(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 594 032**

(21) Número de solicitud: 201530813

(51) Int. Cl.:

C04B 41/91 (2006.01)
A61C 8/00 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

10.06.2015

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

15.12.2016

(71) Solicitantes:

UNIVERSITAT POLITÉCNICA DE CATALUNYA (100.0%)
Jordi Girona, 31
08034 Barcelona ES

(72) Inventor/es:

FLAMANT, Quentin y
ANGLADA GOMILA, Marc

(54) Título: **Método para decapado selectivo de circona situada en la superficie de un material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3**

(57) Resumen:

Método para decapado selectivo de circona situada en la superficie de un material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3

La presente invención tiene por objeto un método para decapado selectivo de circona situada en la superficie de un material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3, así como el material cerámico obtenido por el procedimiento objeto de la presente invención y el uso del mismo en implantes o prótesis óseas.

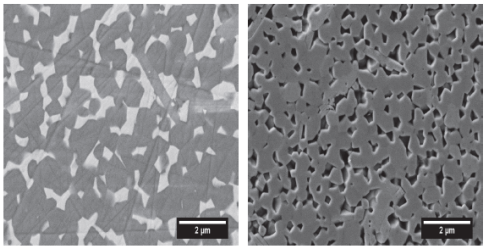

Fig. 1

ES 2 594 032 A1

DESCRIPCION

Método para decapado selectivo de circona situada en la superficie de un material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención tiene por objeto un método para decapado selectivo de circona situada en la superficie de un material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3, que comprende las etapas de (a) lavar el material cerámico por un proceso de sonicación, (b) secar el material de la etapa (a), (c) decapar la superficie del material cerámico lavado por inmersión del mismo en una solución decapante de al menos un ácido, una base o mezcla de los mismos entre con una concentración de al menos un 1 % en peso a una temperatura en un intervalo entre 0 ºC y el punto de ebullición del ácido, la base o la mezcla de los mismos, (d) parar la reacción de decapado sumergiendo el material cerámico de la etapa (c) en agua desionizada, (e) lavar el material cerámico obtenido de la etapa (d) por un proceso de sonicación en agua desionizada, y (f) secar el material cerámico obtenido en la etapa (e). La presente invención también tiene por objeto el material cerámico obtenido por el procedimiento objeto de la presente invención así como el uso del mismo en implantes o prótesis óseas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La investigación en el área de los Biomateriales se inició hace ya muchos siglos puesto que es posible encontrar trazas de prótesis implantadas en momias egipcias. Sin embargo, es a partir de la segunda guerra mundial cuando esta tecnología empieza a emplearse ampliamente.

La definición de Biomaterial ha sido muy laboriosa y difícil. Tanto es así, que hasta Marzo de 1986 no se aprobó la definición de “Biomaterial”. Se entiende por biomaterial un material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interaccionar con sistemas biológicos. La segunda conferencia de consenso sobre definiciones en el campo de Biomateriales celebrada en Reino Unido en 1991, consensuó una definición de biomaterial más amplia y ajustada: Un material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo.

La implantación de un biomaterial lleva consigo una lesión en los tejidos vivos, reaccionando éstos frente a la lesión, siendo su primera reacción una inflamación, a la que seguirá un proceso reparador y finalmente la cicatrización de la incisión. En muchas ocasiones, el tejido conectivo responde a la implantación con una fibrosis. La biocompatibilidad se podría interpretar como la aceptabilidad biológica del biomaterial por los tejidos susceptibles de estar en contacto con el. Este término quedó en la conferencia de Chester sin una definición clara ya que la biocompatibilidad no es una propiedad intrínseca de un material, es decir un biomaterial no es en cualquier condición biocompatible. Este hecho, se pone de manifiesto por ejemplo con el polietileno de ultra alta densidad, que es un material bioinerte cuando se utiliza en forma másica como acetábulo en prótesis articulares pero en cambio las partículas de desgaste que se producen por la fricción producen una reacción al cuerpo extraño (Delgado García-Menocal, J.A. Biomecánica, 11, 2003, pp. 46-52).

El biomaterial debe cumplir desde una función mecánica como en las prótesis ortopédicas hasta una función eléctrica como en los marcapasos o químico-biológica como en el caso de membranas para diálisis.

