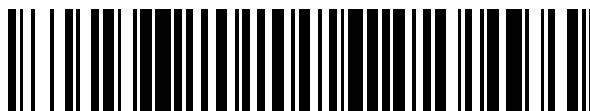


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 265**

51 Int. Cl.:

**A61C 8/00** (2006.01)

**A61F 2/02** (2006.01)

**A61L 27/00** (2006.01)

**B24C 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12808818 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2696801**

54 Título: **Chorroado de implantes metálicos con óxido de titanio**

30 Prioridad:

**22.12.2011 US 201161579414 P**  
**22.12.2011 EP 11195289**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.11.2014**

73 Titular/es:

**DENTSPLY IH AB (100.0%)**  
**Box 14**  
**431 21 Mölndal, SE**

72 Inventor/es:

**HANSSON, STIG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 518 265 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

Chorroado de implantes metálicos con óxido de titanio

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de producción de un implante metálico destinado a implantación en tejido óseo.

10 Antecedentes técnicos

Los implantes dentales son dispositivos médicos utilizados para restablecer la función vinculada con la pérdida de uno o varios dientes.

15 Para implantación de implantes dentales, que son generalmente implantes metálicos, en tejido óseo, se utiliza a menudo actualmente un procedimiento de una sola etapa. En este procedimiento de una sola etapa, una primera parte del implante, tal como un elemento dental fijo, se coloca quirúrgicamente en el tejido óseo, y se fija luego un soporte curativo a la primera parte del implante inmediatamente después de la operación quirúrgica. Se deja luego curar el tejido blando alrededor de la cápsula curativa o la segunda parte del implante. Cuando se utiliza una cápsula  
20 curativa, la cápsula se retira después de varias semanas o meses sin procedimiento quirúrgico alguno, y las partes secundarias del implante, tales como un soporte y una corona provisional, se fijan a la primera parte del implante. El procedimiento de una sola etapa se describe por ejemplo en L Cooper et al: "A multicenter 12-month evaluation of single-tooth implants restored 3 weeks after 1-stage surgery", The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, Vol 16, No 2 (2001).

25 Con anterioridad, se ha utilizado un procedimiento de dos etapas. El procedimiento de dos etapas, que algunos casos es preferible todavía actualmente, implica por regla general en una primera etapa colocar quirúrgicamente una primera parte del implante, tal como un elemento dental fijo, en el tejido óseo, dejando que la misma permanezca sin carga alguna y sumergida durante cierto periodo de curación, a menudo de tres meses o más, a fin de dejar que  
30 tejido óseo crezca sobre la superficie del implante para permitir que el implante llegue a fijarse bien al tejido óseo, dejando que el corte en el tejido óseo que cubre el sitio de implante se cure sobre el implante. En una segunda etapa, el tejido óseo que cubre el implante se abre y las partes secundarias del implante, tales como un soporte dental y/o un diente de sustitución, se fijan a la primera parte del implante, tal como dicho elemento dental fijo, formando la estructura final del implante. Este procedimiento ha sido descrito por ejemplo por Brånemark et al:  
35 "Osseointegrated Implants in the Treatment of the Edentulous Jaw, Experience from a 10-year period", Almquist & Wiksell International, Estocolmo, Suecia. Sin embargo, el hecho de que el implante no deba estar cargado durante el periodo de curación significa que las partes secundarias del implante no pueden fijarse a la primera parte del implante y/o utilizarse durante el periodo de curación. En vista de los inconvenientes asociados con esto, es deseable minimizar el periodo de tiempo necesario para la primera etapa arriba mencionada o incluso realizar el  
40 procedimiento entero de implantación en una sola operación, es decir utilizar el procedimiento de una sola etapa.

Para algunos pacientes, podría considerarse mejor esperar al menos tres meses antes de cargar funcionalmente el implante, tanto para el procedimiento de una como para el de dos etapas. Sin embargo, una alternativa que utiliza el  
45 procedimiento de una sola etapa consiste en colocar el implante en función inmediatamente después de la implantación (carga inmediata) o unas pocas semanas después de la implantación (carga temprana). Estos procedimientos se describen, por ejemplo, por D M Esposito, pp 836-837, en Titanium in Medicine, Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Application, Springer-Verlag (2001).

Por tanto, es esencial que el implante establezca una estabilidad y unión suficientes entre el implante y el tejido óseo  
50 a fin de permitir la carga inmediata o temprana del implante, arriba descrita. Debe indicarse también que una carga inmediata o temprana del implante puede ser beneficiosa para la formación de hueso.

Dos factores importantes para la consecución de una fuerza de anclaje alta del implante en hueso son i) la  
55 composición química del material del implante y ii) el diseño del implante para todas las escalas de longitud. Los mecanismos de oseointegración de los implantes de hueso han sido esclarecidos cada vez más durante los últimos 30 años y hoy en día los implantes de hueso están diseñados particularmente con respecto a composición, forma y propiedades de superficie del material a fin de promover la oseointegración. Por ejemplo, los implantes dentales utilizados comúnmente hoy en día están hechos de titanio o aleaciones de titanio con un diseño de forma roscada y una superficie de contacto con el hueso rugosa.

60 Se cree que una rugosidad superficial incrementada, que proporciona una mayor área de contacto y fijación entre el implante y el tejido óseo, proporciona una mejor retención mecánica y robustez entre el implante y el hueso. Adicionalmente, es sabido que los osteoblastos, es decir las células formadoras de hueso, detectan y reaccionan frente a múltiples características químicas y físicas de la superficie subyacente. Las características topográficas en  
65 escalas de longitud diferentes inducen por ejemplo sitios de nucleación para colágeno y minerales, fijación de células y estimulación biomecánica necesarias para prevenir la resorción y formar finalmente hueso. Por tanto, la

superficie de contacto con el hueso de los implantes óseos se provee a menudo de cierta microrrugosidad, lo que se ha demostrado afecta a la proliferación celular y la diferenciación de los osteoblastos, así como para la producción local de factores de crecimiento por las células alrededor de un implante óseo (Martin J Y et al, Clin Oral Implants Res, Mar 7(1), 27-37, 1996; Kieswetter K, et al., J Biomed Mater Res, Sep., 32(1), 55-63, 1996).

5 Un modelo matemático que describe la relación entre rugosidad superficial y resistencia interfacial a la cizalladura fue presentado en S. Hansson y M. Norton, Journal of Biomechanics 32 (1999) 829-836.

