

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 616**

51 Int. Cl.:

C04B 41/52 (2006.01)

C04B 41/90 (2006.01)

A61L 27/10 (2006.01)

A61L 27/30 (2006.01)

F41H 5/04 (2006.01)

C23C 14/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010 E 10186749 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2439183**

54 Título: **Cuerpo de cerámica monolítico con una zona marginal a base de óxido mixto y una superficie metálica, método o procedimiento de fabricación y utilización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2014

73 Titular/es:

CERAMOSS GMBH (100.0%)
Gaisbergstr. 11a / 2. Stock
5020 Salzburg, AT

72 Inventor/es:

SORIN, LENZ;
MAHRINGER, CHRISTIAN;
RÜBIG, GÜNTER y
SCHREINER, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 448 616 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

Cuerpo de cerámica monolítico con una zona marginal a base de óxido mixto y una superficie metálica, método o procedimiento de fabricación y utilización

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un cuerpo de cerámica monolítico, a su fabricación y utilización. En particular la presente invención hace referencia a un cuerpo de cerámica monolítico con una zona o sección marginal alterable químicamente, a base de un óxido mixto, de manera que la zona marginal presenta una superficie metálica. El cuerpo de cerámica se utiliza en concreto como implante.

Fundamento de la invención

10 En general los implantes sirven como sustitutos de las estructuras anatómicas animales o humanas perdidas o enfermas, como dientes, articulaciones, extremidades etc. Preferiblemente dichos implantes deberían soldarse al hueso en el organismo, para formar una unión estable, capaz de resistir una carga durante largo tiempo. Actualmente se dispone de implantes de titanio así como de implantes de cerámica. Mientras que los implantes de titanio tienen un lugar fijo en el campo de la medicina, odontología y veterinaria, con más de 30 años de experiencia, se acaban de empezar a utilizar los implantes de cerámica en implantología. Debido a su excelente biocompatibilidad, bioinercia, resistencia a la corrosión así como a sus buenas propiedades físicas, han tenido una gran aceptación en odontología, principalmente mediante su uso como implantes, aunque se integran al hueso solo ligeramente o bien prácticamente no se integran.

20 La ventaja del titanio es que su integración ósea es muy buena, es decir se suelda con el hueso y no es alergénico. La elevada afinidad del titanio por el oxígeno conduce a la formación de una capa de óxido de titanio sobre la superficie del implante, lo que le aporta unas propiedades muy ventajosas. El hueso se suelda con la capa de óxido de titanio. Para maximizar la superficie de contacto entre el implante y el hueso lo más posible desde el punto de vista técnico, se raspa la superficie del implante de titanio. Mejora así la integración ósea. Hoy en día, el titanio se utiliza para los implantes dentales o en las prótesis de cadera para las copas de titanio, que reciben un inserto de cerámica, mientras que en ortodoncia, entre otras cosas se utilizan implantes de anclaje fabricados a base de titanio. El uso del titanio en la odontología reparadora o de restauración ha llegado a ser posible gracias a los avances en la tecnología de colada o de fundición y gracias al uso de CAD/CAM y de técnicas de electroerosión para fabricar piezas individuales.

30 Sin embargo, el titanio tiene los inconvenientes siguientes, en particular para la implantología dental:
Tiene un color oscuro, casi negro, y si se pule hasta un brillo elevado, adquiere un color plateado, por lo que el aspecto estético deja mucho que desear en la zona cervical del diente. Además, en odontología, los implantes de titanio no se pueden limpiar con puntas ultrasónicas de metal en el lugar que sobresale de la encía, ya que el material se raya y se desarrollan unas asperezas, lo que estimula la formación de la placa dental. La limpieza, por lo tanto, requiere puntas especiales de plástico.

40 La cerámica oxidada o de óxidos (cerámica de óxido de zirconio, óxido de aluminio, mezclas de óxido de zirconio y de aluminio, etc...) es un material inerte biológicamente, liso y extremadamente duro, que es totalmente resistente a la corrosión (ácidos, sales, líquidos corporales). Además, debido a su dureza es extremadamente resistente a la abrasión, es decir, la superficie únicamente puede ser modificada utilizando herramientas de diamante. Además, el color blanco del material ofrece, al menos para los implantes dentales, unas ventajas estéticas excelentes en odontología. Estas propiedades ya se han utilizado en medicina, por ejemplo, como implantes intravasculares en cardiología con una superficie de cerámica, de manera que no se producen depósitos de células corporales. Las ventajas antes mencionadas son una desventaja para los implantes dentales cerámicos utilizados en odontología. Debido a que el material es biológicamente inerte, existe una integración ósea insuficiente o prácticamente nula del implante.

50 Para combinar las ventajas de ambos materiales, las cerámicas oxidadas y el titanio, y eliminar al máximo posible las desventajas correspondientes, recientemente se han adoptado dos planteamientos o enfoques distintos: implantes fabricados a base de un cuerpo de titanio con un revestimiento (parcial) de cerámica e implantes a base de un cuerpo de cerámica con un revestimiento de óxido de titanio o de titanio. En el primer planteamiento aquellas zonas del cuerpo de titanio que no entran en contacto con el hueso después del implante se recubren de un revestimiento cerámico. En el segundo enfoque, las zonas del cuerpo de cerámica que están en contacto con el hueso después del implante se revisten de titanio o de óxido de titanio, para que mejore la integración ósea en dicha zona. Las regiones del implante que no entran en contacto con el hueso después del implante se dejan sin revestimiento.

60 Debido a las propiedades del titanio, específicas del material, es decir su bajo coeficiente de expansión térmica, la extrema afinidad del titanio por el aire y el oxígeno así como la transformación de la red cristalina a 882°C, no se

pueden utilizar los sistemas compuestos de metal-cerámica anteriormente empleados (cuerpo de base metálica con superficie de cerámica, cerámicas de revestimiento), ya que no es posible que una cerámica sea "revestida" de metal.

5 Mediante una reacción con los componentes de la cerámica se forma incluso a temperaturas de 750-800°C una capa de reacción oxidativa en la superficie del cuerpo de titanio. A temperaturas de aproximadamente 1000°C, como las que se alcanzan en la fabricación de las cerámicas convencionales, se reforzarían notablemente las capas de óxido y por lo tanto la unión al revestimiento de cerámica se debilitaría. Además, debido al cambio o la transformación de la red cristalina, las tensiones podrían ser un problema, y podrían tener además un efecto debilitador del enlace o unión. En comparación con otras aleaciones dentales, el titanio tiene un coeficiente de expansión térmica especialmente bajo. No obstante, los coeficientes de expansión térmica de la cerámica y del metal deben coincidir uno con otro para evitar el agrietamiento y desconchado de la cerámica, como el que ocurriría al revestir el titanio con la cerámica convencional. Tal como una persona experta en la materia sabe, los metales se expanden con el calor, mientras que la cerámica sufre una contracción durante el sinterizado.

10
15 Durante mucho tiempo no ha sido posible conseguir valores satisfactorios de la fuerza de adherencia de los sistemas titanio-cerámica. La escasa unión adhesiva entre el titanio y la cerámica puede atribuirse tanto al ajuste necesario de los coeficientes de expansión térmica como a la elevada afinidad del titanio por el oxígeno, de manera que durante el proceso de combustión de la cerámica, existe un crecimiento pronunciado de la capa de óxido. La fragilidad de la capa de óxido se ha considerado como la primera causa de los bajos valores de unión o enlace.

20 Por este motivo, se han desarrollado ligantes o aglutinantes especiales (promotores de la adherencia), los cuales debido a sus propiedades reductoras deberían prevenir la oxidación del titanio durante el proceso de combustión de la cerámica (M.Kononen y J. Kivilahti, Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium, J Biomed MaterRes 1994, tomo 28, Nr. 9 páginas 1027-35; U. Tesch, K. Pässler y E. Mann, Untersuchungen zum Titan-Keramik-Verbund, Dent Lab, 1993, tomo 41, páginas 71-74). Para compensar la elevada tendencia a la oxidación del titanio y de ese modo incrementar los valores de adherencia de los sistemas titanio-cerámica, se desarrollaron ligantes especiales, que disuelven y envuelven los óxidos existentes en la superficie de titanio y con su naturaleza a modo de cristal sellan la superficie frente a una oxidación adicional (J. Tinschert, R. Marx y R. Gussone, Struktur von keramiken für die Titanverblendung, Dtsch Zahnärztl Z,1995, tomo 50, páginas 31-4). No obstante, las investigaciones han demostrado que este modo de proceder conducía al éxito deseado solo parcialmente. Gilbert y cols. informaron sobre una mejoría del enlace adhesivo (J.L. Gilbert, D.A. Covey and E.P. Lautenschlager, Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium, Dent Mater, 1994, Vol. 10, No. 2, p. 134-140). Por el contrario, Hung y cols. no pudieron constatar ninguna mejoría significativa al utilizar un ligante (C.C. Hung, M. Okazaki y J. Takahashi, Effect of Bonding Agent on Strength of Pure titanium-Porcelain System, J. Dent Res,1 1997, Vol. 76, p.60).

25
30 Un inconveniente del uso de ligantes reside en que se requiere otro proceso de combustión de la cerámica, el cual junto con el incremento de tiempo requerido, causa sobre todo una carga térmica adicional del titanio. Asimismo no se pueden descartar los inconvenientes estéticos ocasionados por el ligante.

35 Con el objetivo de reducir la oxidación del titanio durante el proceso de combustión, se realizaron unos ensayos para la combustión de la cerámica bajo una atmósfera de gas protectora (J.Geis-Gerstorfer; Ch. Schille and P. Klein, Lower oxidation tendency under protective gas atmosphere, Dent Lab. 1994, Vol. 42, p. 1235-1236), pero únicamente con escaso éxito, ya que los constituyentes principales de la cerámica son los principales responsables del suministro de oxígeno para la oxidación del titanio (M. Kononen and J. Kivilahti, Fusing of dental ceramics to titanium, J. Dent Res, 2001, Vol. 80, No. 3, p. 848-854).

40 Otro planteamiento para incrementar la fuerza de adherencia en un sistema titanio-cerámica se ha descrito en la DE 10 2004 041 687 A1, conforme a la cual se aplica una capa de óxido de zirconio sobre un cuerpo de titanio puro mediante una técnica CVD, PVD o bien de implantación de iones por inmersión en plasma y deposición, sobre el cual se quema una determinada cerámica sin un ligante para la soldadura del titanio. En este caso la capa de zirconio actúa como promotor de la adherencia entre el cuerpo de titanio y la capa de cerámica aplicada.

