesto, también combinarse entre sí, de modo que, en parte, también se puedan producir efectos ventajosos que superen la suma de los efectos individuales.

Estos y otros aspectos de la presente invención se explican y aclaran mediante referencia a los ejemplos de realización que se describen a continuación.

Breve descripción de las figuras

Los ejemplos de realización se describen más adelante con referencia a las figuras siguientes.

La Fig. 1 muestra una estructura de capas de acuerdo con una anodización de tipo II.

La Fig. 2 muestra una estructura de capas de acuerdo con una anodización de tipo III.

La Fig. 3 muestra una estructura de capas con plata incluida de acuerdo con una anodización de tipo II.

La Fig. 4 muestra una estructura de capas con plata incluida de acuerdo con una anodización de tipo III.

Las Fig. 5 a Fig. 10 muestran estructuras de superficies que se pueden producir mediante procedimientos descritos más adelante en el presente documento.

Las Fig. 11 a Fig. 13 muestran diagramas de secuencias de procedimientos descritos más adelante en el presente documento.

Descripción detallada de los ejemplos de realización

El efecto antimicrobiano de los iones, o sales, de plata se puede conseguir mediante, por ejemplo, nanopartículas de plata estables. De este modo se puede conseguir una actividad antimicrobiana de nanopartículas de plata, que inhibe el crecimiento en el caso de varias bacterias. Para esto se pueden usar nanopartículas de plata de varias concentraciones. Como resultado ya se pueden suprimir varias bacterias a concentraciones bajas de nanopartículas de plata. El efecto de una generación de radicales libres es responsable de esto en el caso de las nanopartículas de plata para una inhibición del crecimiento microbiano. Las nanopartículas de plata se pueden usar como inhibidores efectivos del crecimiento de varios microorganismos, de modo que se pueden usar para varios aparatos médicos y sistemas de control antimicrobiano.

Una anodización de tipos II y III son procedimientos de anodización de titanio que son relevantes para la tecnología médica. El objetivo aquí es estabilizar las capas de óxido natural (p. ej., rutilo), que son inadecuadas *per se*, de modo que se produzca un mínimo desgaste Ti en contacto con tejido blando o duro. Mediante el tipo II, además, la resistencia a la fatiga se aumenta en aproximadamente 15- 30 %.

En la anodización de tipo II, se usa un electrolito básico. La primera etapa de una anodización de tipo II es un tratamiento electrolítico en un baño básico. Se aplica una tensión entre el material y el baño. Esto hace que el material de la superficie se funda punto a punto por toda la superficie. Este método elimina la capa de óxido original y produce una difusión de oxígeno y sílice hasta una profundidad d1 en el material. Esta profundidad puede ser de, por ejemplo, 5 a 10 micrómetros. El material puede ser titanio o una difusión de oxígeno y silicio hasta una profundidad d1 en el material. Esta profundidad puede ser de, por ejemplo, 5 a 10 micrómetros. El material puede ser titanio o una aleación de titanio. Asimismo puede producirse una oxidación del titanio como TiO_x. Además, sobre la superficie crece una nueva capa de óxido porosa. En una segunda etapa, esta capa de óxido porosa se elimina mediante disparos con esférulas de cristal. La estructura de la superficie resultante se muestra en la Fig. 2.

El oxígeno difundido forma óxidos parciales que tienen una dureza muy grande. El oxígeno y los óxidos están incluidos en el material intersticialmente o formando espacios intermedios, formando una parte integral del

material 10. La región de una difusión se denomina capa de conversión d1.

En el tipo III se usa un electrolito ácido. En una primera etapa, la capa de óxido original se elimina en un baño ácido. El proceso electrolítico sigue en una segunda etapa. De nuevo se aplica una tensión en un baño ácido entre el material y el baño. La tensión se usa para controlar el espesor d2 de un nuevo dióxido de titanio 13 capa de óxido de TiO₂ sobre la superficie 11. Este espesor d2 puede ser de, por ejemplo, 0,02 a 0,2 micrómetros. Después, las partes no se someten a disparos con esférulas de vidrio, ya que esto destruiría la capa de óxido de un espesor definido d2. La estructura de la superficie resultante se muestra en la Fig. 2.

La superficie 14 sometida a anodización de tipo III muestra una estructura similar a una superficie no anodizada. La principal diferencia es el espesor de la capa de óxido d2, que es más pequeño que el espesor d1 en más de un orden de magnitud. La transparencia y el espesor definido d2 de una capa posibilitan el coloreado de la superficie. El color se produce mediante una interferencia de luz que se origina de luz externa incidente 21, 23, que es reflejada parcialmente 22 por la capa de superficie 14 y es reflejada parcialmente 24 por la superficie del material 11. El color depende aquí del espesor de la capa que se puede controlar mediante el proceso de anodización.