10 Se han propuesto varios métodos para el procesamiento de implantes metálicos a fin de proporcionar rugosidad superficial. Un método utilizado comúnmente es el chorreado con alúmina ( $Al_2O_3$ ). Sin embargo, un inconveniente del chorreado con partículas alúmina es que algunas partículas pueden quedar sobre o incrustadas parcialmente en la superficie del implante después del chorreado. Tales partículas de chorreado contaminantes pueden impedir la oseointegración de un implante de titanio, y pueden llegar también a desprenderse después de la implantación, y causar daño al cuerpo. A fin de evitar la contaminación remanente después de un proceso de chorreado, se han  
15 propuesto diversos métodos de limpieza, que incluyen limpieza con disolventes orgánicos, electropulido, y tratamiento con soluciones alcalinas o ácidas.

20 WO 92/05745 propuso un método alternativo orientado a asegurar, en una sola operación, que la superficie de un implante esté limpia y que la superficie tenga una estructura macroscópica que favorezca una retención satisfactoria del implante en hueso. El método implica chorrear un implante de titanio con partículas de óxido de titanio, preferiblemente dióxido de titanio. Dado que el dióxido de titanio es bien tolerado y es también de hecho un constituyente del implante como tal (las superficies de titanio están cubiertas naturalmente una capa de óxido de titanio), la presión de chorreado no introduce material contaminante extraño alguno en la superficie del implante. Los implantes chorreados conforme al método de WO92/05745 exhibían retención mejorada en hueso 6 meses después  
25 de la implantación, comparados con los implantes no chorreados.

Sin embargo, persiste la necesidad de métodos mejorados de desbaste de la superficie para obtener el anclaje fuerte deseado del implante en hueso, poco después de la implantación. Particularmente, es deseable facilitar o mejorar el resultado de la carga temprana o inmediata como se ha descrito arriba.

30 Sumario de la Invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar técnicas mejoradas de desbaste de la superficie y mejorar  
35 adicionalmente la oseointegración de los implantes destinados a implantación en tejido óseo.

Conforme a la invención, este y otros objetos se consiguen por un método de procesamiento de una superficie de un implante metálico a fin de proporcionar una rugosidad superficial deseable, es decir, un método de desbaste de la superficie de un implante metálico, que comprende someter el implante metálico a chorreado con partículas de uno o más óxidos de titanio, que incluyen al menos un óxido de titanio no estequiométrico, teniendo dichas partículas una  
40 morfología compacta y un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 1 a 300  $\mu m$ . Una porción principal en peso del óxido de titanio de las partículas es óxido de titanio no estequiométrico. El método de chorreado ha dado como resultado una fuerza de retención inesperadamente alta del implante después de sólo 4-11 semanas de implantación en hueso, tal como se mide por tests del par de extracción.

45 Por "óxido de titanio no estequiométrico" se entiende un óxido de titanio en el cual la ratio Ti:O no es 1:2. Conforme a ello, "óxido de titanio estequiométrico" significa dióxido de titanio,  $TiO_2$ .

En algunas realizaciones, las partículas están constituidas esencialmente por uno o más óxidos de titanio.

50 En algunas realizaciones, las partículas comprenden al menos dos óxidos de titanio.

Las partículas comprenden más óxido de titanio no estequiométrico que óxido de titanio estequiométrico. Una porción principal del o de los óxidos de titanio de las partículas está constituida por uno o más óxidos de titanio no estequiométricos. Por "porción principal" se entiende más de 50%. Por tanto, en algunas realizaciones de la  
55 invención, las partículas pueden comprender al menos 50% en peso de óxido de titanio no estequiométrico, basado en el contenido total de óxido de titanio en las partículas. En algunas realizaciones, las partículas pueden comprender al menos 60%, al menos 70% o al menos 80% en peso del óxido de titanio no estequiométrico, basado en el contenido total de óxido de titanio en las partículas. Adicionalmente, en algunas realizaciones de la invención las partículas tienen una ratio en peso de óxido de titanio no estequiométrico a óxido de titanio estequiométrico  
60 comprendida en el intervalo de 51:49 a 99:1, tal como desde 60:40 a 95:5, por ejemplo desde 70:30 a 90:10.

En algunas realizaciones, el al menos un óxido de titanio no estequiométrico puede seleccionarse de entre  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_4$ ,  $Ti_6O_{11}$ ,  $Ti_7O_{13}$  y  $Ti_9O_{17}$ . En algunas realizaciones, el al menos un óxido de titanio no estequiométrico puede seleccionarse de entre  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_4$ ,  $Ti_6O_{11}$ ,  $Ti_7O_{13}$ ,  $Ti_8O_{15}$ , y  $Ti_9O_{17}$ .

65

En algunas realizaciones, las partículas pueden tener una dureza Vickers en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1200 kgf/mm<sup>2</sup>, o de 980 a aproximadamente 1100 kgf/mm<sup>2</sup>.

5 En algunas realizaciones, las partículas tienen un tamaño comprendido en el intervalo de 5 a 200 µm. Por ejemplo, al menos 90% en peso de las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 6,8 (o aproximadamente 7) a 125 µm, y preferiblemente de 6,8 (o aproximadamente 7) a 90 µm. En algunas realizaciones preferidas, al menos 95% de las partículas tienen un tamaño comprendido en el intervalo de 6,8 (o aproximadamente 7) a 125 µm, y preferiblemente de 6,8 (o aproximadamente 7) a 90 µm. En otras realizaciones, al menos 90% en peso de las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 90 a 180 µm.

10 Las partículas utilizadas en un método conforme a las realizaciones de la invención, pueden tener una morfología irregular. Sin embargo, una mayoría de las partículas son típicamente no alargadas.

15 En realizaciones de la invención, el implante puede comprender titanio o una aleación del mismo. Dado que el titanio expuesto al aire tiene una capa de óxido químicamente resistente, la operación de chorreado no introducirá ningún material extraño contaminante en el implante. El implante es típicamente un implante óseo (es decir, un implante destinado a implantación en tejido óseo), por ejemplo un implante dental.

20 El método incluye típicamente los pasos de proporcionar un implante metálico que tiene cierta superficie; y someter a chorreado al menos parte de la superficie del implante metálico con las partículas arriba descritas,

Debe indicarse que la invención se refiere a todas las posibles combinaciones de características citadas en las reivindicaciones.

#### 25 Breve Descripción de los Dibujos

Fig. 1 es una imagen por microscopía electrónica de barrido (SEM) de una superficie de implante de titanio procesada conforme a realizaciones de la invención.

30 Fig. dos es una imagen por microscopía electrónica de barrido (SEM) de otra superficie de implante de titanio procesada conforme a realizaciones de la invención.