45
50 Los planteamientos más recientes se basan en el revestimiento de un cuerpo de cerámica con titanio, puesto que se sabe que la cerámica revestida de titanio presenta muy buenos resultados en lo que se refiere a la integración ósea. La WO 03/045268 A1 revela, por ejemplo, un implante de una parte de un diente de un cuerpo principal de cerámica con un revestimiento de titanio.

55 Sin embargo, también se sabe que la fuerza de adherencia entre el revestimiento de titanio y la cerámica plantea problemas, como se mencionan en US 2001/0036530 A1. La US 2001/0036530 A1 describe un implante fabricado a base de un material compuesto de una cerámica de óxido de zirconio con un primer revestimiento de titanio, un segundo revestimiento también de titanio y opcionalmente un tercer revestimiento de hidroxiapatita. En este caso, para un mejor anclaje del primer revestimiento y para una mejor y más deseada fuerza de adherencia se implantan iones de titanio en la cerámica mediante una técnica de implantación iónica. Esto podría mejorar la adherencia en un 20% con respecto a conocidos sistemas compuestos de cerámica-titanio. Los sistemas compuestos de titanio-

cerámica revelados no poseen ninguna propiedad satisfactoria. Durante la investigación de la fuerza de adherencia, no se pudieron observar grietas o desconchados, pero la fuerza de adherencia de una media de 67 MPa no fue significativamente superior a la fuerza de adherencia de 41 MPa conseguida en el modelo anterior. Un planteamiento similar aparecía en EP 2 018 879 A1. Sin embargo, tampoco se podía conseguir una fuerza de adherencia satisfactoria. Por tanto y en definitiva no se podía impedir el efecto de que hiciera su aparición la cerámica “desnuda” al desprenderse la capa. Este efecto no solo no es aceptable sino que es impensable en implantología, puesto el fallo del material tiene consecuencias catastróficas, porque los implantes deberían mantenerse en el cuerpo sin fallos durante décadas y óptimamente durante toda la vida.

Existen aplicaciones, no únicamente pero básicamente para implantes, que requieren una fuerza de adherencia de la capa muy elevada. Dichas aplicaciones no son sólo aplicaciones dentales, sino que tienen otras utilidades médicas, como las prótesis bipolares (endoprótesis) para el tratamiento de las fracturas del cuello femoral. Las prótesis de doble cabeza consisten en una cabeza, un mango y un acetábulo o pequeño receptáculo, que es por ejemplo de polietileno. Aquí es donde aparece el problema ya que la elevada carga mecánica causa un desgaste del acetábulo de polietileno. Este desgaste puede dar lugar a la pérdida de la capacidad de deslizamiento de la articulación. Los productos abrasivos conducen a una necrosis aséptica del hueso. Esto lleva al fallo técnico de la prótesis de doble cabeza y a la lesión consiguiente del tejido sano. Los comentarios mencionados respecto a las consecuencias de los productos abrasivos hacen referencia también a los pares metal-metal y metal-plástico en las prótesis ortopédicas articulares.

Por consiguiente existe la necesidad de materiales para implantes que cumplan todos los requisitos en las aplicaciones más variadas de los implantes tanto desde el punto de vista químico como mecánico. Además, deben tener la capacidad para la integración ósea. Adicionalmente existe la necesidad de un método con el cual se puedan fabricar fácilmente y económicamente estos materiales en cantidades suficientes.

Descripción de la invención

El problema que tiene que ser resuelto por la invención es por lo tanto conseguir un material que sea biocompatible, se integre al hueso y no cause necrosis asépticas debido a sus productos abrasivos. Además, el material debería tener las propiedades químicas y mecánicas que se requieren en todas las aplicaciones de implantes, y debería ser fácil de fabricar. Otro problema a resolver por la invención consiste en eliminar los problemas de adherencia de la capa y conseguir un método mediante el cual el material pueda ser fabricado fácilmente. Se deberían evitar las formaciones en los límites de las fases que aparecen en los revestimientos actuales.

Los problemas a resolver por la invención se resolvieron mediante un cuerpo de cerámica monolítico tal como se indica en la reivindicación 1, un método para fabricar un cuerpo de cerámica monolítico tal como se indica en la reivindicación 10 y el uso del mismo tal como se indica en las reivindicaciones 17 ó 18. Las configuraciones preferidas se extraen de las reivindicaciones dependientes. Los inventores han reconocido que el planteamiento para resolver los problemas con nuevos materiales implica en general y de manera muy especial en implantología eliminar los problemas de la adherencia de capas, con el fin de garantizar una duración de décadas y su funcionalidad en el cuerpo.

La presente invención ha conseguido combinar las siguientes ventajas y efectos:

-Creación de un cuerpo de cerámica monolítico capaz de integrarse en el hueso con una zona marginal a base de óxido mixto y una superficie metálica con una estructura similar a la estructura del hueso, en lo que se refiere a blandura, suavidad, hasta el punto que se puedan prevenir considerablemente las microfracturas del lecho del implante óseo en la carga. Tal como se sabe y se ha descrito en la literatura, en los picos de carga los materiales especialmente duros de los implantes causan las no deseadas microfracturas óseas del hueso en el lecho del implante. Se trata de un problema para el cual no se ha hallado solución hasta el momento pero que se ha resuelto con la presente invención.

-Los cuerpos de cerámica monolíticos con una zona marginal a base de óxido mixto y una superficie metálica conforme a la invención eliminan los puntos débiles del cuerpo principal de cerámica que todavía no han sido modificados conforme a la invención, causados por los microdefectos de la superficie (lugar de fractura teórico premoldeado). Tras la modificación conforme a la invención, éste es más resistente a la acción de empuje e impacto y también se elimina al máximo la tendencia de romperse en astillas. Una persona experta en la materia sabe que la cerámica convencional es muy dura pero también muy frágil, y cuando el material falla estalla en incontables fragmentos.

-En la investigación de los cuerpos de cerámica monolíticos conforme a la invención en forma de láminas de cerámica con un grosor de aproximadamente 1 mm se descubrió que estos cuerpos eran mucho más flexibles que los cuerpos de cerámica no conforme a la invención, y en caso de fractura no se astillaban como las láminas de cerámica convencionales en un número incontable de fragmentos, sino que se rompían en dos piezas con un punto de rotura definido (ver figs. 4, 5a y 5b).

- 5 -Los cuerpos de cerámica monolíticos conforme a la invención son básicamente más resistentes a la presión y a los golpes por la adsorción y redistribución homogénea de la presión, ya que la zona marginal a base de óxido mixto y la superficie metálica son mucho más elásticas que la cerámica y por consiguiente son capaces de prevenir la microfisuración. Esto significa que la sobrecarga mecánica hasta la rotura se produce básicamente más tarde, porque tal como se sabe de la literatura, las microfisuras en la superficie de la cerámica se desplazan rápidamente por la cerámica y hacen que se rompa en astillas. En el cuerpo humano, dicho proceso de astillado es realmente una catástrofe, ya que se deben retirar todas las astillas y eso no siempre se consigue con éxito. Cualquier astilla que quede en el cuerpo humano causará malestar continuado. Este problema se elimina desde el punto de vista técnico mediante el uso de implantes conforme a la invención y con ello se evita al máximo posible.
- 10 - Los cuerpos de cerámica monolíticos conforme a la invención se comportan como metales en la superficie. Por lo tanto la modificación o el mecanizado deseado de la superficie se puede realizar de forma económica, tal como ya se sabe del tratamiento de metales.
- 15 La ventaja especial del cuerpo de cerámica monolítico conforme a la invención con una zona marginal a base de óxido mixto y una superficie metálica consiste en la solución conjunta de muchos problemas que todavía no se han resuelto (mencionados antes). Además, se consigue una mejora sustancial acumulativa de las propiedades de la cerámica con respecto a los cuerpos de cerámica convencionales. Este resultado se logra sin perder las propiedades positivas requeridas y deseadas de los cuerpos de cerámica convencionales (dureza, resistencia a la abrasión, etc...) ya que la producción del cuerpo de cerámica monolítico conforme a la invención con una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica tiene lugar a una temperatura baja. Además de las soluciones de los problemas planteados, se consigue otra ventaja cuando el cuerpo de cerámica monolítico conforme a la invención con una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica se utiliza como revestimiento protector. La superficie sirve entonces como un lubricante (agente de deslizamiento), por ejemplo, cuando aparecen proyectiles impactantes.
- 20 El cuerpo de cerámica conforme a la invención consta de óxido de un primer metal (I) con una región marginal de óxido mixto (metal I+II) y una superficie metálica del metal (II). La región marginal del óxido mixto comprende el óxido del primer metal (I) y el óxido de otro metal (II) que tenga elevada afinidad por el oxígeno. Sorprendentemente, los inventores descubrieron que la zona marginal a base de óxido mixto tiene un gradiente de concentración uniforme, continuado del primer metal (I), empezando por un 100% en el núcleo hasta un 0% en la región de transición a la superficie metálica del cuerpo de cerámica, con respecto al contenido metálico total (I+II), y un gradiente de concentración uniforme continuado del otro metal (II), empezando por un 0% en el núcleo hasta un 100% en la región de transición a la superficie metálica del cuerpo de cerámica, con respecto al contenido metálico total (I+II). En contraste, la concentración de oxígeno se mantiene constante en la región marginal a base de óxido mixto. La superficie del cuerpo monolítico conforme a la invención es metálica (Metal II) y por lo tanto no es un revestimiento (metálico).
- 30 La fabricación conforme a la invención da lugar a un cuerpo de cerámica monolítico con una región marginal a base de óxido mixto y una superficie metálica. Los límites de las fases que son claramente discernibles por un revestimiento no existen con el cuerpo de cerámica conforme a la invención, puesto que no es un revestimiento sino una estructura monolítica la que se obtiene de una reacción termoquímica.
- 40 Los límites de las fases (una característica típica de los revestimientos) no aparecen en la zona de transición del metal (I) a la zona marginal del óxido mixto de los metales (I+II), ni en la propia región marginal del óxido mixto, ni en la zona de transición de la región marginal del óxido mixto (metal I+II) a la superficie metálica (metal II) del cuerpo de cerámica.
- 45 “Región” en el sentido de la invención equivale, para delimitarse del concepto “capa”, que la composición química en “la región” varía, incluso en una capa de átomos de la región. En contraste con ello, una “capa” se caracteriza por que tiene límites fásicos y toda la capa tiene una composición química definida, que es la misma en toda la capa.
- 50 “Cerámica” en el sentido de la invención comprende, además de las materias primas que se utilizan para la producción de productos de cerámica, y su transformación en la propia cerámica, también los objetos en sí, moldeados y sometidos a un proceso de combustión a partir de la cerámica, que se utilizan como componentes, coraza protectora para fines militares y civiles – para personas, vehículos, edificios (protección corporal personal, blindaje de edificios, blindaje de vehículos de motor, barcos, submarinos, aviones, cohetes, etc.), utensilios y objetos decorativos o herramientas.
- 55 Metal (I) y Metal (II) en el sentido de la invención no equivale a la etapa de oxidación de los metales. La numeración (I) y (II) sirve para diferenciar el metal, qué componente de la cerámica es, para el que se utiliza la designación “primer metal” o “metal (I)”. En el caso del metal que se utiliza para formar la zona o región marginal del óxido mixto, la designación “el otro metal” o el “metal (II)” se utiliza para esto. Los términos “primer metal” y “metal (I)” y el “otro metal” y el “metal (II)” se utilizan sinónimamente.
- 60
- 65