En la separación de plata de la solución hipersaturada, una solución acuosa de, por ejemplo, 1×10^{-3} M de nitrato de plata se mezcla en la proporción de aproximadamente 1:3 con una solución acuosa de 2×10^{-3} M de borohidruro sódico como agente reductor. Al mezclar las dos soluciones, los iones de Ag se reducen y precipitan como nanopartículas en la solución y se estabilizan mediante agitación. La solución 3,3 nM se puede diluir después hasta la concentración deseada.

De acuerdo con una realización de la invención, al electrolito durante la anodización se añade una solución de una sal de plata y de un agente reductor. Al mezclar la solución con el electrolito, los iones de Ag se pueden reducir ahora y seguir incorporados en la superficie de la muestra o la capa de óxido antes de precipitar como nanopartículas. La reducción puede tener lugar mediante cualquier medio adecuado deseado.

El resultado se puede ver en las Fig. 3 y la Fig. 4. Estas dos ilustraciones corresponden sustancialmente a la Fig. 1 y la Fig. 2, pero con la diferencia de que en la estructura mostrada en la Fig. 3 y la Fig. 4 se ha producido una inclusión de plata 19. Mediante la presencia de plata reducida en el electrolito, la plata 19 penetra hasta una profundidad de aproximadamente d1 sobre la anodización de tipo II (Fig. 4). Además, la plata 19 precipita junto con el dióxido de titanio 13 y conduce a un espesor de la capa de d2 (Fig. 3) sobre el material base 10 de otro modo sustancialmente invariable.

En particular, de acuerdo con una realización de la invención, en la anodización de tipo II/III, se puede añadir al electrolito una solución de 1×10^{-3} M de nitrato de plata y de 2×10^{-3} M de borohidruro sódico. Al mezclar las dos soluciones con el electrolito, los iones de Ag pueden de nuevo reducirse aquí y seguir incorporados en la superficie de la muestra 11 (Fig. 2, Fig. 4) o la capa de óxido (Fig. 1, Fig. 3) antes de la precipitación como nanopartículas 19. La reducción tiene lugar aquí mediante el agente reductor borohidruro sódico, asimismo disuelto en el electrolito.

Se observa que, en lugar de nitrato de plata también se pueden usar otras sales de plata adecuadas. Los iones de plata requeridos también se pueden producir de forma intrínseca. Además, el uso no está restringido al uso de borohidruro sódico. En lugar de este, también se pueden usar otros agentes reductores adecuados. Como alternativa, también se pueden usar agentes adecuados que actúan como catalizador con el fin de conseguir una precipitación o deposición de plata.

De acuerdo con un ejemplo de realización que no forma parte de la invención, una provisión en una superficie con titanio o aleación de titanio con plata también se puede conseguir por medio de una implantación iónica de Ag o un recubrimiento de PVD.

Una implantación iónica de Ag se lleva a cabo en una cámara de vacío a presiones bajas de 10^{-4} mbar. Los iones metálicos se aceleran tras la producción sobre la superficie de titanio y penetran en esta hasta una profundidad de uno o dos micrómetros.

Este proceso se lleva a cabo ahora de forma alternativa con Ag y con átomos de Ti, con el fin de aplicar no solo una implantación de Ag sino también una capa de recubrimiento de Ag-Ti sobre el material base.

La expresión deposición física en fase de gas (Deposición de Vapor Físico, abreviado PVD) designa un grupo de procedimientos de recubrimiento al vacío o tecnologías de capa fina en las que la capa se forma directamente mediante condensación de un vapor material del material de partida. El material que se va a depositar está presente, generalmente, en forma sólida o en la cámara de recubrimiento generalmente evacuada. El material, que se designa como la diana, se vaporiza mediante bombardeo con haces de láser, iones o electrones deflecionados magnéticamente y mediante descarga de arco. La extensión de la proporción de átomos, iones o grupos más grandes en el vapor es diferente de un procedimiento a otro. El material vaporizado se mueve balísticamente o es guiado a través de campos eléctricos a través de la cámara y, al hacerlo, golpea las partes que se han de recubrir, donde se produce la formación de capas. Para que las partículas de vapor también alcancen los componentes y no se pierdan por dispersión en las partículas de gas, las operaciones se deben llevar a cabo al vacío. Las presiones de operación típicas residen en el intervalo de 10^{-4} Pa a aproximadamente 10 Pa. A medida que las partículas de vapor