35 Fig. 3a-c son imágenes SEM, con diferentes aumentos, que muestran partículas de chorreado gruesas utilizadas en realizaciones de la invención.

Fig. 4a-c son imágenes SEM, con diferentes aumentos, que muestran partículas de chorreado finas utilizadas en realizaciones de la invención.

40 Fig. 5a-b muestran espectros de difracción de rayos X para partículas de chorreado finas y gruesas, respectivamente, utilizadas en realizaciones de la invención.

Fig. 6 es una imagen de partículas de chorreado pulidas que han sido sometidas a medida de la dureza.

45 Fig. 7a-c son fotografías que muestran un polvo de chorreado de partículas de color oscuro tal como se utilizan en realizaciones de la invención y un polvo blanco de partículas de dióxido de titanio, respectivamente.

#### Descripción Detallada de la Invención

50 Siguiendo la idea de que el óxido de titanio era adecuado como material de chorreado y puede proporcionar superficies aceptables, se ha realizado un trabajo extenso orientado a la realización de esta invención, y al desarrollo de un proceso de chorreado que proporciona resultados adicionalmente mejorados. Sorprendentemente, se encontró que el chorreado de un implante metálico, en particular un implante de titanio, con un polvo de chorreado constituido por partículas de óxido de titanio que tienen propiedades específicas produce un resultado sumamente deseable, como se evidencia por tests del par de extracción de elementos fijos implantados.

60 Como se utiliza en esta memoria, el término "implante" incluye dentro de su alcance cualquier dispositivo del cual al menos una parte está destinada a ser implantada en el cuerpo de un animal vertebrado, en particular un mamífero, tal como un humano. Los implantes pueden utilizarse para reemplazar anatomía y/o restaurar cualquier función del cuerpo.

"Implante óseo" se refiere a un implante destinado a implantación, al menos parcialmente, en tejido óseo.

65 Generalmente, un implante está compuesto de una o varias partes de implante. Por ejemplo, un implante dental comprende usualmente un elemento fijo dental acoplado a partes de implante secundarias, tales como un soporte

y/o un diente de sustitución. Sin embargo, puede hacerse referencia como implante a cualquier dispositivo solo, tal como un elemento fijo dental, destinado a implantación incluso si otras partes deben estar conectadas al mismo.

5 El implante tratado por el método de la invención es un implante óseo y puede ser un implante dental, tal como un elemento fijo, un soporte, o combinaciones de los mismos, tal como un implante de una sola pieza. El implante puede ser también un implante ortopédico, tal como un componente de articulación de cadera destinado a implantación en el cuello del fémur de un paciente.

10 El implante a tratar por el método de la invención puede estar constituido por cualquier metal adecuado, v.g. titanio o una aleación del mismo, circonio o una aleación del mismo, hafnio o una aleación del mismo, niobio o una aleación del mismo, tántalo o una aleación del mismo, una aleación cromo-vanadio o cualquier combinación de estos materiales. Puede indicarse que en contacto con oxígeno (v.g. aire) titanio, circonio, hafnio, tántalo, niobio y sus aleaciones se cubren instantáneamente con una capa fina de óxido, a la que se hace referencia como capa de óxido nativa. La capa de óxido nativa presente en la superficie de los cuerpos de titanio está constituida principalmente por dióxido de titanio(IV) ( $TiO_2$ ) con cantidades menores de  $Ti_2O_3$ ,  $TiO$  y  $Ti_3O_4$ .

15 Alternativamente, el implante puede comprender un cuerpo o núcleo no metálico provisto de una capa metálica, v.g. una capa de titanio aplicada, por ejemplo una capa superficial metálica aplicada que cubre un cuerpo no metálico o un cuerpo constituido parcialmente por un material no metálico. Ejemplos de materiales no metálicos comprenden un material cerámico, un material plástico, y un material compuesto.

El método de la invención implica chorrear la superficie de un implante médico, por ejemplo un implante dental, con un polvo de chorreado que comprende partículas de óxido de titanio.

25 Las Figuras 1 y dos son imágenes SEM que muestran superficies procesadas conforme a realizaciones de la invención. La superficie de la Figura 1 es una superficie de titanio que ha sido sometida a chorreado con partículas relativamente finas de óxido de titanio (teniendo al menos 90% de las partículas un tamaño comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 7 a 90  $\mu m$ ). La Figura dos muestra una superficie de titanio que ha sido sometida a chorreado con partículas relativamente gruesas de óxido de titanio (teniendo al menos 90% de las partículas un tamaño comprendido en el intervalo de 90 a 180  $\mu m$ ).

30 Las partículas utilizadas para el chorreado conforme al presente método tienen generalmente un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 300  $\mu m$ , más a menudo de 5 a 200  $\mu m$ . Por ejemplo, al menos 90% en peso de las partículas pueden tener un tamaño de partícula en el intervalo de 90 a 180  $\mu m$ . En una realización, preferiblemente al menos 95%, y más preferiblemente al menos 99% en peso de las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 106 a 180  $\mu m$ .

35 En otras realizaciones, al menos 90% en peso de las partículas pueden tener un tamaño en el intervalo de aproximadamente 5 a 125  $\mu m$ , o aproximadamente 7 a 125  $\mu m$ . Preferiblemente, en una realización, al menos 50% en peso de las partículas pueden tener un tamaño en el intervalo de 45 a 90  $\mu m$ .

40 Se ha encontrado que estos tamaños son ventajosos, en particular en combinación con la morfología y composición química y/o características de dureza descritas más adelante, en el sentido de que las mismas pueden producir una rugosidad superficial altamente deseable en la superficie de un cuerpo metálico destinado a implantación en tejido óseo, por ejemplo un implante de titanio destinado a implantación en el maxilar. Las partículas de chorreado más pequeñas pueden ser también particularmente útiles para chorreado de un elemento fijo roscado.

45 Las partículas de chorreado más pequeñas producen típicamente irregularidades de la superficie menores que las partículas de mayor tamaño, y el tamaño de las irregularidades es normalmente menor que el tamaño de las partículas.

50 El chorreado completo de una superficie de titanio utilizando partículas de chorreado que tienen un tamaño de 5-200  $\mu m$  puede dar como resultado un tamaño de las irregularidades en la superficie comprendido en el intervalo de 1 a 50  $\mu m$ . Por "chorreado completo" se entiende que no existe ningún área sin afectar, de tal modo que el área total de una superficie o porción de superficie chorreada ha sido impactada por las partículas de chorreado. Éste es el caso para las superficies chorreadas que se muestran en las Figuras 1 y 2. Como puede verse, las irregularidades de la superficie tienen tamaños en el intervalo de aproximadamente uno o unos pocos micrómetros y al menos hasta aproximadamente 50  $\mu m$ . La variación en las irregularidades de la superficie puede ser debida, en parte, a una distribución de tamaños de las partículas de chorreado, pero también en parte al hecho de que el área de impacto de una segunda partícula de chorreado puede solaparse parcialmente con la producida por una primera partícula, de tal modo que se producen irregularidades de formas y tamaños diferentes.