“Región marginal” en el sentido de la invención es la zona del cuerpo de cerámica conforme a la invención, que se inicia por debajo de la superficie metálica y se extiende por el interior del cuerpo de cerámica hasta su núcleo del óxido del primer metal (I).

5 “Zona marginal” en el sentido de la invención es la región del cuerpo de cerámica conforme a la invención, que está formada por la superficie metálica y por la zona y por la región marginal subyacente.

“Cuerpo de cerámica no acabado” en el sentido de la presente invención es un cuerpo de cerámica que todavía no ha sido modificado conforme a la invención.

10 “Región marginal del cuerpo de cerámica no acabado” es la región del cuerpo de cerámica no acabado que se extiende empezando desde su superficie exterior hacia el interior del cuerpo de cerámica no acabado.

15 Las ventajas que se logran con la invención consisten en que el cuerpo de cerámica conforme a la invención ya no se puede denominar un material compuesto, es decir, un cuerpo de cerámica con un revestimiento metálico (puesto que ya no existen los límites que delimitan las fases como rasgo característico de un revestimiento). En lugar de ello se trata de un cuerpo de cerámica monolítico con una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica. De acuerdo con ello, los términos “adherencia de la capa” y fuerza de adherencia ya no son aplicables. Se trata más bien de una región del cuerpo de cerámica que ha sido modificada termoquímicamente.

20 En los sistemas de compuestos convencionales, tres grupos de fuerzas entre el metal y la cerámica soldada intervienen en la fabricación del compuesto, es decir las fuerzas mecánicas, adhesivas y químicas. Las fuerzas mecánicas se desarrollan en el proceso de contracción de una cerámica en la estructura metálica durante el proceso de sinterizado. Los coeficientes de expansión térmica y de retención, es decir, el engranado mecánico de los miembros del compuesto, son responsables de estas fuerzas. Las fuerzas intermoleculares de atracción (fuerzas de Van der Waals) son responsables de la adherencia entre los miembros del compuesto. Se destacan aquí las interacciones dipolares y los enlaces de puentes de hidrógeno. La formación de un óxido mixto conduce a la fuerza química. La superficie de los metales que va a ser revestida con una cerámica consta, según el tipo de metal, más o menos no de un metal puro sino de un óxido metálico. Estos óxidos metálicos están unidos de un modo retentivo y adhesivo a la estructura metálica. La unión química entre el andamiaje metálico y la cerámica tiene lugar en la superficie oxidada del metal. La combustión de la cerámica produce unos enlaces mutuos entre la capa de óxido metálico y el cuerpo principal cerámico. Se forman los así llamados puentes de oxígeno. Sin embargo, lo que es decisivo en los sistemas de compuestos convencionales no es únicamente qué fuerza actúa, sino la fuerza de adherencia de la capa de óxido metálico al metal. Independientemente de que fuerza predomina en el compuesto en particular, el sistema compuesto consta de muchas capas distintas.

40 Los inventores descubrieron en el caso del cuerpo de cerámica monolítico conforme a la invención con una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica, que el cuerpo de cerámica no tiene una estructura de capas hasta la superficie (no existen límites de fases). En comparación con un revestimiento, no existen capas delgadas con la misma composición química y por lo tanto las capas que descansan una sobre otra tienen una composición química diferente, se adhieren una a la otra, y se obtiene así un sistema complejo en el cual los iones metálicos (II) reaccionan con el oxígeno de la cerámica (I), de manera que se forma una nueva unión o enlace químico, que consta de iones metálicos (I), iones metálicos (II) y oxígeno. Los inventores han averiguado que entre los átomos de oxígeno de la cerámica (óxido del metal I) como cuerpo sólido y los iones metálicos (II) tiene lugar una reacción (termo)química, a través de la cual se forma una región en la cual la región marginal del cuerpo de cerámica es alterada químicamente de forma continuada, hasta una superficie metálica externa, sin que como usual únicamente se llegue a una “incorporación” de los iones metálicos (II) a la red cristalina del material cerámico (aquí existen límites de fases), por la cual la red cristalina se vería alterada y los iones serían expulsados de la red cristalina de la cerámica.

50 Se ha observado además que la concentración de metal (II) aumenta de forma continuada, empezando desde un 0% en el núcleo de la cerámica hasta un 100% en la región de transición a la superficie metálica, con respecto al contenido metálico total, y la concentración de metal (I) disminuye de forma continuada empezando en un 100% en el núcleo de la cerámica hasta un 0% en la región de transición a la superficie metálica, con respecto al contenido total. Sorprendentemente, la concentración de oxígeno en la región marginal de óxido mixto se mantiene constante. Por lo tanto, la composición química del cuerpo de cerámica varía del interior del cuerpo a su superficie, mientras que en la región marginal se produce la formación de un óxido mixto de metal (I) y de metal (II), que finalmente termina en una superficie metálica de metal (II) con un 100% de concentración de metal (II).

60 Esto tiene la ventaja de que no se produce la formación de capas (fases, límites de fases) y por lo tanto no existe limitación alguna en la fuerza de adherencia. Todos los intentos por unir los fallos de material de la superficie del monolito conforme a la invención (ensayos de adherencia a la capa con adhesivo instantáneo) terminaron con el fallo del adhesivo sin la cerámica al descubierto. El monolito conforme a la invención se mantenía intacto. Los problemas de adherencia de la capa ya no son aplicables y tampoco lo son los intentos por mejorar dicha adherencia. Estos problemas se han resuelto conforme a la invención. La solución de los otros problemas mencionados antes ya se ha comentado con anterioridad.

65

- 5 Como consecuencia de ello no se trata de un revestimiento. Ya no puede plantearse una discusión sobre la adherencia de capas o la fuerza de adherencia. El cuerpo de cerámica presenta las propiedades preferidas de una cerámica recubierta de un metal y vence las desventajas de la fuerza de adherencia de los compuestos convencionales metal-cerámica. La modificación química de la región marginal de la cerámica crea un monolito, con una unión química inseparable entre la cerámica (óxido de metal I), la región marginal del óxido mixto a base de metales (I) y (II) así como la superficie metálica formada del metal (II).
- 10 De acuerdo con la invención, la cerámica es una cerámica oxidada, que consta del óxido de un metal (I), donde el metal (I) consta de zirconio, aluminio, itrio, hafnio, silicón, magnesio, cerio u otros óxidos metálicos o bien vidrio metálico o mezclas de los mismos. El óxido de zirconio y el óxido de aluminio son blancos y por lo tanto se prefiere su uso en odontología.
- 15 El cuerpo de cerámica puede premoldearse antes de la formación termoquímica de la región marginal de óxido mixto y antes del sinterizado. Esto significa que se moldea una cerámica verde de una forma deseada y seguidamente se sinteriza. Esto tiene la ventaja de que la cerámica verde es relativamente blanda y se puede moldear fácilmente en comparación con la cerámica dura después del sinterizado. De acuerdo con ello, se pueden fabricar implantes individualizados o hechos a medida a un precio comparativamente bajo, por ejemplo, mediante una reconstrucción 3D. Esto hace posible la fabricación de estructuras anatómicas complejas.
- 20 La "cerámica verde" en el sentido de esta invención equivale al material de cerámica antes del proceso final de sinterizado.
- 25 La cerámica verde puede ser fabricada, moldeada y transformada con una serie de métodos conocidos por la persona experta en la materia, como el prensado isostático en caliente, el prensado, girado, triturado, taladrado, pulido o mecanizado, etc.. en los que los procesos pueden ser manuales o bien controlados numéricamente por ordenador.
- 30 La cerámica premoldeada puede ser tratada mecánica o físicamente antes o después del proceso de sinterizado, por ejemplo, para incrementar el área superficial. El área superficial incrementada mejora la integración ósea cuando el cuerpo de cerámica monolítico conforme a la invención con la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica se utiliza como implante. El tratamiento químico, mecánico o físico se lleva a cabo preferiblemente en la cerámica verde ya que luego debido a que el material es blando el tratamiento se puede realizar de un modo más rápido, más fácil y menos caro que después del sinterizado, aunque también puede tener lugar después del sinterizado.
- 35 El "tratamiento mecánico" en el sentido de la invención comprende un triturado o amolado, el chorreado con arena o el chorreado con una inyección de agua y todos los demás métodos conocidos por el experto. El "tratamiento físico" en el sentido de la invención comprende en particular la irradiación con un rayo láser y todos los demás métodos conocidos por un experto en la materia.
- 40 Además, la cerámica verde puede ser tratada también químicamente, por ejemplo, ataque con un ácido o una mezcla de ácidos. El ácido o la mezcla de ácidos se pueden seleccionar entre el ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido nítrico, la mezcla de ácido nítrico/ácido clorhídrico como el agua regia, o bien la mezcla de ácido clorhídrico/ácido sulfúrico. Lo mismo se aplica también a la cerámica sinterizada, que puede ser tratada con los ácidos o mezcla de ácidos adecuada (todos los métodos adecuados conocidos por una persona experta en la materia).
- 45 El metal (II) para la formación de la región marginal de óxido mixto a base de los metales (I) y (II) y la superficie metálica del metal (II) es, de acuerdo con la invención, un metal con una elevada afinidad por el oxígeno y se elige entre el titanio, niobio, tántalo y compuestos y aleaciones de los mismos. No se excluyen otros metales con afinidad por el oxígeno.
- 50 El metal (II) es preferiblemente titanio elemental, un compuesto de titanio o una aleación de titanio. En algunas configuraciones el compuesto de titanio puede ser un compuesto de titanio con elementos del grupo 14 (por ejemplo, C, Si, Ge, Sn, Pb), 15 (por ejemplo, N, P, As, Sb, Bi) o bien 16 (por ejemplo, O, S, Se, Te, Po) de la tabla periódica o de una mezcla de los mismos. El titanio elemental es el preferido como metal (II) y en particular se prefiere el titanio 100% puro.
- 55 El espesor de la región marginal del óxido mixto viene determinado por un lado por la profundidad de la penetración de los iones metálicos (II) durante el implante conforme a la invención, y por otro lado por su difusión y por la reacción termoquímica en el cuerpo de cerámica. La reacción química deseada tiene lugar aquí, lo que representa el rasgo distintivo esencial en lo que se refiere a la implantación convencional del ion, en la cual únicamente se produce la "incorporación" de los iones metálicos a la red cristalina del material de cerámica (están presentes los límites de las fases). La reacción marginal reactiva tiene en promedio un espesor de unas 700 capas de átomos, lo que corresponde a aproximadamente 140 nanómetros. De acuerdo con la invención, el espesor es al menos de 500
- 60
- 65