se diseminan en línea recta, las áreas que no son visibles desde el sitio de la fuente de vapor se recubren con una velocidad de recubrimiento más lenta. Si todas las áreas se recubrieran de forma lo más homogénea posible, las partes deben moverse de un modo adecuado durante el recubrimiento. Generalmente, éste tiene lugar mediante rotación del sustrato. Cuando las partículas de vapor golpean ahora el sustrato, estas comienzan a depositarse ellas mismas sobre la superficie mediante condensación. Las partículas no permanecen en su localización original en la que golpean el sustrato, sino que se mueven en función de lo elevado de su energía, junto con la superficie (difusión en superficie), con el fin de encontrar un lugar energéticamente más favorable. Estos son sitios sobre la superficie de cristal con tantos vecinos como sea posible (energía de unión más alta).

Un proceso de recubrimiento mediante PVD se puede llevar a cabo en sistemas de PVD comercialmente disponibles. En el presente documento, una capa de recubrimiento mediante PVD de, por ejemplo, aproximadamente 2 micrómetros que consiste en átomos de Ti y Ag se aplica de forma simultánea sobre el material base de Ti. Para este recubrimiento mediante PVD sobre titanio, por ejemplo, el recubrimiento se puede llevar a cabo con, por ejemplo, un espesor de, por ejemplo, aproximadamente dos micrómetros sobre la superficie de titanio mediante vaporización simultánea de dos materiales, por ejemplo titanio y plata, en una atmósfera de argón inerte. En el presente documento se pueden usar, por tanto, dos precursores al mismo tiempo. El contenido en plata de 0-100 % se puede realizar aquí en la capa de recubrimiento.

Una implantación iónica es una posibilidad para la modificación de las características de la superficie de materiales. Es similar a un procedimiento de recubrimiento pero no produce ninguna acumulación de una capa sobre la superficie. Desarrollada inicialmente para usar en aplicaciones de semiconductores, una implantación iónica usa un haz iónico de energía elevada de, por ejemplo, átomos cargados positivamente para modificar la estructura de una superficie y la química de una superficie de materiales a temperaturas bajas. No obstante, en el presente documento el proceso no da lugar a ningún efecto desventajoso en el dimensionado del componente o en las características de material. Varias características de la superficie se pueden mejorar mediante implantación iónica, incluida la dureza o la resistencia al desgaste o la tensión química o el coeficiente de fricción. El proceso se puede aplicar a casi cualquier material, incluidos la mayoría de los metales, asimismo sobre cerámicas y polímeros. No obstante, los efectos del proceso típicamente son específicos del material. En concreto, los componentes tratados con implantación iónica pueden ser prótesis o implantes de titanio, que se pueden hacer más duros y con mayor capacidad para soportar cargas mediante el proceso de implantación iónica. El proceso de implantación iónica se lleva a cabo en una cámara de vacío a presiones muy bajas, con un gran número de iones bombardeando la superficie y atravesando la superficie, interaccionando después con los átomos del sustrato directamente bajo la superficie. Una profundidad típica de una penetración iónica es una fracción de un micrómetro. Las interacciones de los iones energéticos con el material modifican la superficie y la dotan de características significativamente diferentes con respecto al material original. Cambios específicos en las características dependen de la elección de los parámetros de tratamiento del bombardeo iónico, por ejemplo la especie de ion, la energía y el número total de iones aplicados sobre la superficie. Una implantación iónica ofrece numerosas ventajas para el tratamiento de superficies, de modo que se obtiene una gran ventaja en la posibilidad de una modificación selectiva de la superficie sin tener un efecto desventajoso sobre las características del material, ya que el proceso se lleva a cabo a temperaturas del sustrato bajas. El proceso es, además, fácilmente controlable y reproducible y se puede adaptar a la modificación de diferentes superficies de un modo deseado.

Las ventajas de la anodización se pueden combinar con las del dopaje/aleación de plata para el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que la liberación de iones de Ag en el tejido vivo tiene lugar de un modo controlado y se alcanza una concentración lo bastante alta para conseguir un efecto antimicrobiano durante, por ejemplo, al menos 10 días, pero, por otro lado, puede ser lo bastante baja como para no actuar de forma citotóxica sobre el tejido circundante. Los valores típicos para la liberación de iones de Ag tras 24 horas en solución de Ringer tamponada residen entre 0,5 ppb y 50 ppb, dependiendo del pretratamiento de la superficie.