65 Adicionalmente, se ha encontrado que la morfología de las partículas afecta también a la forma y el tamaño de la rugosidad superficial resultante de la operación de chorreado. Las partículas utilizadas en la presente invención tienen típicamente una forma irregular, que puede diferir algo entre partículas individuales, pero que es sin embargo generalmente particular o compacta más bien que alargada, al menos para una mayoría de las partículas.

Las Figuras 3a-c y 4a-c muestran imágenes SEM de polvos de chorreado que pueden utilizarse en realizaciones de la presente invención. Las Figuras 3a-c muestran, con diferentes aumentos, partículas de chorreado, de las cuales al menos 90% en peso tienen un tamaño en el intervalo de 90 a 180  $\mu\text{m}$  (a las que se hace referencia también como "partículas de chorreado gruesas" o "polvo de chorreado grueso" en el contexto de la presente invención). La barra de escala representa 500  $\mu\text{m}$  (Fig. 3a), 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 3b) o 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 3c). Las Figuras 4a-c muestran, con diferentes aumentos, partículas de chorreado, de las cuales al menos 90% en peso tienen un tamaño en el intervalo de aproximadamente 7 a 90  $\mu\text{m}$  (a las que se hace referencia también como "partículas de chorreado finas" o "polvo de chorreado fino" en el contexto de la presente invención). La barra de escala representa 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 4a), 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 4b) o 50  $\mu\text{m}$  (Fig. 4c).

Como puede verse en estas figuras, la mayoría de las partículas tienen una forma irregular, incluso angular o en forma de escamas, que es sin embargo generalmente compacta, más bien que alargada. De hecho, se encontró que las partículas alargadas (en forma de varilla o forma de aguja) no producían una rugosidad superficial satisfactoria.

Las partículas utilizadas en la invención son generalmente muy puras, y pueden estar constituidas esencialmente por óxido de titanio, comprendiendo únicamente cantidades muy pequeñas (v.g., 1,5% en peso o menos) de otros materiales, tales como otros óxidos metálicos. En este contexto, "esencialmente" significa que las partículas pueden contener hasta 3% en peso de material distinto de óxido de titanio.

Como se utiliza en esta memoria, la expresión "óxido de titanio" debe entenderse que abarca uno o más óxidos de titanio, en particular formas cristalinas, incluyendo por ejemplo  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ , y/o  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ . Otra forma cristalina de óxido de titanio  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ . Donde se trata particularmente de Ti, se hace referencia al mismo en esta memoria como "monóxido de titanio". Por tanto, "uno o más óxidos de titanio" significa al menos un óxido de titanio, que puede ser una cualquiera de las formas de óxido de titanio conocidas.

El dióxido de titanio, es decir óxido de titanio(IV), es el óxido de titanio más estable, y se hace referencia al mismo como un óxido estequiométrico. Por tanto, un óxido de titanio no estequiométrico significa un óxido de titanio en el cual la ratio Ti:O no es 1:2. Óxidos de titanio no estequiométricos incluyen  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ , las fases  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  de tipo Magneli, siendo n de 4 a 9, tales como  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ , y  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ , así como  $\text{TiO}_x$ ,  $0,70 \leq x \leq 1,30$ . (N.L. Greenwood y A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, 1984, ISBN 0-08-022056-8).

En realizaciones de la invención, las partículas de chorreado comprenden al menos un óxido de titanio no estequiométrico. Por ejemplo, las partículas pueden comprender uno o más de  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ , y/o  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ , y/o  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ . Sin embargo, las partículas comprenden adicionalmente también óxido de titanio estequiométrico, es decir  $\text{TiO}_2$ , en cierta proporción. Formas cristalinas de óxido de titanio presentes en las partículas utilizadas en realizaciones de la invención pueden incluir por tanto  $\text{TiO}_2$  (típicamente rutilo y/o anatasa),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ , y/o  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ , y/o  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ .

En realizaciones de la invención, las partículas pueden comprender más óxido de titanio no estequiométrico que óxido de titanio estequiométrico. Por ejemplo, una porción principal del o de los óxidos de titanio de las partículas pueden ser óxido(s) de titanio no estequiométrico(s). Por "porción principal" se entiende más del 50%. Por tanto, en algunas realizaciones de la invención, las partículas pueden comprender más de 50% en peso de óxido de titanio no estequiométrico, basado en el contenido total de óxido de titanio en las partículas. En algunas realizaciones, las partículas pueden comprender al menos 60%, al menos 70% o al menos 80% en peso de óxido de titanio no estequiométrico, basado en el contenido total de óxido de titanio en las partículas. Típicamente, sin embargo, puede haber también un pequeño contenido de óxido de titanio estequiométrico (dióxido de titanio en la forma de rutilo y/o anatasa) por ejemplo al menos 1% en peso, al menos 5% en peso o al menos 10% en peso. Típicamente, el contenido de óxido de titanio estequiométrico es menor que 50% en peso, v.g. 40% en peso o menos, tal como 30% en peso o menos. En algunas realizaciones, el contenido de óxido de titanio estequiométrico, en la reacción con el contenido total de óxido de titanio, puede ser aproximadamente 20% en peso.

En realizaciones de la invención, las partículas pueden tener un contenido en peso de titanio no estequiométrico, en relación con el contenido total de óxido de titanio, en el intervalo de 50 a 99% en peso, por ejemplo desde 50 a 95% en peso, por ejemplo desde 50 a 90% en peso, tal como desde 60 a 90% en peso o desde 70 a 90% en peso. En algunas realizaciones, la ratio en peso de óxido de titanio no estequiométrico a óxido de titanio estequiométrico puede ser aproximadamente 80:20.

El contenido en peso de óxido estequiométrico y no estequiométrico, respectivamente, puede estimarse basándose en un espectro de difracción de rayos X (XRD).

Los espectros de difracción de rayos X que muestran la composición de un polvo fino de chorreado y un polvo grueso de chorreado se representan, respectivamente, en la Figura 5a y la Figura 5b.