capas de átomos, pero puede ser también algo inferior, pero no demasiado para que no se produzca el debilitamiento del monolito. Se prefieren al menos 700 capas de átomos y preferiblemente más de 700 capas de átomos.

5 Una región marginal con un espesor superior a 700 capas de átomos es difícil de fabricar, es especialmente caro y no aporta ninguna ventaja clara o ninguna mejora en lo que se refiere a las aplicaciones del cuerpo de cerámica monolítico con la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica y con respecto a las ventajas del material conseguidas.

10 El grosor de la zona marginal desde la superficie metálica externa del metal (II) hasta el metal (I) dentro del cuerpo de cerámica (lo que incluye la región marginal de óxido mixto a base de los metales (I) + (II)) es de 6-8 micrómetros por sección. Esta zona marginal puede tener un grosor de unos 0,05 micrómetros (no se excluye expresamente un grosor más pequeño), de hasta varios milímetros (un grosor más grande no está expresamente excluido). Se prefieren los grosores entre 0,05 y 80 micrómetros y los más preferidos son los grosores entre 5 y 20 micrómetros.

15 En otras configuraciones conforme a la invención el cuerpo de cerámica puede constar, si es necesario, de uno o más revestimientos del metal (II) y/o de uno o más revestimientos de un material biocompatible y/o bioactivo, especialmente con un revestimiento microporoso de titanio.

20 Una posibilidad para una configuración superficial "favorable al hueso" es actualmente el revestimiento con fosfato de calcio (también con fosfato beta-tricálcico, etc...), que sirve como bioactivo (óseoactivo), es decir, favorece o estimula el desarrollo del tejido óseo y aporta componentes inorgánicos para el crecimiento. El revestimiento con hidroxiapatita ha hallado enorme aplicación en implantología. La composición química del material de revestimiento, su fuerza de adherencia al material soporte, el grosor del revestimiento así como los procesos de resorción en el revestimiento influyen en la reacción del tejido óseo y por lo tanto en el empleo clínico de los implantes revestidos.

25 El material biocompatible/bioactivo puede ser seleccionado además entre antibióticos, factores de crecimiento, péptidos, fibronectina y agentes antiinflamatorios. También se pueden utilizar y no están expresamente excluidos otros materiales biocompatibles/bioactivos conocidos por los expertos en la materia.

30 Por ejemplo, como antibióticos se pueden mencionar los siguientes: amikacina, gentamicina, kanamicina, neomicina, netilmicina, paromicina, estreptomycin, tobramicina, cefalosporinas, fluoroquinolona, antibióticos, azitromicina, eritromicina, claritromicina, diritromicina, roxitromicina, telitromicina, penicilinas, ampicilina, sulfonamidas, tetraciclinas, clindamicina, metronidazol y vancomicina, etc.

35 Como factores de crecimiento se pueden mencionar, por ejemplo, el factor de crecimiento transformante beta 1 (TGF- β), el factor estimulante de colonias de granulocitos (G-CSF), el factor estimulante de colonias de granulocitos y macrófagos (GM-CSF), factor de crecimiento de nervios (NGF), neurotropinas, factor de crecimiento derivado de plaquetas (PDGF), eritropoyetina (EPO), trombopoyetina (TPO), mioestatina (GDF-8), factor 9 de diferenciación del crecimiento (GDF9), factor de crecimiento para fibroblastos en medio ácido (aFGF ó FGF-1), factor de crecimiento para fibroblastos en medio básico (bFGF ó FGF-2), factor de crecimiento epidérmico (EGF), factor de crecimiento de hepatocitos (HGF), factores de crecimiento tipo insulina (IGFs) y proteínas morfogenéticas óseas (BMPs), etc.

40 Como agentes antiinflamatorios, podemos mencionar, por ejemplo, los glucocorticoides, los corticosteroides y los fármacos antiinflamatorios no esteroideos (por ejemplo, ibuprofeno, aspirina y naproxeno, etc.).

45 Por ejemplo, un péptido puede ser un péptido bioactivo como la secuencia RGD.

50 En una configuración especial conforme a la invención, el material biocompatible comprende un revestimiento superficial bioactivo de células madre osteocondrales o bien óseas o células madre condrales o una mezcla de las mismas. Las células madre pueden mejorar la integración ósea del cuerpo de cerámica monolítico con una región marginal de óxido mixto y superficie metálica.

55 Se ha constatado que es preferible que la superficie del cuerpo de cerámica monolítico con la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica sea tratada química, mecánica o físicamente para incrementar la superficie antes del revestimiento con un material biocompatible.

60 Los cuerpos de cerámica monolíticos con una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica se pueden fabricar fácilmente con el método conforme a la invención.

El método conforme a la invención para fabricar un cuerpo de cerámica monolítico con la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica comprende los pasos siguientes, que se llevan a cabo en una cámara de reacción termoquímica sobre un cuerpo de cerámica no acabado con una región marginal:

- 65
- a) Evacuación de la cámara de reacción a una presión negativa de 10^{-3} mbar o menos,
 - b) Activación de la región marginal del cuerpo de cerámica no acabado y

c) Inicio del tratamiento termoquímico de la región marginal del cuerpo de cerámica no acabado.

En el paso a), se prefiere un vacío elevado entre 10^{-3} mbar y 10^{-7} mbar. Se prefiere especialmente un vacío que sea lo más próximo posible al vacío del espacio exterior.

5 La evacuación tiene lugar preferiblemente horas antes del inicio del proceso, con el fin de retirar los componentes perturbadores y los contaminantes de la cámara de reacción, y facilitar que tenga lugar la reacción termoquímica prevista en un cuerpo sólido. Otro inconveniente del elevado vacío es que el recorrido libre de los iones metálicos (II) es relativamente elevado, antes de que se produzca la colisión con otras partículas, como los contaminantes o los átomos o iones de gases nobles, lo que podría hacer que los iones metálicos (II) perdieran energía. Debido al
10 elevado vacío, no existe pérdida de energía de los iones de titanio por la fricción en su movimiento hacia la cerámica.

Un importante aspecto de la invención es que la cámara de reacción está básicamente libre de compuestos, especialmente de oxígeno, con el cual podrían reaccionar los iones metálicos (II). "Compuestos" en el sentido de la invención equivale a compuestos químicos y átomos/iones.

Si dichos compuestos están presentes en la cámara de reacción los iones metálicos (II) altamente energéticos pueden reaccionar con estos compuestos, especialmente con el oxígeno, lo que conduce a la formación de compuestos no deseables como el óxido de titanio, y ya no se puede disponer de ellos para formar la región marginal de óxido mixto. Los compuestos formados pueden, si su energía es todavía suficiente, implantarse además en la región marginal del cuerpo de cerámica, lo que puede conducir a los inconvenientes asociados a la implantación iónica convencional, como la alteración de la red cristalina cerámica. Además, los compuestos no deseables se pueden depositar como un revestimiento superficial sobre el cuerpo de cerámica y formar así una capa perturbadora, que en cambio puede prevenir la formación de la región marginal de óxido mixto.

25 Por lo tanto es necesario garantizar que los iones metálicos (II) no impedidos, es decir que no reaccionan en el recorrido entre el objetivo y el cuerpo de cerámica, incidan en el cuerpo de cerámica para poder reaccionar con éste termoquímica y uniformemente.

30 En el paso b) del método conforme a la invención, la región marginal del cuerpo de cerámica no acabado se activa. Para decirlo con mayor exactitud los átomos en la región marginal del cuerpo de cerámica que todavía no ha sido modificado conforme a la invención pasan a un estado excitado energéticamente. Esto es necesario para hacer posible la formación de la región marginal de óxido mixto conforme a la invención.

35 Para la activación de la región marginal, se pueden emplear los métodos conocidos a nivel técnico conforme a la invención, como el tratamiento a la llama con un quemador, el tratamiento con plasma, el tratamiento corona. Se prefiere la activación de la región marginal mediante la tecnología del plasma.

40 La activación de la región marginal por medio de plasma tiene la ventaja de que la superficie del sustrato de cerámica en primer lugar se purifica, es decir, se libera de las impurezas. Se prefiere un tratamiento con plasma, en el cual junto con la activación de la región marginal del cuerpo de cerámica, además se cauteriza inicialmente la región marginal y se activa en el sentido de la activación química por plasma, para incrementar la zona de reacción y crear una disposición mayor para la reacción termoquímica deseada entre el metal (I) y el metal (II). La reactividad del metal (I) se ve incrementada como resultado de ello.