Los sistemas de Ti-Ag producidos a través de una implantación iónica de Ag o a través de un recubrimiento mediante PVD se pueden tratar después mediante una anodización de tipo II o de tipo III de un modo adecuado. Esto se puede realizar opcionalmente.

La Fig. 5 muestra un material 10 recubierto mediante un proceso de PVD con un espesor de capa d4, un recubrimiento de Ti 18 y Ag 19 que se ha aplicado aquí. El espesor de la capa puede ser del orden de aproximadamente unos pocos micrómetros, por ejemplo dos micrómetros. No obstante, también se puede aplicar un recubrimiento únicamente de Ag 19. La Fig. 6 muestra el material 10 mostrado en la Fig. 5 tras una posterior anodización de tipo II, análoga a la Fig. 2. La Fig. 7 muestra el material 10 mostrado en la Fig. 5 tras una anodización de tipo III, análoga a la Fig. 1. Los espesores de las capas o las profundidades d1 y d2 son análogos a los de la Fig. 2 y la Fig. 1.

La Fig. 8 muestra un material 10 tratado con una implantación de Ag hasta una profundidad de penetración d3. La profundidad de penetración puede ser del orden de aproximadamente unos pocos micrómetros, por ejemplo un micrómetro. No obstante, también se puede aplicar un recubrimiento únicamente de Ag 19. La Fig. 9 muestra el material 10 mostrado en la Fig. 8 tras una posterior anodización de tipo II, análoga a la Fig. 2. La Fig. 10 muestra el material 10 mostrado en la Fig. 8 tras una anodización de tipo III, análoga a la Fig. 1. Los espesores de las capas o las profundidades d1 y d2 son análogos a los de la Fig. 2 y la Fig. 1.

La Fig. 11 muestra un diagrama de la secuencia de un procedimiento de una realización de la invención. En la etapa S1a se lleva a cabo una anodización de tipo II, como se ha descrito anteriormente. Aquí, en la etapa S4 se lleva a cabo una mezcla del electrolito con una sal de plata o equivalente con el fin de realizar un proceso que conduzca a la etapa S5, como se ha descrito anteriormente, para una generación de la estructura de la superficie de acuerdo con la Fig. 4.

La Fig. 12 muestra un diagrama de la secuencia de un procedimiento de una realización de la invención. En la etapa S1b se lleva a cabo una anodización de tipo III, como se ha descrito anteriormente. Aquí, en la etapa S4 se lleva a cabo una mezcla del electrolito con una sal de plata o equivalente con el fin de realizar un proceso que conduzca a la etapa S5, como se ha descrito anteriormente, para una generación de la estructura de la superficie de acuerdo con la Fig. 3.

La Fig. 13 muestra un conjunto de diagramas de posibles secuencias de un procedimiento. En la etapa S2 se lleva a cabo una implantación de Ag, como se ha descrito anteriormente. En la etapa S3 se lleva a cabo un proceso de PVD, como se ha descrito anteriormente. Tras la etapa S2 o la etapa S3, en la etapa S1a se lleva a cabo una anodización de tipo II, como se ha descrito anteriormente, o en la etapa S1b se lleva a cabo una anodización de tipo III, como se ha descrito anteriormente, que conduce, respectivamente, en la etapa S5 a un recubrimiento. En la secuencia de las etapas S2, S1a, S5, esto conduce, como se ha descrito anteriormente, a una generación de la estructura de la superficie de acuerdo con la Fig. 9. En la secuencia de las etapas S2, S1b, S5, esto conduce, como se ha descrito anteriormente, a una generación de la estructura de la superficie de acuerdo con la Fig. 6. En la secuencia de las etapas S3, S1b, S5, esto conduce, como se ha descrito anteriormente, a una generación de la estructura de la superficie de acuerdo con la Fig. 7.

Cabe destacar que el término "comprende" no descarta otros elementos o etapas de procedimiento adicionales, asimismo el término "uno" no descarta varios elementos y etapas.