Adicionalmente, como puede verse en Fig. 3a-c y Fig. 4a-c, y quizás aún más claramente en la Figura 7a, las partículas utilizadas en la presente invención tienen un color oscuro (gris o negro). Este color oscuro puede

explicarse por una red cristalina alterada, que puede indicar por tanto posiblemente la presencia de uno o más óxidos no estequiométricos que interrumpen v.g. una red cristalina de  $\text{TiO}_2$ . Las partículas son típicamente densas, es decir no porosas. Para comparación, Fig. 7b muestra un polvo de dióxido de titanio, que es blanco. Fig. 7c muestra un polvo de chorreado de óxido de titanio oscuro, al menos parcialmente no estequiométrico, como se utiliza en la invención junto a un polvo de dióxido de titanio estequiométrico blanco.

En algunas realizaciones de la invención, las partículas utilizadas pueden tener una dureza que es mayor que la dureza del  $\text{TiO}_2$  rutilo puro (se indicará que rutilo es más duro que anatasa). Preferiblemente, las partículas pueden tener una dureza Vickers ( $\text{VH}_{100}$ ) de al menos aproximadamente 1000, o de al menos 980. Por ejemplo, las partículas pueden tener una dureza Vickers en el intervalo de 900 o con preferencia desde aproximadamente 1000 y hasta 2500, hasta 2000, hasta 1500 o hasta 1200.

En una realización ilustrativa, las partículas tenían una dureza Vickers en el intervalo de 980 a aproximadamente 1100 (véase el ejemplo 1 más adelante). La Tabla 1 presenta la dureza de diversos materiales de chorreado: partículas conforme a una realización ilustrativa de la invención,  $\text{TiO}_2$  y corindón.

Tabla 1

Material	Dureza Vickers ( $\text{VHN}_{100}$ , $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )
Partículas conforme a una realización ilustrativa de la invención	aproximadamente 980-1100
Rutilo ( $\text{TiO}_2$ )	894-974
Corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	>2600

Se cree que la dureza de las partículas de chorreado puede contribuir al resultado ventajoso del chorreado. Se cree también que la dureza es debida al menos en parte a la composición química.

Las partículas utilizadas en la invención pueden ser las denominadas partículas fundidas y trituradas, lo que significa que las mismas se producen por fusión para formar una gran masa de óxido de titanio seguida por trituración de la gran masa para formar las partículas finales. Tales métodos son conocidos generalmente, y se utilizan típicamente para producción de polvo de óxido de titanio para recubrimientos de pulverización térmica para aplicaciones tales como aislamiento térmico y resistencia a la corrosión. Sorprendentemente, el autor de la presente invención encontró que las partículas producidas por este método producen resultados excelentes cuando se utilizan para chorreado de implantes metálicos.

Por ejemplo, las partículas utilizadas en la presente invención pueden producirse a partir de óxido de titanio bruto que se purifica por conversión en tetracloruro de titanio. En un proceso de este tipo, el material de partida se reduce con carbono, se oxida con cloro para dar tetracloruro de titanio (cloración carbotérmica). El tetracloruro de titanio, que es un líquido denso e incoloro, se destila y se reoxida en una llama de oxígeno puro o plasma a una temperatura de 1500-2000 K para proporcionar óxido de titanio puro. El producto se funde subsiguientemente y se tritura para proporcionar el tamaño de partícula deseable.

Un método de chorreado conforme a la invención implica proporcionar un cuerpo metálico propuesto como implante, y someter a chorreado al menos parte de una superficie del cuerpo metálico. La superficie del cuerpo metálico puede comprender típicamente una capa delgada de óxido metálico nativo, tal como óxido de titanio nativo en el caso de un cuerpo de titanio.

El proceso de chorreado puede realizarse utilizando equipo convencional. El implante a chorrear puede mantenerse en rotación durante la operación de chorreado, de tal modo que más de un lado del implante se someta al tratamiento de chorreado. La operación de chorreado puede realizarse en parte de la superficie del implante o en la totalidad de la superficie del implante.

El implante puede someterse a cualquier clase de pretratamiento a fin de crear una superficie sustrato deseada para modificación ulterior conforme al método de inventiva. Por ejemplo, el implante puede pretratarse por un tratamiento mecánico, químico o térmico, o cualquier combinación de los mismos, a fin de obtener las características iniciales de superficie deseadas. Un tratamiento químico puede comprender por ejemplo un proceso de limpieza o desengrasado.

Después del tratamiento de chorreado de la invención, el implante puede someterse opcionalmente a tratamiento ulterior de la superficie a fin de proporcionar modificación adicional de la superficie, v.g. proporcionar una rugosidad más fina de la superficie, por ejemplo, por ataque químico con ácido.

#### Ejemplos

**Ejemplo 1. Caracterización de las partículas de chorreado**

*(a) Difracción de rayos X (XRD)*

5 Polvos de chorreado gruesos y finos, repetidamente, como se ha descrito arriba, se sometieron a análisis XRD. XRD es una técnica rápida y no destructiva para analizar la composición química y la estructura cristalográfica de los materiales.

10 Los espectros XRD se presentan en las Figuras 5a y 5b, respectivamente. Se incluyen los picos de referencia para rutilo y anatasa (ambos TiO<sub>2</sub>). A partir de los espectros pueden llegarse a la conclusión de que las partículas contienen óxidos de titanio no estequiométricos de composición diferente. Adicionalmente, a juzgar por el número de picos que no representan rutilo o anatasa (es decir, TiO<sub>2</sub>) comparado con el número de picos que representan de hecho rutilo o anatasa, puede llegarse a la conclusión de que una porción considerable, e incluso la mayoría, del óxido de titanio de las partículas de chorreado está formada por óxidos de titanio no estequiométricos.

15 *(b) Determinación de la dureza*

Se produjeron tres muestras por mezclas de las partículas de óxido de titanio con una resina de polímero que estaba endurecida. Las muestras se trituraron y se pulieron para proporcionar una superficie de medida plana (véase la Figura 6).

20 La dureza se midió con un analizador de micro-dureza Matsuzama MTX50. El método de dureza Vickers utiliza un indentador de diamante piramidal que se aplica sobre la superficie de una muestra con una carga específica. El ángulo facial del indentador es 136°. La dureza se refiere al tamaño de la indentación resultante y se calcula conforme a las ecuaciones siguientes:

$$A = \frac{d^2}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \approx \frac{d^2}{1,854}$$

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{1,854 F}{d^2}$$

30

donde

35 A es el área de la superficie de la indentación (mm<sup>2</sup>);

d es la longitud diagonal de la indentación (mm);

40 θ es el ángulo plano facial del indentador piramidal de diamante (°), es decir 136°;

F es la carga de text (kgf, kilogramos-fuerza, a la que se hace referencia también como kp, kilopondios); y

HV significa dureza Vickers.