45 La activación de la región marginal tiene lugar preferiblemente con un plasma producido por una descarga eléctrica de gas en un alto vacío, donde la energía y la duración de la acción del plasma en la superficie del cuerpo de cerámica se eligen de manera que los átomos de la región marginal son activados de tal forma que es posible una reacción química y ésta puede tener lugar en la región marginal del cuerpo de cerámica.

50 Preferiblemente, antes de la activación de la región marginal del cuerpo de cerámica, los contaminantes liberados son gasificados. La gasificación se realiza preferiblemente durante varias horas, pero puede durar más o menos tiempo, a una temperatura de 25°C a 400°C, preferiblemente a menos de 350°C, sin que se excluyan otras temperaturas, y a una presión de preferiblemente 10^{-7} a 10^{-3} mbar, a la cual las gasificaciones son bombeadas de la cámara de reacción de forma continuada por medio de las bombas de vacío.

Luego, para la activación, se bombardea la región marginal del material o del componente con iones y/o electrones, que son producidos por una descarga eléctrica de gas a un vacío elevado. La presión en la cámara de reacción es del orden de 10^{-5} a 10^{-3} mbar, preferiblemente de 10^{-7} a 10^{-3} mbar, en particular en la región del vacío del espacio exterior. A estas presiones la energía de las partículas del plasma, que se correlaciona con el recorrido libre medio, es suficientemente grande para que los átomos presentes en la región marginal del cuerpo de cerámica sean excitados energéticamente de manera que en la región marginal del cuerpo de cerámica sean posibles reacciones químicas que en otras condiciones no son posibles.

65 La activación del plasma se lleva a cabo según el método conocido por el experto.

Los gases nobles se utilizan como gases para la descarga del gas. El gas noble se elige entre argón, neón, Kriptón y xenón, donde el argón es el preferido. No se excluyen otros gases nobles adecuados.

5 Por lo tanto es necesario garantizar que los iones metálicos (II) no impedidos es decir que no reaccionan en el recorrido entre el objetivo y el cuerpo de cerámica, incidan en el cuerpo de cerámica para poder reaccionar con éste termoquímicamente y uniformemente.

10 En el paso c), la región marginal del cuerpo de cerámica no acabado es sometida a un tratamiento termoquímico. Este altera la composición química de la región marginal del cuerpo de cerámica.

15 El tratamiento termoquímico en el sentido de esta invención es un tratamiento térmico que se aplica a un material (metal (II)) con el objetivo de alterar la composición química del material por la transferencia de masa con el medio suministrado (metal (II)). En general, en el tratamiento termoquímico, los elementos metálicos o no metálicos se difunden a la superficie de un material. En el transcurso del tratamiento termoquímico, se puede formar una región de difusión o bien una región de conexión con la región de difusión bajo ésta. En una región de difusión, el contenido del elemento difundido (metal II) disminuye de forma continuada, de una manera uniforme, gradualmente hacia el núcleo, y el contenido del elemento que reacciona (metal I) disminuye de forma continuada, uniformemente, gradualmente hacia la superficie; en contraste con ello, en el caso de una región de conexión la caída de concentración es por norma en picado.

20 De acuerdo con la invención el inicio de la reacción termoquímica del cuerpo de cerámica se realiza con ayuda de la implantación de iones. Eso significa que en una primera etapa los iones de metal (II) se implantan en la región marginal del cuerpo de cerámica no acabado (metal (I)), desde donde pueden ser difundidos hacia el interior del cuerpo de cerámica y pueden reaccionar. Por lo tanto se llega a la formación de una región de conexión, es decir en la región de la implantación iónica, y de una región de difusión debajo de ella. Gracias a la elevada energía de los iones de metal (II) y a la activación de la región marginal llevada a cabo en el paso b), en la segunda etapa reaccionan los iones de metal(II) con los átomos de oxígeno del material de cerámica (metal(I)) formando un óxido mixto (metal(I) + (II)). Esta reacción termoquímica tiene lugar únicamente cuando la cámara de reacción ha sido evacuada de antemano, es decir en el paso a) del método conforme a la invención. Preferiblemente, la implantación iónica tiene lugar en el plasma. En particular la implantación iónica es una implantación de iones en una inmersión de plasma (PIII).

25 Los pasos combinados de esta forma en particular hacen posible por primera vez la reacción termoquímica del titanio puro y de la cerámica oxidada como un cuerpo sólido, de manera que se pueda crear un cuerpo de cerámica monolítico con una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica.

30 En los métodos de implantación de iones, los iones que se producen a partir de una referencia son acelerados en un campo eléctrico direccional y luego inciden en un cuerpo sólido. Los iones penetran en el cuerpo y forman una capa de penetración superficial. La implantación de iones puede verse influida por los parámetros energía iónica y dosis iónica. La energía iónica determina la profundidad de la penetración y la dosis iónica determina el número de iones implantados. Utilizando la implantación iónica con inmersión en plasma (PIII), las ventajas de la implantación iónica convencional pueden ser transferidas a las geometrías de grandes zonas de forma compleja. Para ello, la parte que va a ser tratada es envuelta, conforme a la invención, en una cámara de alto vacío, por un plasma generado por una fuente de plasma apropiada; aplicando pulsos de alto voltaje negativos con tiempos de ascensión del pulso muy cortos (<1 microsegundo), los electrones más móviles del plasma son repelidos y los iones positivos que se mantienen son acelerados al interior de la pieza (implantados). Los voltajes de aceleración son inferiores a los de la implantación iónica convencional (orden de magnitud: 30 kV). Puesto que toda la zona es implantada simultáneamente, este método es extremadamente productivo precisamente con las diversas formas geométricas complejas que existen en medicina.

35 Si se mantienen las propiedades deseadas del cuerpo de cerámica monolítico conforme a la invención con una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica, todos los metales y aleaciones adecuados para ello pueden ser utilizados como materiales de referencia. Estos son sometidos a una vaporización a elevada energía con un magnetron, láser o bien cualquier otro método adecuado, con el fin de producir una "concentración de vapor" elevada en la cámara de alto vacío. Los materiales de referencia adecuados comprenden metales con elevada afinidad por el oxígeno. Los materiales de referencia comprenden preferiblemente Ti, Nb, Ta, aleaciones o compuestos de los mismos. Los materiales preferidos son el titanio, un compuesto de titanio o una aleación de titanio, donde el compuesto de titanio es un compuesto de titanio con elementos del grupo 14 (por ejemplo, C, Si, Ge, Sn, Pb), 15 (por ejemplo, N, P, As, Sb, Bi) o bien 16 (por ejemplo, O, S, Se, Te, Po) de la tabla periódica o bien una mezcla de ellos. El titanio elemental y sus aleaciones/compuestos son especialmente preferidos, y el titanio elemental es especialmente preferido.

40 De acuerdo con la invención, para que la reacción termoquímica tenga lugar en la región marginal, la implantación de iones o la implantación de iones con inmersión en plasma se lleva a cabo con una dosis iónica de 10^{15} hasta 10^{16} iones/cm² y una energía iónica de 1 keV a 2,3 MeV, preferiblemente de 1 MeV a 2,3 MeV, indispensablemente en combinación con un elevado vacío. La temperatura se sitúa entre la temperatura ambiente y 400°C, especialmente

350°C y algo menos. La presión es de 10^{-3} hasta aproximadamente 10^{-7} mbar, en particular inferior a la presión de la atmósfera del espacio exterior.

El plasma puede ser generado de forma continuada (cw-plasma) o se puede producir de forma pulsada. Las propiedades de la zona marginal, es decir de la región marginal de óxido mixto resultante y de la superficie metálica resultante se pueden ajustar por medio de los parámetros del plasma, como el pulso del plasma o la energía del pulso del plasma. Tanto un cw-plasma como un plasma pulsado pueden ser utilizados conforme a la invención. Una combinación de los dos tipos de generación de plasma es asimismo posible. Preferiblemente, en el paso c) se utiliza un cw-plasma, que puede cambiar a pulsado hacia el final del proceso de reacción.

Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que los fenómenos de interacción ion-material que acompañan a la implantación iónica convencional, como el deterioro por irradiación, las interacciones de los defectos, la amorfización, cristalización, segregación, que hacen que un tratamiento posterior térmico (templado) sea conveniente, no ocurren. El objetivo de la técnica de implantación de iones utilizada hasta ahora para la producción de implantes dentales a base de un cuerpo principal de titanio y un revestimiento de cerámica consistía en reducir la afinidad del titanio por el oxígeno durante el revestimiento cerámico (L. Wehnert, A. Moorman y W. Freesmeyer, Cálculos de simulación respecto a la termodinámica de la unión convencional titanio-cerámica y a la influencia del método de implantación de iones que mejora la unión, Quintessenz Zahntech 1998, Vol. 24, p. 1027-1037). Sin embargo, en la presente invención, se ha utilizado la elevada afinidad del metal (II) por el oxígeno. Los inventores descubrieron que los iones metálicos implantados (II) reaccionan con el oxígeno de la cerámica debido a la elevada afinidad por el oxígeno, con la formación de un enlace atómico complejo. La región marginal del cuerpo de cerámica no acabado es modificada químicamente en una zona marginal, es decir, se forma un óxido mixto del metal (I) y del metal (II), y se forma en la región marginal del óxido mixto una superficie metálica del metal (II), por lo que se evitan los problemas mencionados de la implantación de iones convencional y ya no es preciso un templado adicional. El deterioro de la cerámica debido a los procesos se elimina por completo, en particular por la elección de una temperatura relativamente baja, y se forma una cerámica monolítica con la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica, y no una cerámica revestida. La ausencia de límites de fases deja clara la diferencia con un revestimiento y como consecuencia de ello el cuerpo de cerámica creado es un monolito y no una cerámica revestida. Los problemas de adherencia de las capas no resueltos con anterioridad han quedado resueltos.