Así, con el tiempo se vio que eran solo las intercaras biomaterial-tejido vivo las que gobernaban la biocompatibilidad y con ello en muchos casos la función física que se exigía al implante. Así fueron entrando en el área físicos y químicos de superficies. Esta situación ha evolucionado más todavía, y en la actualidad, para encontrar una interacción organismo-implante favorable, son los biólogos celulares los que determinan si unmaterial con un tipo de superficie determinada fomenta el crecimiento de células diferenciadas tales como osteoblastos, condroblastos, etc.

En la actualidad se asiste a grandes avances tecnológicos en lo que concierne al procesamiento de biomateriales cerámicos diseñados para ser implantados o incorporados dentro de un sistema vivo, con el objeto de reemplazar y/o restaurar la función del tejido u órgano deteriorado. Dentro de los materiales cerámicos más convencionales, destacan la alúmina, hidroxiapatitas, vitrocerámicas, carbonos y circonas.

El óxido de circonio (ZrO_2) comúnmente conocido como circona, fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth quien lo obtuvo a partir del calentamiento de ciertas gemas (Piconi C., Maccauro, G., Zirconia as a ceramic biomaterial, Biomaterials, 1999, 20: 1-

25). Desde entonces las circonas han tenido múltiples usos entre los que se pueden señalar (Delgado García-Menocal, J.A. Biomecánica, 11, 2003, pp. 46-52):

- pigmentos para materiales cerámicos,
- por su buena resistencia al desgaste, como piezas para máquinas de combustión,
- por su dureza se han empleado como abrasivos,
- por su resistencia a la corrosión y al choque térmico se han empleado como recubrimientos refractarios,
- Por su conductividad iónica a alta temperaturas han resultado ser materiales muy atractivos para fabricar celdas de combustibles y sensores de oxígeno, etc.

El interés del uso de las cerámicas de circona como biomaterial radica en su alta estabilidad química y dimensional, su excelente resistencia mecánica y tenacidad a la fractura.

Hasta ahora, la aplicación biomédica más importante de estos materiales ha sido en la fabricación de las cabezas femorales que componen las prótesis ortopédicas, así como en la fabricación de piezas dentales tales como coronas, implantes, etc. Al principio varias soluciones sólidas fueron ensayadas para aplicaciones biomédicas (ZrO_2-MgO, ZrO_2-CaO, ZrO_2-Y_2O_3).

Posteriormente, los mayores esfuerzos en la investigación sobre estos materiales se enfocaron sobre las cerámicas de circona estabilizadas con itria (ZrO_2-Y_2O_3) que se caracterizan por poseer una microestructura de grano fino conocida como circona tetragonal policristalina (TZP) que le confiere propiedades mecánicas muy adecuadas para ser empleadas como sustitutos de hueso (Delgado García-Menocal, J.A. Biomecánica, 11, 2003, pp. 46-52).

El primer reporte relacionado con las aplicaciones biomédicas de cerámicas de circona fue publicado en 1969 por Helmer y Driskell (Helmer J.D., Driskell, T.D., Research on bioceramics. Symp. on Use of Ceramics as Surgical Implants. South Carolina (USA): Clemson University, 1969) quienes encontraron ausencia total de reacción adversa por parte del tejido óseo receptor al implantar estos materiales en fémur de primates, este resultado fue confirmado posteriormente en otras investigaciones (Garvie R.C., Urbani C., Kennedy D.R., McNeuer J.C., Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics, J. Mater. Sci., 1984, 19: 3224-8). Tomando en consideración el tipo de interacción de las cerámicas de circona con el tejido óseo estas se han clasificado como materiales bioinertes.

Los biomateriales se pueden clasificar según su composición química en: metales, polímeros, cerámicos y materiales compuestos o composites. Dentro de los materiales cerámicos encontramos otra clasificación: los cerámicos bioactivos, los cerámicos bioabsorbibles y los cerámicos bioinertes (Materiales Compuestos de Alúmina-Zirconia Para Aplicaciones Biomédicas. Tesis Doctoral de la Dra. Carambás Pulgarín, La Plata, Argentina, 2014).