45 La carga del analizador de dureza se ajustó a 100 g. Las medidas se realizaron sobre 7 partículas separadas (una indentación en cada partícula). Cada indentación se midió dos veces. La Figura 6 muestra una imagen de las partículas pulidas después de la indentación.

50 La dureza media era aproximadamente 1040, con una desviación estándar de 45, véase la Tabla dos a continuación.

Tabla 2

Partícula Núm.	Dureza Vickers (HV <sub>100</sub> , kgf/mm <sup>2</sup> )
1	1097,2
	1080,5
2	1056,2
	1048,3
3	995,2



Partícula Núm.	Dureza Vickers ( $HV_{100}$ , $kgf/mm^2$ )
	1002,5
4	988,0
	980,8
5	1010,0
	980,8
6	1056,2
	1097,2
7	1097,2
	1048,3
Media	1038
Desv. Std.	45

**Ejemplo 2. Operación de chorreado**

5 Se limpiaron y se desengrasaron concienzudamente elementos fijos de titanio conforme a métodos convencionales. Los elementos fijos se sometieron a chorreado con partículas de chorreado finas o gruesas como se definen en esta memoria. Se utilizó aire como medio portador. Cada elemento fijo se mantuvo en rotación para exponer todos sus lados.

10 **Ejemplo 3. Caracterización de una superficie de implante chorreada**

(a) SEM

15 Las superficies chorreadas (elementos fijos de titanio) se examinaron utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes se presentan en las Figuras 1 y 2. La barra de escala representa 50  $\mu m$ .

20 Se realizó también una evaluación topográfica sobre las superficies chorreadas con partículas finas y las chorreadas con partículas gruesas, respectivamente, utilizando SEM. Los datos topográficos de las superficies resultantes se presentan en la Tabla 3. "Fina" se refiere a partículas de chorreado de las cuales 90% tienen un tamaño en el intervalo de aproximadamente 7 a 90  $\mu m$ . "Gruesa" se refiere a partículas de chorreado de las cuales 90% tienen un tamaño en el intervalo de 90 a 180  $\mu m$ .

Tabla 3

Tipo de partículas de chorreado utilizadas	$S_a$ ( $\mu m$ )	$S_{sk}$	$S_{dr}$ (%)	$S_{dq}$	$S_{ds}$ ( $\mu m^{-2}$ )
Finas	0,88±0,18	-	38,10±21,68	-	0,081±0,02
Finas	0,91±0,13	0,39(2,20)	39,14±9,77	1,97±0,68	0,16±<0,01
Gruesas	1,54±0,17	0,21±0,87	80,23±26,50	3,51±1,18	0,15±0,01

25

**Ejemplo 4. Efecto de los implantes chorreados**

30 Se utilizaron implantes de forma roscada (elementos fijos) de titanio comercialmente puro (c.p.). 24 implantes estaban solamente mecanizados ("implantes mecanizados") y 24 implantes estaban mecanizados y chorreados subsiguientemente utilizando partículas de chorreado gruesas como se ha descrito arriba ("implantes chorreados"). Se implantaron dos implantes mecanizados y dos chorreados en cada metáfisis tibial proximal de conejos blancos de Nueva Zelanda (NZW). Se utilizaron un total de 12 conejos. La fuerza de retención se evaluó utilizando ensayos de tests del par de extracción en dos implantes de cada grupo (mecanizados y chorreados) después de 2, 4, 7, 9, y 11 semanas, respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

35

Tabla 4

Semanas después de la implantación	Par de extracción (Ncm), implantes mecanizados (Media de dos implantes)	Par de extracción (Ncm), implantes chorreados (Media de dos implantes)
2	8	8,5

<i>Semanas después de la implantación</i>	<i>Par de extracción (Ncm), implantes mecanizados (Media de dos implantes)</i>	<i>Par de extracción (Ncm), implantes chorreados (Media de dos implantes)</i>
4	19,5	55,4
7	15,5	58
9	25	79,5
11	22	88

Estos resultados pueden compararse con estudios publicados previamente de investigación de la fuerza de retención por tests de tests del par de extracción, utilizando el mismo tipo de implantes roscados y evaluación quirúrgica. En un estudio [A. Wennerberg, T. Albrektsson, C. Johansson y B. Andersson, Biomaterials 17 (1996) 15-22] se encontró que los implantes de titanio c.p. chorreados con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tamaño 25 µm o partículas de TiO<sub>2</sub> de tamaño 25 µm, respectivamente, daban como resultado valores del par de extracción de sólo aproximadamente 25 Ncm después de 12 horas de implantación en la tibia del conejo. En otro estudio [A. Wennerberg, T. Albrektsson, y B. Andersson, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 6 (1995) 302-309] utilizando métodos idénticos, implantes de titanio c.p. chorreados con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tamaño 25 µm o partículas de TiO<sub>2</sub> de tamaño 25 µm, respectivamente, daban ambos como resultados valores medios del par de extracción de aproximadamente 42-45 Ncm después de 12 semanas de implantación en la tibia del conejo (el valor máximo para implantes chorreados con TiO<sub>2</sub> era 66 Ncm). Además, se evaluó también una superficie chorreada con partículas de tamaño 250 µm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se demostró que no se registraba mejora alguna sobre la superficie chorreada con partículas de tamaño 25 µm (Wennerberg et al. 1995).

En otro estudio adicional comparable [A. Wennerberg, T. Albrektsson, y J. Lausmaa, Journal of Biomedical Materials Research, 30 (1996) 251-260] utilizando métodos idénticos, implantes chorreados con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 25 µm exhibían un valor del par de extracción de aproximadamente 40-45 Ncm (valor medio) después de 12 semanas de implantación en tibias de conejo NZW.