El tratamiento termoquímico en el sentido del paso c), hace que bajo un elevado vacío los iones del metal(II) altamente energéticos (por ejemplo, iones de titanio) penetren en la región marginal del cuerpo de cerámica no acabado y allí con el oxígeno del óxido de metal (I) (por ejemplo, el óxido de zirconio) formen un óxido de metal(I)-metal(II) complejo (por ejemplo, óxido de titanio-zirconio), así como además una superficie metálica del metal(II). Provocan por lo tanto una reacción química y convierten el cuerpo de cerámica no acabado en su región marginal en una zona marginal, de manera que en esta última el metal (I) (por ejemplo, zirconio) y el oxígeno se combinan a nivel de átomo con los átomos del metal (II) (por ejemplo, átomos de titanio, iones de titanio) y además se forma una superficie metálica a partir del metal (II). De acuerdo con ello, el óxido complejo de metal(I)-metal(II) con su superficie metálica no forma un revestimiento, sino representa una transformación química de la región terminal del cuerpo de cerámica no acabado. El núcleo del cuerpo de cerámica y su zona marginal forman por lo tanto una estructura monolítica, que termina en la superficie metálica del metal (II). La concentración del primer metal (I) y del otro metal (II) en la región marginal del cuerpo de cerámica conforme a la invención es idealmente del 50/50% en el centro de la región marginal del óxido mixto de (I) y (II).

En una fórmula simplificada se puede decir que la reacción termoquímica convierte el cuerpo de cerámica no acabado en un nuevo cuerpo monolítico sin límites de fases (cerámica en el núcleo, óxido mixto en el medio y titanio en el exterior). El grosor puede ser controlado y ajustado según se requiera y dependiendo de la aplicación.

En una configuración conforme a la invención, el cuerpo de cerámica con la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica puede ser revestido además con uno o más metales, especialmente el otro metal (II). El revestimiento con uno o más metales se realiza mediante técnicas para el revestimiento de metales o cerámicas que son conocidas por el experto y que son habituales a nivel técnico.

En otra configuración, el revestimiento de uno o varios metales puede ser tratado con nitruro, boruro, carburo, nitrocarburo, etc. termoquímicamente. Naturalmente, la superficie metálica del monolito del metal (II) también puede ser tratada con nitruro, boruro, carburo, nitrocarburo etc., sin posterior revestimiento, si se desea (superficies de articulaciones). Esto conduce al endurecimiento de la superficie metálica del cuerpo de cerámica y se lleva a cabo, por ejemplo, mediante un proceso termoquímico de nitruración, boruración, carburización, nitrocarburoización etc. asistido con plasma.

En otra configuración conforme a la invención, la superficie del cuerpo de cerámica con la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica pueden ser revestidas de un material biocompatible/bioactivo anteriormente descrito. El revestimiento con el material biocompatible/bioactivo también tiene lugar en este caso mediante técnicas para el revestimiento de cerámicas o bien metales que son conocidas por el experto y habituales a nivel técnico.

- 5 La presente invención se refiere también al uso del cuerpo de cerámica con una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica como implante médico, en particular como implante dental. Los implantes se pueden colocar, dependiendo de la aplicación, totalmente o solo parcialmente con una región marginal de óxido mixto y la superficie metálica. Por “parcialmente” se entiende que las regiones del implante que están en contacto con el hueso tienen una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica suficiente para garantizar una integración ósea definitiva.
- 10 “Médico” en el sentido de la invención se refiere a las áreas de medicina humana, incluyendo la odontología y la medicina veterinaria, que incluye el área dental. Un implante médico en el sentido de la invención es un dispositivo médico que sirve como un sustituto de las estructuras biológicas en el cuerpo humano o animal, o bien se utiliza en el cuerpo para otros fines. Por lo tanto los implantes médicos en el sentido de la invención comprenden implantes e implantes dentales para humanos y animales. Los implantes dentales, implantes de cadera, epítesis, articulaciones artificiales y prótesis son los preferidos como implantes dentales.
- 15 Una prótesis es una extremidad artificial, que reemplaza una parte perdida del cuerpo (por ejemplo, debido a una enfermedad, accidente o amputación), mientras que una epítesis básicamente tiene una función cosmética (por ejemplo, como un ojo u oído artificial). Los implantes médicos y en especial las prótesis se pueden usar para reemplazar estructuras biológicas, como huesos, articulaciones o partes de huesos, en casi todas las regiones del cuerpo, por ejemplo, cráneo, dientes, brazo y antebrazo, codo, muslo, pierna o pata, cadera, dedos de los pies, dedos de las manos, rodilla, columna vertebral etc. Sin embargo, los audífonos, las extremidades artificiales, los reemplazos de articulaciones y las prótesis de cabello (pelucas) y los implantes para fijarlos están también cubiertos por los implantes médicos en el sentido de la invención. En las configuraciones especiales, los audífonos se pueden integrar en otros implantes. Esto también se aplica a “medicinas” o a sus envases que se implantan en el cuerpo (por ejemplo marcapasos, bombas de insulina, etc.)
- 20 En algunas configuraciones conforme a la invención, los implantes y los implantes dentales son implantes de una sola pieza o de múltiples piezas.
- 25 En una configuración preferida de la invención, solamente la región del cuerpo de cerámica que entra en contacto con el hueso tiene una región marginal de óxido mixto y una superficie metálica (completa o parcialmente). En otra configuración, la región tiene además una región marginal de óxido mixto con superficie metálica que entra en contacto con la segunda pieza de un implante de dos piezas.
- 30 Un implante dental es en particular un implante de una, dos o múltiples piezas y puede comprender una rosca del tornillo. Preferiblemente el implante dental consta de una pieza de anclaje para anclar el implante al hueso y de una pieza de fijación para recibir la superestructura, en la que solamente la pieza de anclaje tiene una región marginal de óxido mixto. En una configuración especial del implante de dos piezas, la región del cuerpo de cerámica que entra en contacto con la otra región (por ejemplo el pilar en su superficie de contacto entre el implante y el pilar) tiene una región marginal parcial de óxido mixto con superficie metálica. En este caso no se requiere una conexión roscada entre las dos piezas, ya que se puede alcanzar una exactitud óptima de ajuste, lo que conduce a un buen asiento y a una estabilidad elevada de la articulación (adaptación a presión). Si se fabrica un tornillo para un implante de múltiples piezas conforme a la invención (por ejemplo, pilares roscados al implante), tanto todo el tornillo como únicamente la región roscada pueden tener una región marginal de óxido mixto con superficie metálica.
- 35 En los casos en los que el implante tiene múltiples piezas, únicamente una pieza o bien dos piezas en la zona de contacto de las dos piezas puede tener una región marginal de óxido mixto con superficie metálica. Un ejemplo de dicha configuración es una articulación artificial de cadera. En este caso al menos una pieza de la articulación artificial puede tener una región marginal de óxido mixto con superficie metálica. Por ejemplo, así como la región que se conecta al hueso, también la región de la articulación de cadera que entra en contacto con la cabeza (bola) tiene una región marginal de óxido mixto con superficie metálica. O bien, lo contrario. Solamente la región que entra en contacto con el alveolo tiene una región marginal de óxido mixto con superficie metálica. También se puede concebir suministrar ambas piezas del implante conforme a la invención completamente con la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica, de manera que se inhiba considerablemente el temido efecto de astillado en la fractura del implante. Una ventaja sería que una región marginal de óxido mixto con superficie metálica impida el chirrido o sonido indeseable que puede surgir durante el movimiento de las articulaciones. En particular una región marginal de óxido mixto con superficie metálica en la región de la cabeza de una articulación de cadera artificial puede prevenir el chirrido y sirve como “lubricante”.
- 40 Los cuerpos de cerámica monolíticos conforme a la invención con región marginal de óxido mixto y superficie metálica pueden comprender en algunas configuraciones una capa de carbono tipo diamante adicional (DLC) (por ejemplo, sobre las superficies de las articulaciones).
- 45 La DLC es una capa de carbono amorfo extremadamente duro. En algunas configuraciones la composición puede comprender una o más capas metálicas, como de oro, plata, platino, aluminio, cobre, hierro, níquel, estaño tántalo, zinc y/o cromo, y/o aleaciones como acero o bronce.
- 50
- 55
- 60
- 65

Descripción de las figuras

- 5 Figura 1: muestra un cuerpo de cerámica conforme a la invención en la forma de un implante dental de una sola pieza. Solamente la pieza de anclaje roscada para anclar el implante en el hueso tiene una región marginal de óxido mixto de óxido de zirconio-óxido de aluminio-titanio, con superficie metálica de titanio puro. El núcleo del implante dental consiste en cerámica de óxido de zirconio-óxido de aluminio.
- 10 Figura 2: muestra un cuerpo de cerámica roto conforme a la invención con un núcleo de óxido de zirconio-óxido de aluminio-cerámica, una región marginal de óxido mixto a base de óxido de zirconio-óxido de aluminio y titanio-óxido mixto y superficie metálica de titanio puro. La ventaja conforme a la invención de la ausencia de una tendencia a astillarse se puede detectar fácilmente.
- 15 Figura 3 muestra la imagen en formato REM de un lugar de fractura de un cuerpo de cerámica conforme a la invención con núcleo de óxido de aluminio-cerámica, región marginal de óxido mixto de óxido de aluminio-titanio-óxido mixto y superficie metálica de titanio puro. En el fondo se puede ver la superficie metálica que en este caso tiene una estructura "blanda" tipo hueso y debería prevenir las microfracturas en el lecho del implante. La zona en blanco en primer plano es la región marginal de óxido mixto así como el núcleo de óxido de aluminio.
- 20 Figura 4: muestra dos láminas o placas de cerámica oxidada de aproximadamente 1 mm de grosor, la de la izquierda conforme a la invención con superficie metálica de titanio y la de la derecha, convencional sin superficie de titanio. La lámina de cerámica conforme a la invención tiene un núcleo de óxido de zirconio-óxido de aluminio-cerámica y una región marginal de óxido mixto de óxido de zirconio-óxido de aluminio-titanio-óxido mixto y una superficie metálica de titanio puro.
- 25 Figuras 5a, 5b: muestra en cada caso dos fragmentos definidos de la lámina de cerámica conforme a la invención de la figura 4. En la prueba de la fractura no se ha producido un astillado en múltiples piezas. Durante el doblado de la lámina hasta la rotura no ha existido tendencia al desconchado de la superficie, tal como suele ocurrir con los revestimientos convencionales.
- 30 Figura 6: muestra una prueba o ensayo de corte reticular de un cuerpo de cerámica conforme a la invención con núcleo de óxido de aluminio-cerámica, región marginal de óxido mixto de óxido de aluminio-titanio-óxido mixto y superficie metálica de titanio puro. No se observan desconchados. La cerámica que forma el núcleo no está suelta.
- 35 Figura 7: muestra la toma del corte transversal en formato REM (ampliación grande) de un cuerpo de cerámica conforme a la invención con núcleo de óxido de zirconio-óxido de aluminio-cerámica, región marginal de óxido mixto a base de óxido de zirconio-óxido de aluminio-titanio-óxido mixto y superficie metálica de titanio puro. El núcleo de cerámica es la zona clara en la parte inferior. Sobre ésta se encuentra la región marginal de óxido mixto color gris (aproximadamente 700 capas de átomos), en la cual se localiza la superficie de un color gris oscuro a negro no uniforme de titanio puro.
- 40 Figura 8: muestra un diagrama en formato EDX en relación al cuerpo de cerámica de la figura 7. Muestra las variaciones de concentración de los metales (I) y (II) en la región marginal de óxido mixto. La concentración de los metales respectivos se representa en el eje y empezando en un 0% y aumentando hacia el canto superior del diagrama. La coordenada de profundidad que se extiende hacia el núcleo del cuerpo de cerámica se representa en el eje x, mientras que el valor de la abscisa x=0 se encuentra en la región de transición entre la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica; curva 1 (óxido de zirconio-óxido de aluminio) muestra la concentración de metal (I), que va en la dirección de la superficie (hacia la izquierda) hacia el 0%; curva 2 (titanio) muestra la concentración del metal (II) que va en la dirección del núcleo hacia el 0%. La estructura en forma de carpa o tienda de campaña resultante de las dos curvas muestra el efecto deseable de las concentraciones del 50/50% de los metales (I)/ (II) en el centro de la región marginal de óxido mixto. Se puede ver que las dos curvas transcurren uniformemente una hacia la otra en la dirección del centro de la región marginal de óxido mixto y divergen uniformemente desde el centro de la región marginal de óxido mixto.
- 45 Figura 9: muestra el diagrama en formato EDX conforme a la figura 8, que se proyecta en la imagen de corte reticular en formato REM conforme a la figura 7 en el punto correspondiente. Lo que se ha dicho respecto a la figura 8 se aplica también aquí.
- 50
- 55