Los números de referencia que se usan sirven simplemente para incrementar la capacidad de comprensión y de ningún modo se deben considerar restrictivos, expresándose el alcance de la protección de la invención en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la provisión antimicrobiana de superficies de implantes con plata, en el que el implante está hecho de titanio o aleación de titanio, comprendiendo el procedimiento la etapa de:
anodizar la superficie del implante en presencia de un electrolito (S1a, S1b), en el que el electrolito comprende una
5 sustancia que proporciona plata (19) y un agente reductor, en el que la plata se reduce al menos parcialmente a partir de iones de plata mediante el agente reductor.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sustancia que proporciona plata comprende una sal de plata.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la sal de plata comprende nitrato de
10 plata.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente reductor comprende borohidruro sódico.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la anodización comprende una anodización de tipo II (S1a).
- 15 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la anodización comprende una anodización de tipo III (S1b).
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que, durante la anodización, se añade una solución al electrolito que tiene una concentración de 1×10^{-4} M a 1×10^{-2} M, preferentemente de aproximadamente 1×10^{-3} M, de nitrato de plata y una concentración de 2×10^{-4} M a 2×10^{-2} M,
20 preferentemente de aproximadamente 2×10^{-3} M de borohidruro sódico.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los iones de plata se reducen y se incorporan antes de la precipitación como nanopartículas en la capa de anodización (d1) de la superficie del implante (11) o una capa de óxido (d2) situada sobre la misma.
9. Un programa de ordenador que se diseña para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con
25 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, cuando se ejecuta con un procesador.
10. Un medio legible por ordenador sobre el cual se almacena el programa de ordenador de acuerdo con la reivindicación 9.