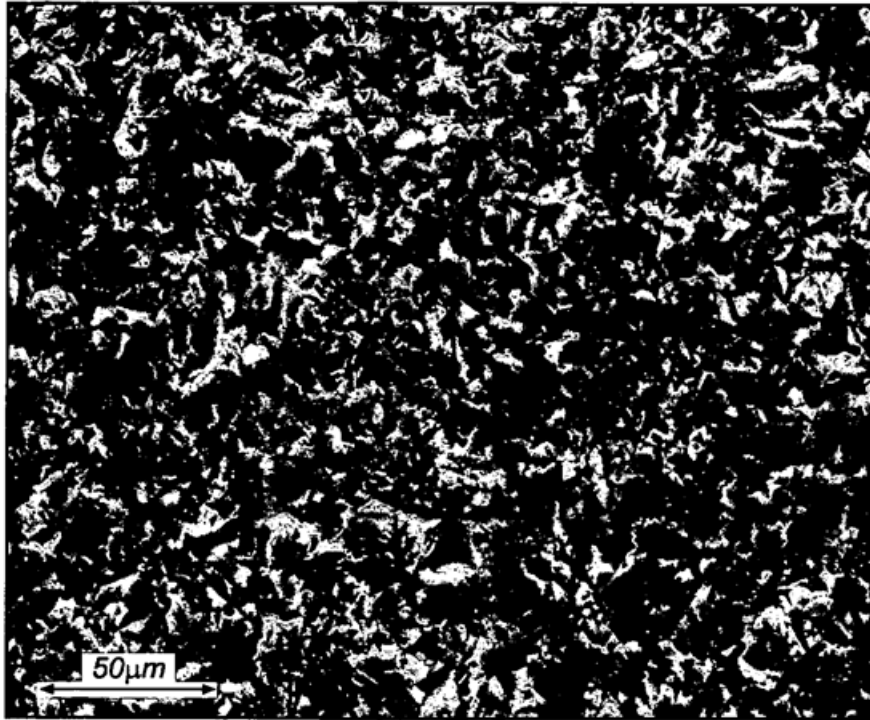
Así pues, considerando los resultados obtenidos previamente por chorreado con TiO<sub>2</sub> sustancialmente puro, el método presente que utiliza partículas de chorreado que comprenden al menos un óxido de titanio no estequiométrico y que tienen la distribución de tamaños arriba descrita, proporciona resultados inesperadamente favorables en términos de valores del par de extracción después de sólo 4-11 semanas de implantación.

La persona experta en la técnica comprenderá que la presente invención no se limita en modo alguno a las realizaciones preferidas arriba descritas. Por el contrario, son posibles muchas modificaciones y variaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

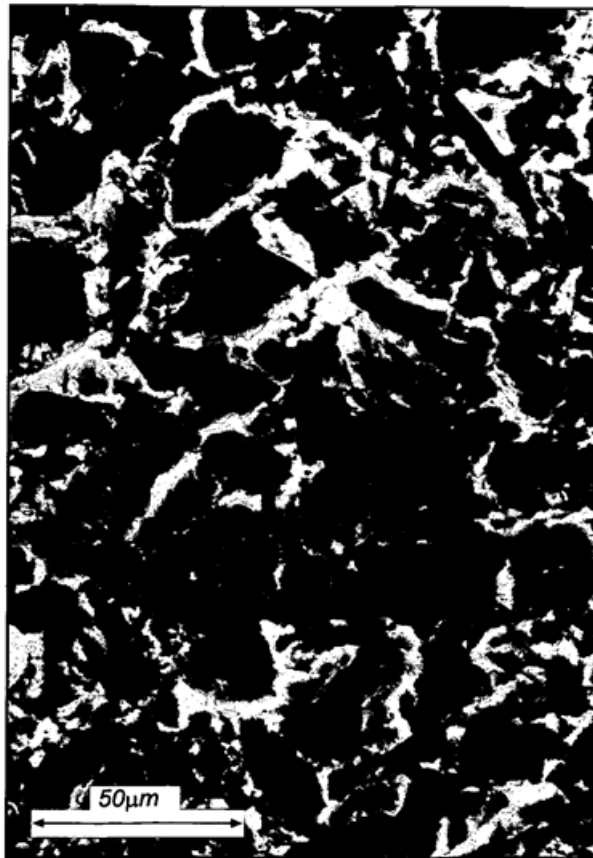
Adicionalmente, variaciones de las realizaciones descritas pueden ser entendidas y efectuadas por la persona experta en la práctica de la invención reivindicada a partir de un estudio de los dibujos, de la descripción, y de las reivindicaciones adjuntas. En las reivindicaciones, el término "que comprende" no excluye otros elementos o pasos, y el artículo indefinido "un" o "una" no excluye una pluralidad. El mero hecho de que ciertas medidas se indican en reivindicaciones dependientes mutuamente diferentes no indica de que no pueda utilizarse de modo ventajoso una combinación de estas medidas.

**REIVINDICACIONES**

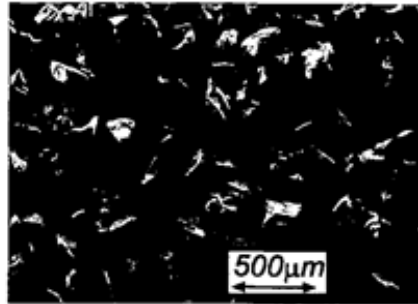
- 5 1. Un método de procesamiento de una superficie de un implante metálico para proporcionar una rugosidad superficial deseable, que comprende someter el implante metálico a chorreado con partículas de uno o más óxidos de titanio, que incluyen al menos un óxido de titanio no estequiométrico, teniendo dichas partículas una morfología compacta y un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 300  $\mu\text{m}$ , **caracterizado por que** una porción principal en peso del óxido de titanio de las partículas es óxido de titanio no estequiométrico.
- 10 2. Un método conforme a la reivindicación 1, en donde las partículas comprenden al menos dos óxidos de titanio.
- 15 3. El método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde las partículas tienen una ratio en peso de óxido de titanio no estequiométrico a óxido de titanio estequiométrico en el intervalo de 51:49 a 99:1, tal como desde 60:40 a 95:5, por ejemplo de 70:30 a 90:10.
- 20 4. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un óxido de titanio no estequiométrico se selecciona de entre  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$  y  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ .
5. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las partículas tienen una dureza Vickers en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1200  $\text{kgf/mm}^2$ .
- 25 6. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las partículas tienen una dureza Vickers en el intervalo de 980 a aproximadamente 1100  $\text{kgf/mm}^2$ .
- 30 7. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 5 a 200  $\mu\text{m}$ .
8. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde al menos 90% en peso de las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 6,8 a 125  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente de 6,8 a 90  $\mu\text{m}$ .
- 35 9. Un método conforme a la reivindicación 8, en donde al menos 95% de las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 6,8 a 125  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente de 6,8 a 90  $\mu\text{m}$ .
10. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde al menos 90% en peso de las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 90 a 180  $\mu\text{m}$ .
- 40 11. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las partículas tienen una morfología irregular.
12. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde una mayoría de las partículas son de forma no alargada.
- 45 13. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el implante comprende titanio o una aleación del mismo, circonio o una aleación del mismo, hafnio o una aleación del mismo, niobio o una aleación del mismo, tántalo o una aleación del mismo, una aleación cromo-vanadio o cualquier combinación de los mismos, preferiblemente titanio o una aleación del mismo.
- 50 14. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el implante es un implante dental.
15. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende los pasos de  
 - proporcionar un implante metálico que tiene una superficie; y  
 - someter a chorreado al menos parte de la superficie del implante metálico con dichas partículas.