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo de cerámica monolítico con una región marginal de óxido mixto y superficie metálica, donde el cuerpo de cerámica tiene un núcleo del óxido de un primer metal(I) y una zona marginal, comprendiendo la zona marginal una región marginal de óxido mixto, que consta del óxido del primer metal(I) y del óxido de otro metal (II), que tiene una elevada afinidad por el oxígeno, y una superficie metálica del metal (II) en la región marginal de óxido mixto, donde la zona marginal se ha formado alterando la composición química de una región marginal de un cuerpo de cerámica no acabado por medio de una activación de la región marginal y un posterior tratamiento termoquímico, ambos a una presión negativa de 10^{-3} mbar o inferior, y donde la alteración de la composición química se distingue de tal manera que da lugar no solo a la incorporación de iones del metal (II) a la red cristalina del material de cerámica del cuerpo de cerámica, donde el tratamiento termoquímico ha sido inducido por la implantación de iones, donde la región marginal de óxido mixto tiene un gradiente de concentración continuo del primer metal (I), empezando en un 100% en el núcleo hasta el 0% en la región de transición a la superficie metálica del cuerpo de cerámica, con respecto al contenido metálico total (I+II), y tiene un gradiente de concentración continuo del otro metal (II), empezando en un 0% en el núcleo hasta el 100% en la región de transición a la superficie metálica del cuerpo de cerámica, con respecto al contenido metálico total (I+II), donde la concentración de oxígeno de la región marginal de óxido mixto se mantiene constante, y donde la estructura monolítica del cuerpo de cerámica está formada por límites de fase.
2. El cuerpo de cerámica conforme a la reivindicación 1, donde el primer metal (I) se elige entre el aluminio, zirconio, itrio, niobio, hafnio, silicio, magnesio, cerio o formas mixtas de los metales mencionados.
3. El cuerpo de cerámica conforme a la reivindicación 2, donde el primer metal (I) es zirconio o aluminio o una mezcla de zirconio y aluminio.
4. El cuerpo de cerámica conforme a una de las reivindicaciones anteriores, donde el otro metal (II) es biocompatible.
5. El cuerpo de cerámica conforme a la reivindicación 4, donde el metal (II) biocompatible es el titanio.
6. El cuerpo de cerámica conforme a la reivindicación 3 y 5, donde la región marginal de óxido mixto está formada por titanio-zirconio-óxido mixto, titanio-óxido de aluminio-óxido mixto o bien titanio-óxido de aluminio-óxido de zirconio-óxido mixto, y la superficie metálica es de titanio puro.
7. El cuerpo de cerámica conforme a una de las reivindicaciones anteriores, donde una zona marginal del cuerpo de cerámica que comprende la región marginal de óxido mixto y la superficie metálica que allí se encuentra tiene un grosor entre 0,05 y 140 μm .
8. El cuerpo de cerámica conforme a una de las reivindicaciones anteriores, el cual comprende además una o varias capas de otros metales, en particular del metal (II).
9. El cuerpo de cerámica conforme a una de las reivindicaciones anteriores, el cual adicionalmente comprende uno o varios revestimientos biocompatibles y/o bioactivos.
10. Método para la fabricación de un cuerpo de cerámica con una región marginal de óxido mixto con superficie metálica conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que comprende los siguientes pasos que se llevan a cabo en una cámara de reacción termoquímica en un cuerpo de cerámica no acabado con una región marginal, en la secuencia siguiente:
- Evacuación de la cámara de reacción a una presión negativa de 10^{-3} mbar o inferior,
 - Activación de la región marginal del cuerpo de cerámica no acabado a la presión negativa generada en el paso a), y
 - Alteración de la composición química de la región marginal del cuerpo de cerámica no acabado por medio de un tratamiento termoquímico a la presión negativa generada en el paso a) de manera que la región marginal es transformada químicamente en una zona marginal del cuerpo de cerámica acabado, comprendiendo la zona marginal la superficie metálica y la región marginal de óxido mixto bajo ella que empieza por debajo de la superficie metálica, donde la alteración de la composición química se distingue de manera que da lugar no solo a una incorporación de iones del metal (II) a la red cristalina del material de cerámica del cuerpo de cerámica, y donde el tratamiento termoquímico es inducido por la implantación iónica teniendo una dosis de iones de 10¹⁵ a 10¹⁶ iones/cm² y una energía iónica de hasta 2,3 MeV.
11. Método conforme a la reivindicación 10, donde la activación de la superficie en el paso b) tiene lugar mediante un tratamiento con plasma.
12. Método conforme a la reivindicación 10, donde la implantación de iones es una implantación de iones con inmersión en plasma.

ES 2 448 616 T3

13. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores 10 hasta 12, donde el paso c) se realiza a una temperatura de 20 hasta 400°C.
- 5 14. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores 10 hasta 13, donde el método comprende la etapa adicional d) del revestimiento de la superficie del cuerpo de cerámica con uno o varios metales, en particular con el metal (II).
- 10 15. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores 10 hasta 14, donde el método comprende además el paso e) de revestimiento de la superficie del cuerpo de cerámica con un material biocompatible y/o bioactivo.
- 15 16. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores 10 hasta 15, donde la región marginal de óxido mixto con superficie metálica se configura solamente en una zona parcial del cuerpo de cerámica no acabado.
17. Utilización del cuerpo de cerámica conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9 o bien del cuerpo de cerámica fabricado conforme a una de las reivindicaciones 10 hasta 16 como implante.
- 20 18. Utilización del cuerpo de cerámica conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9 o bien del cuerpo de cerámica fabricado conforme a una de las reivindicaciones 10 hasta 16 como coraza protectora para las personas o vehículos de tierra o vehículos de aire o vehículos de agua o bien edificios o vehículos del espacio.