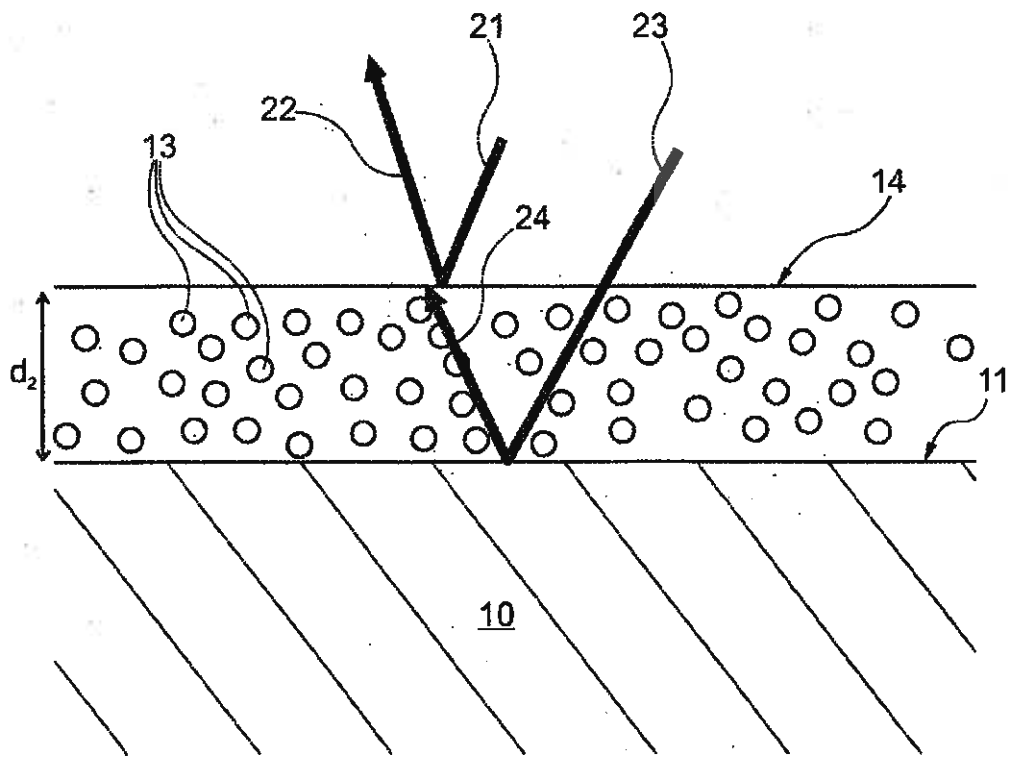


Fig. 1

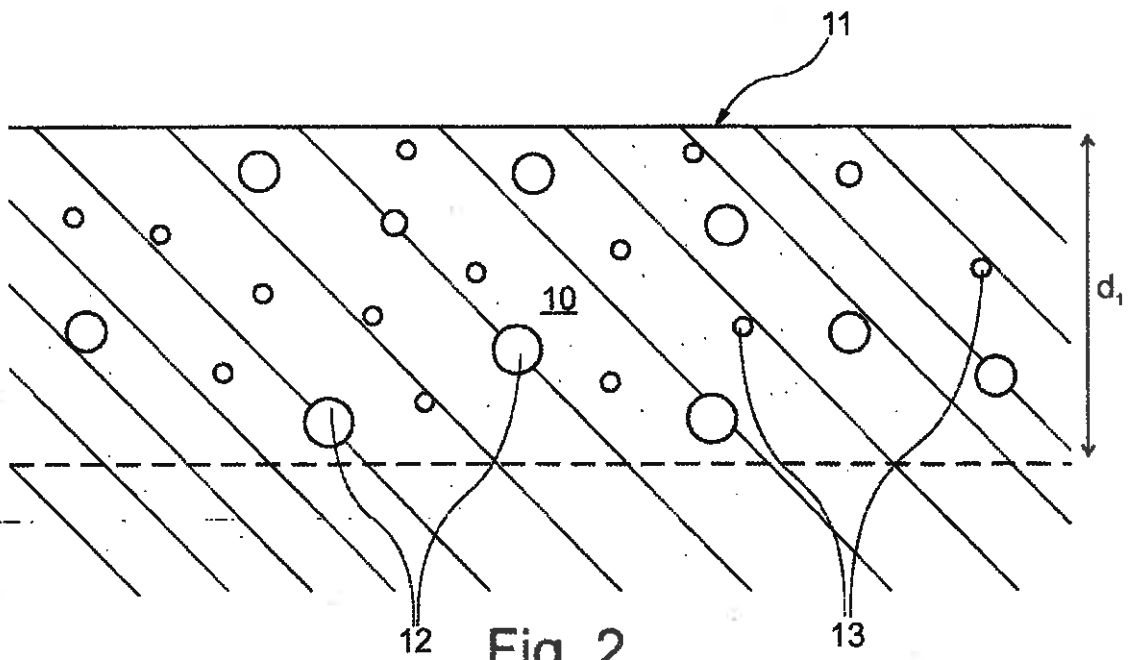


Fig. 2

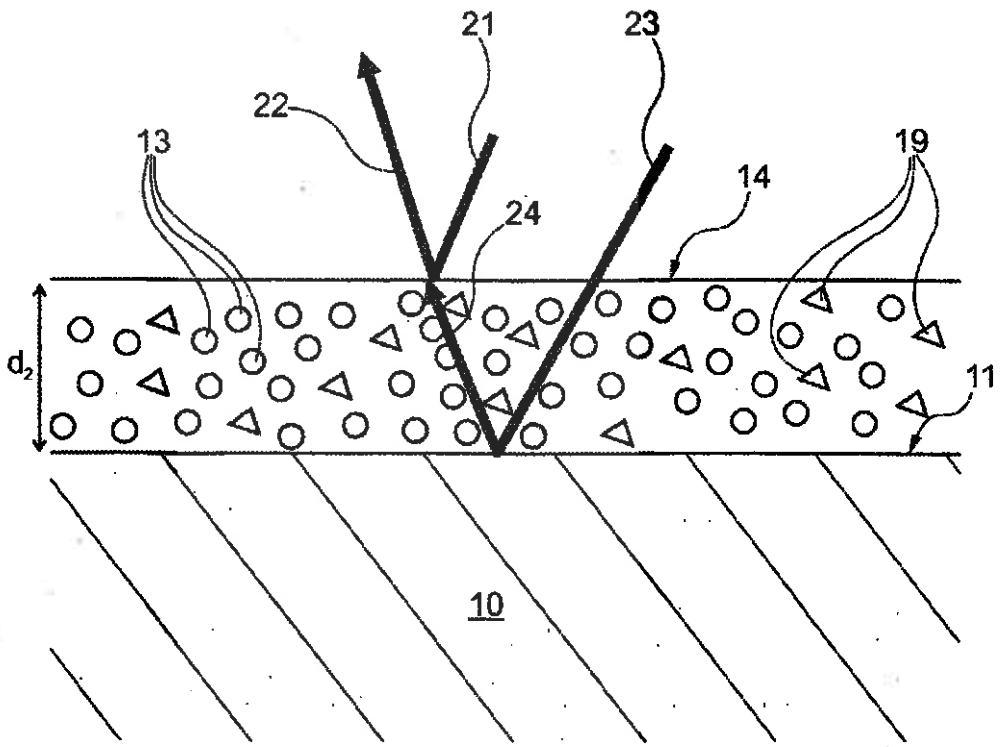


Fig. 3

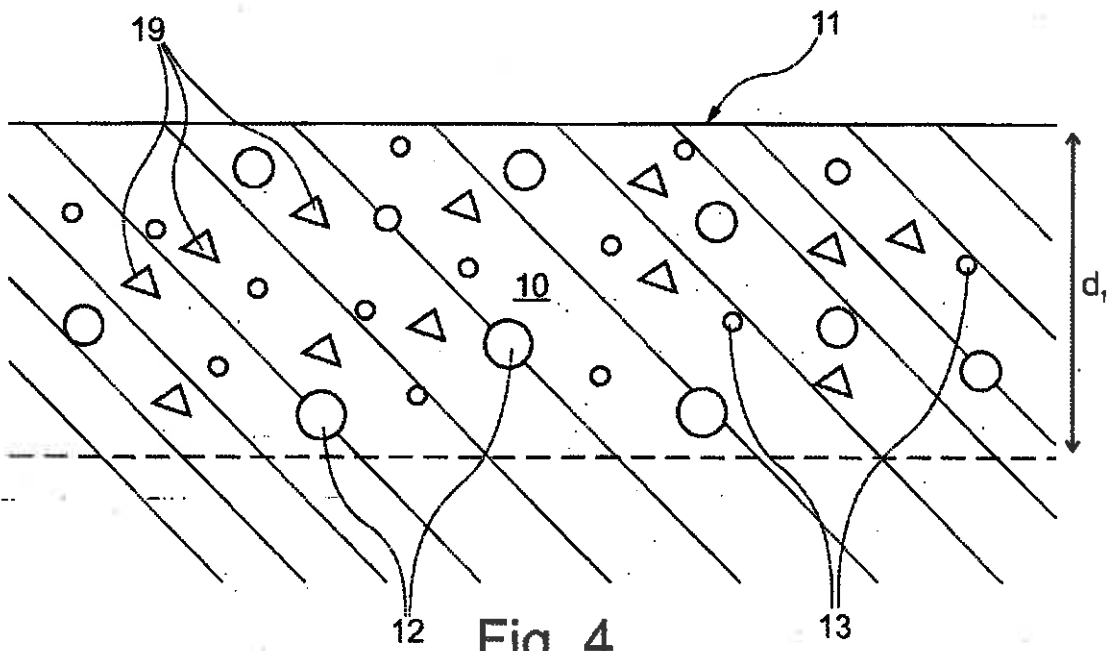


Fig. 4