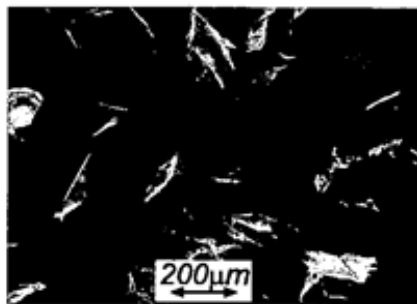
*Fig. 1*



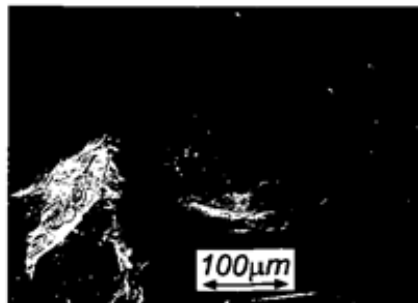
*Fig. 2*



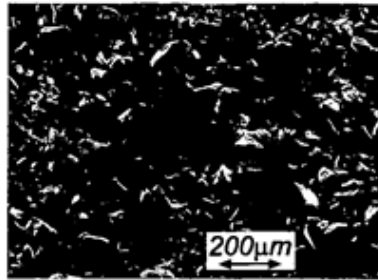
*Fig. 3a*



*Fig. 3b*



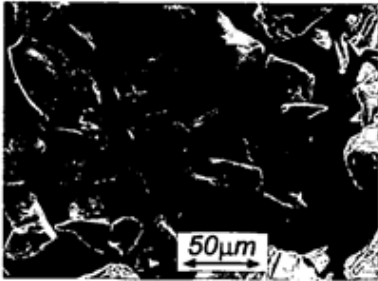
*Fig. 3c*



*Fig. 4a*



*Fig. 4b*



*Fig. 4c*

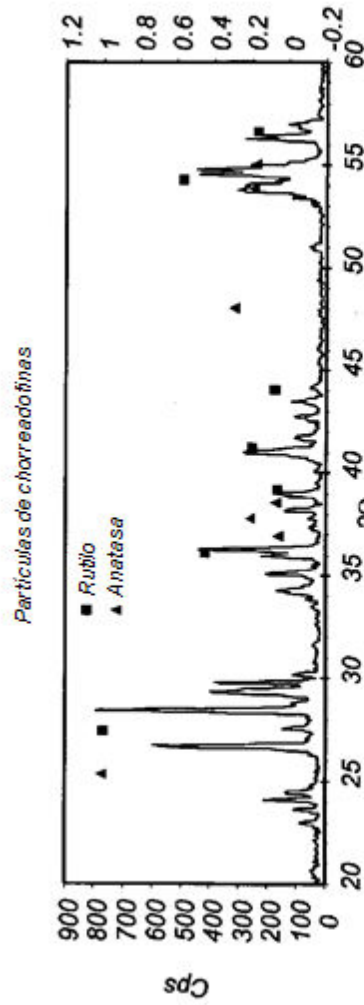


Fig. 5a

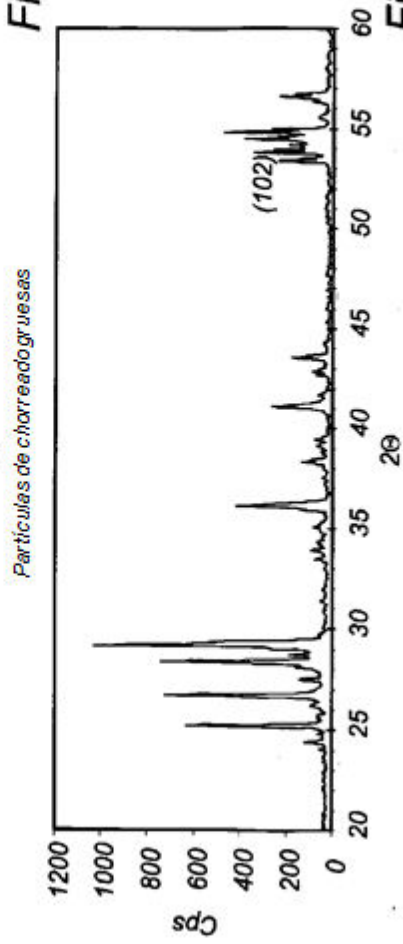
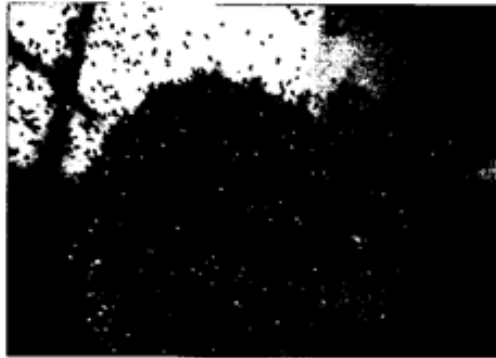


Fig. 5b

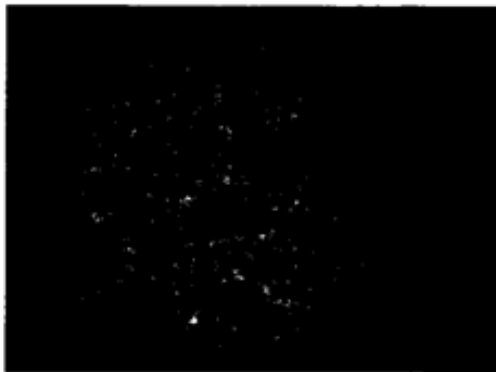




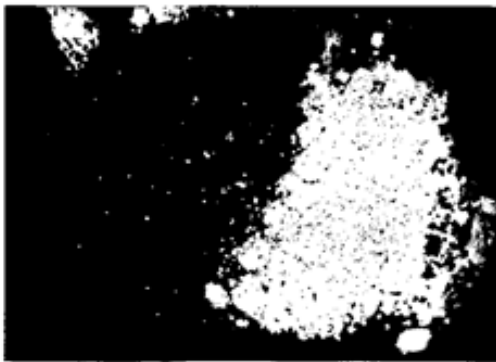
*Fig. 6*



*Fig. 7a*



*Fig. 7b*



*Fig. 7c*