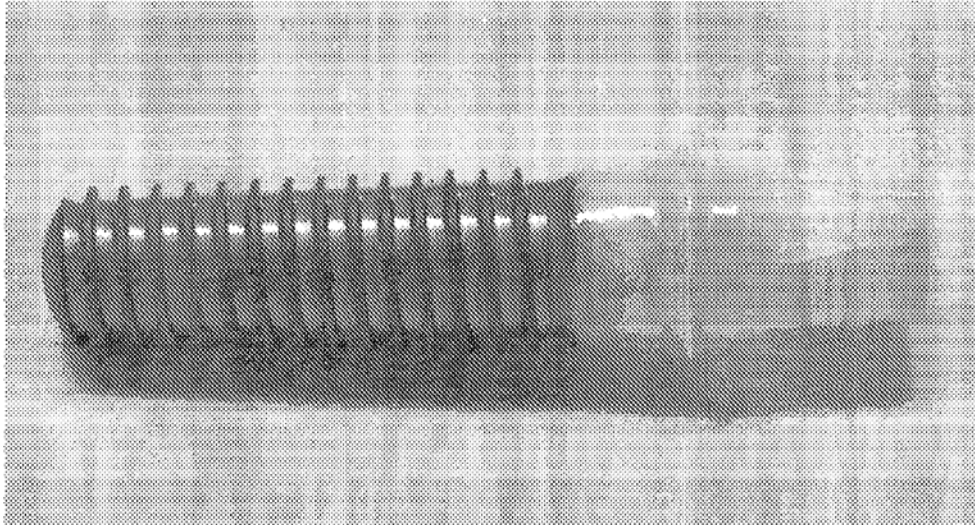


FIG. 1

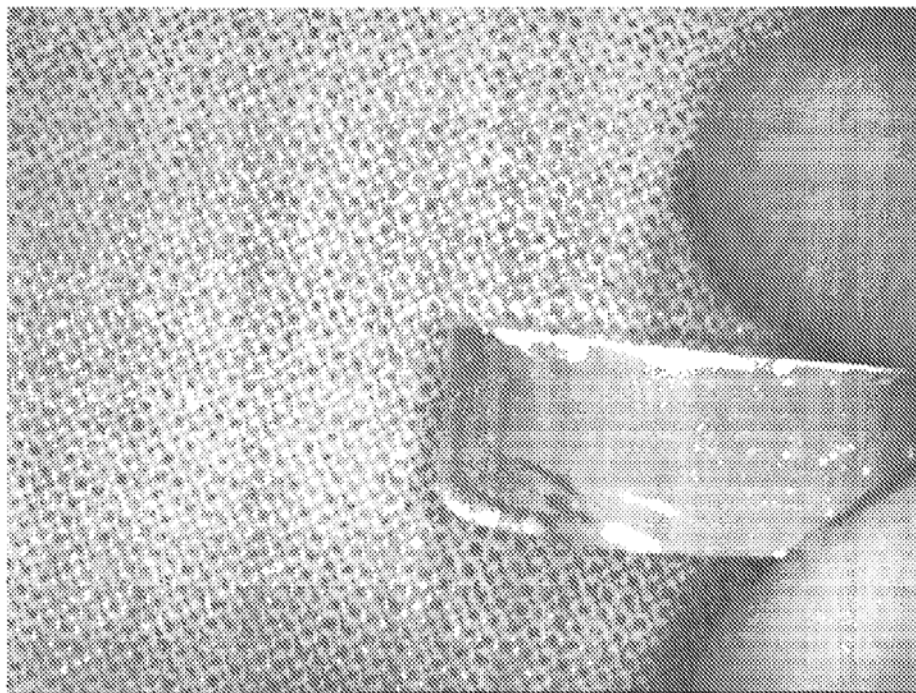


FIG. 2

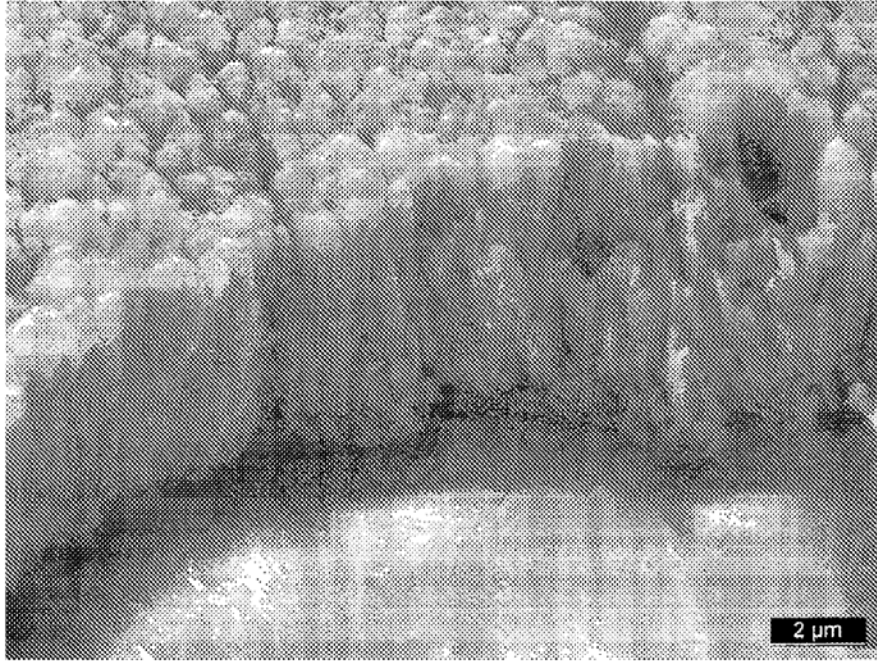


FIG. 3

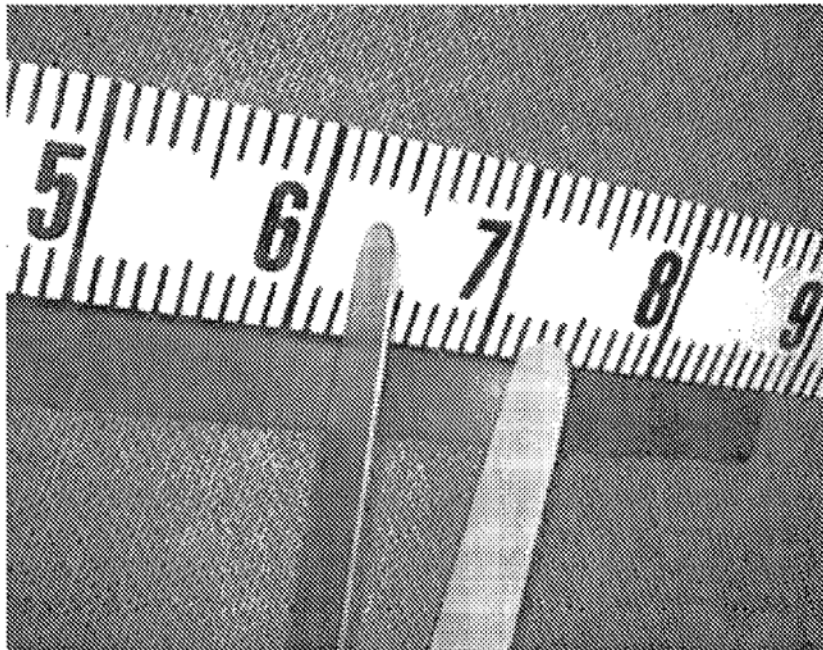


FIG. 4

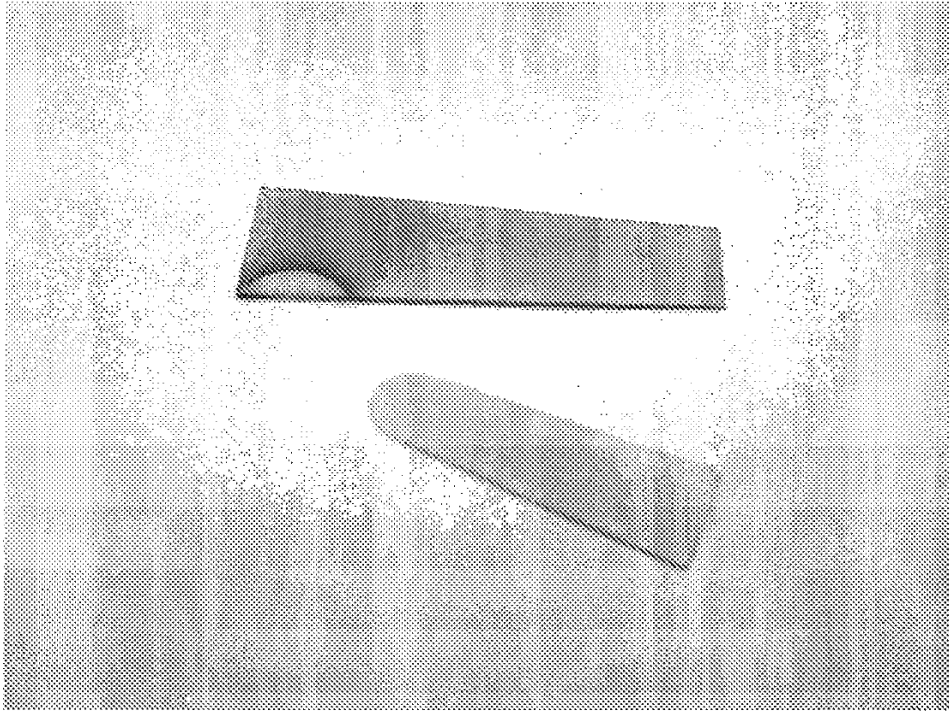


FIG. 5a

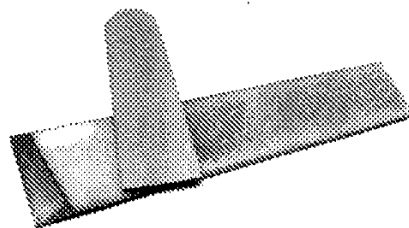


FIG. 5b

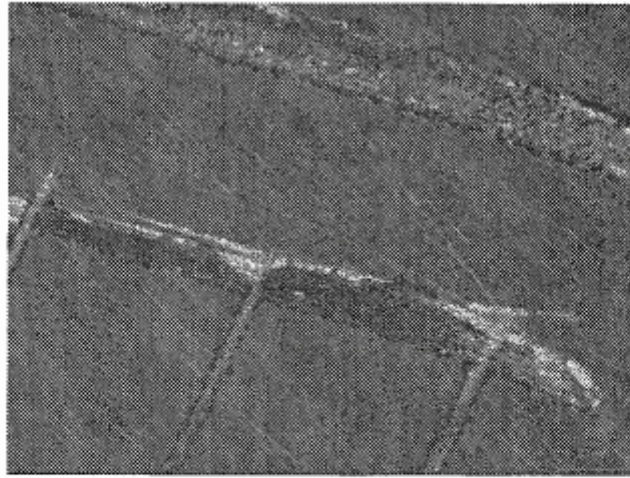


FIG. 6

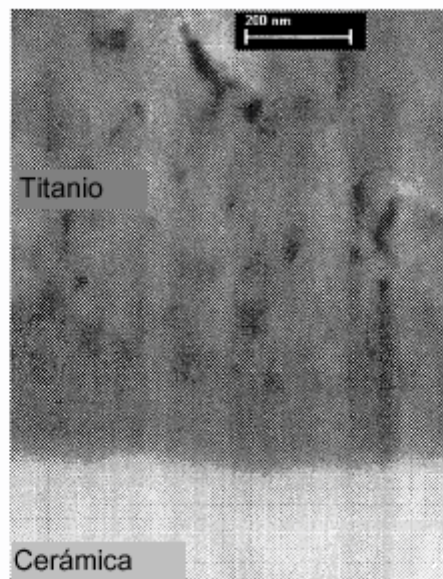


FIG. 7

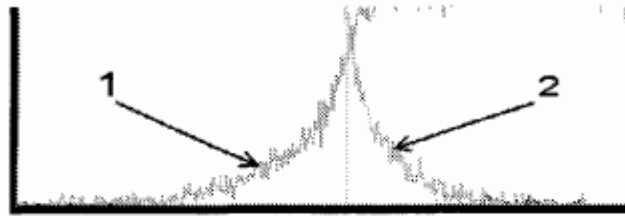


FIG. 8

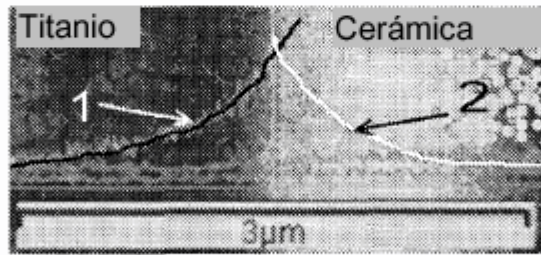


FIG. 9