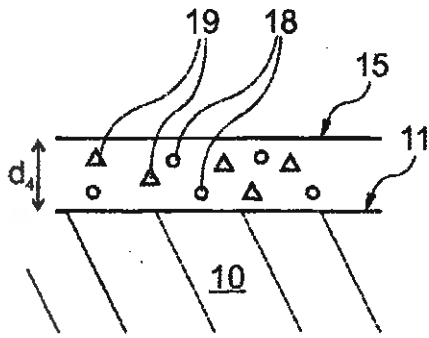


Fig. 5

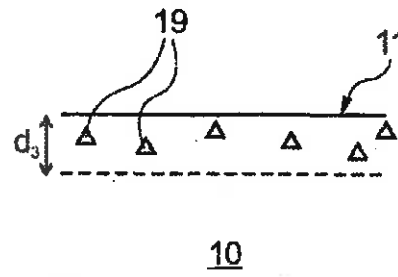


Fig. 8

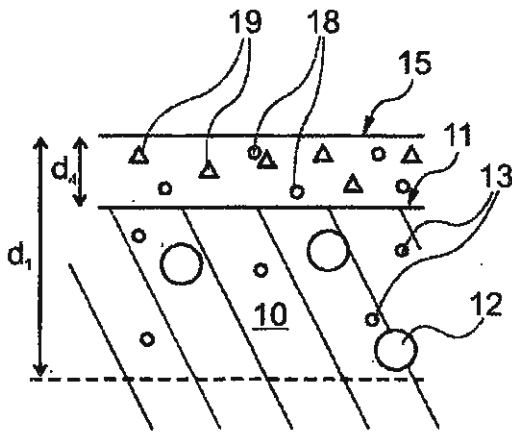


Fig. 6

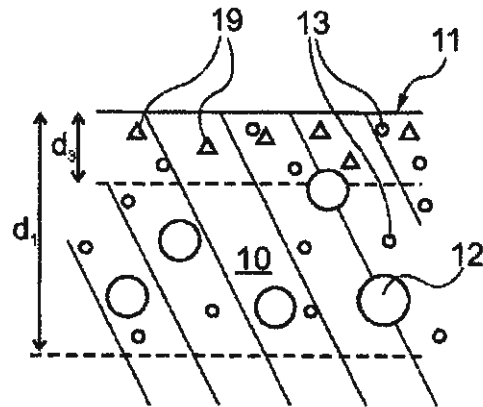


Fig. 9

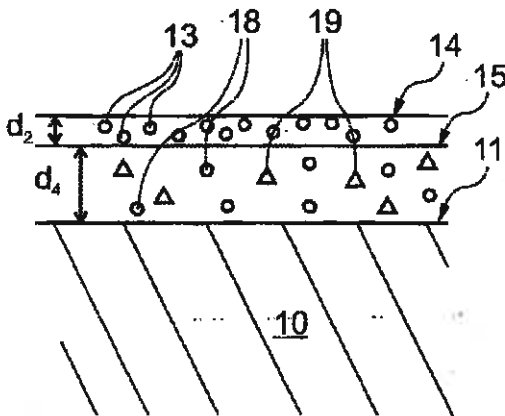


Fig. 7

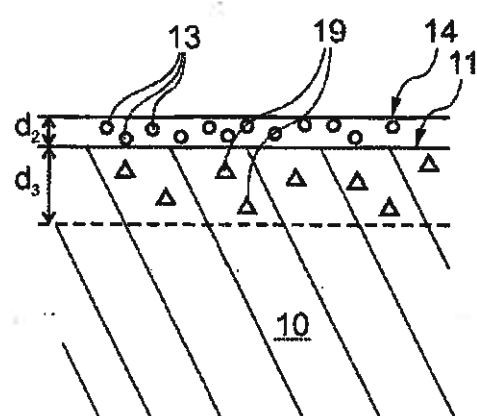


Fig. 10

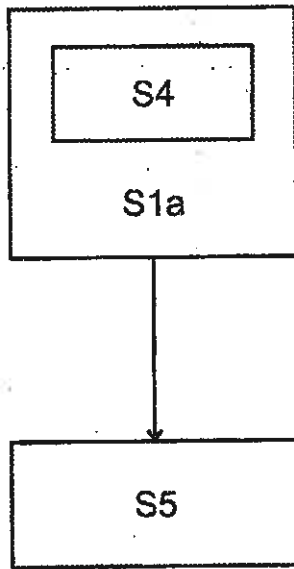


Fig. 11

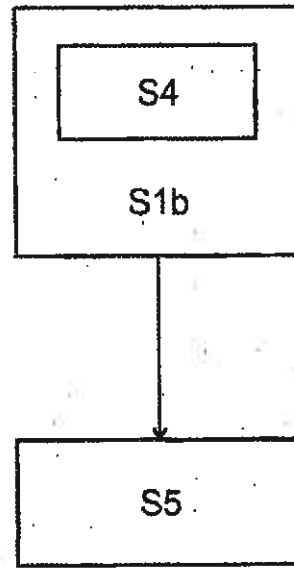


Fig. 12

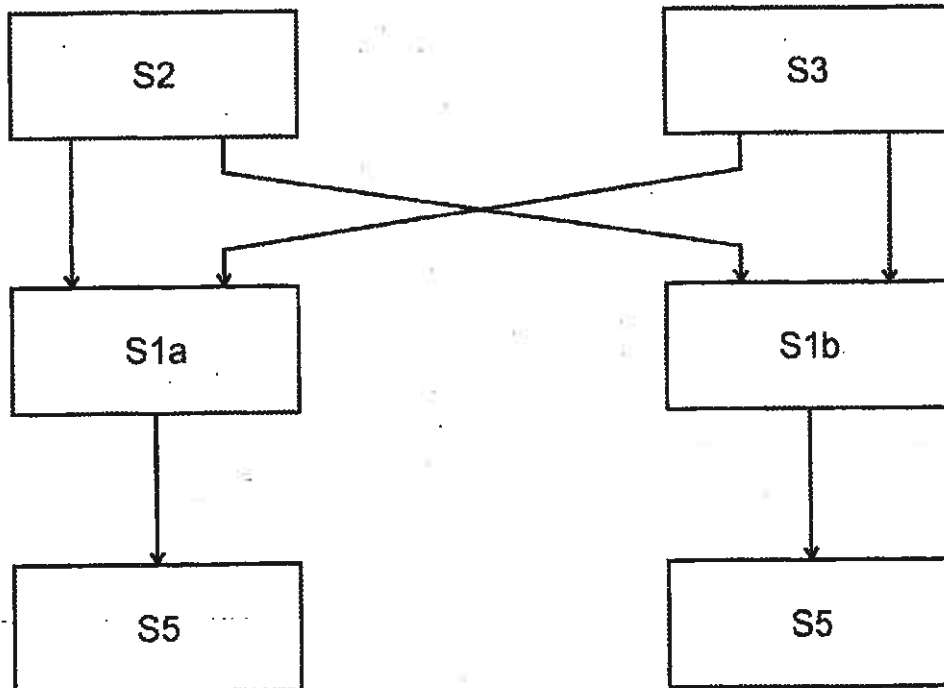


Fig. 13