Los materiales cerámicos que no interaccionan con el tejido vivo (denominados cerámicos bioinertes) se utilizan en numerosas aplicaciones biomédicas. Entre ellos destacan los materiales compuestos de Al_2O_3 - ZrO_2 que se usan principalmente en prótesis ortopédicas tales como componentes para prótesis de cadera y rodilla; hecho que motiva un estudio continuo del procesamiento y de las propiedades de los materiales con matriz Al_2O_3 a fin de mejorar el desempeño de los mismos (D.J. Green, R.H.J. Hannink, M.W. Swain, Transformation toughening of ceramics; 1989 p 232; N. Claussen, J Am Ceram Soc; 59 [1-2], 49-51, 1976; N. Claussen, J. Steeb and R.F. Pabst, Am Ceram Soc Bull.; 56 [6], 559-562, 1977; F.F. Lange, J Mater Sci; 17, (1982) 247-254, S. Hori, M. Yoshimura, S. Somiya J Am Ceram Soc; 69, 169, 1986; P.F. Becher, K.B. Alexander, A. Bleier, S.B. Waters, W.H. Warwick, J Am Ceram Soc; 76, 657, 1993).

La adición de circona tetragonal como segunda fase en los materiales de alúmina genera un incremento en la resistencia a la flexión, a la fatiga y en la tenacidad a la fractura, respecto a los producidos con alúmina monolítica. Para el procesamiento de estos materiales compuestos generalmente se utiliza circona estabilizada con itria o con ceria, de forma que la circona no sufra el cambio de fases tetragonal-monoclínica durante el enfriamiento del material sinterizado (ver documento ES-2351759).

El mecanismo de reforzamiento en estos materiales, que se denomina *"transformation toughening"* actúa una vez que la grieta alcanza la región en la que se encuentran las partículas de circona, promoviendo la absorción de energía por parte de los cristales de circona y el cambio de la estructura cristalina de la misma, pasando de la fase tetragonal a monoclínica. Este cambio de estructura provoca un incremento del volumen generando tensiones de compresión en la matriz de alúmina que ayudan al cierre de la grieta, creando una barrera de energía ante cualquier crecimiento posterior de la misma.

Los materiales compuestos ZTA pueden ser obtenidos por diversas rutas. Los procedimientos convencionales incluyen la mezcla mecánica de los polvos y/o la molienda mediante un molino de atrición o por hidrólisis de alcóxidos de circonio en una suspensión dispersa de alúmina (B.J. Fegley, P. White, H.K. Bowen, J Am Ceram Soc; 68 [2]: C 60-62, 1985; G.I. Messing, S.I. Hirano, H. Hausner, Ceramic Powder Science III; 979, 1990). Sin embargo, a través de estos procedimientos no es posible lograr una microestructura con tamaños de granos finos y homogéneamente distribuidos.

Para solventar las limitaciones presentadas por los métodos anteriores, en la literatura científica se hace referencia de una ruta coloidal para la síntesis de nanocompuestos de alúmina-circona caracterizada por la no utilización de estabilizantes para la circona y por la homogénea distribución final de la nanofase de circona tanto en los bordes de grano como en el seno de los cristales de alúmina (M. Schehl, L.A. Díaz and R. Torrecillas, Acta Materialia; 50, [5], 1125-1139, 2002).

Por otro lado, ladistribución homogénea final de las nanopartículas de circona afecta de forma importante a la evolución de la microestructura durante el sinterizado y consiguientemente a las propiedades del material denso.

Además, existen muchas limitaciones en el tratamiento de la superficie de los materiales cerámicos, de tal forma que no hay ninguno en el estado del arte como el proporcionado por los inventores de la presente invención, existiendo gran interés en la modificación de la superficie de estos materiales especialmente diseñados con la finalidad de producir osteoinducción y/o osteointegración.

Por ello, los inventores de la presente invención, han desarrollado un método que evita los problemas del estado de la técnica actual, ya que consigue una estructura firme, con las propiedades adecuadas sin grietas en la superficie, ya que el método consigue realizar un decapado selectivo de la circona presente en superficie dejando la estructura del material cerámico libre de circona en la superficie. Además el procedimiento objeto de la presente invención así como el producto directamente obtenido presenta las ventajas de que no es un recubrimiento, sino que lo que se realiza es un decapado de la superficie de la masa del material, dejando a la alúmina perfectamente adherida a la masa (o bulk en inglés). De esta manera se evitan las consiguientes decapaciones o delaminaciones del producto final,

quepresenta una nanorugosidad óptima y una porosidad interconectada en el caso de que la circona percole y el tiempo de decapado sea suficiente, lo que favorece el uso del producto como prótesis o implante óseo (ver figura 3).

Dentro de la investigación del estado del arte, los investigadores de la presente invención, han encontrado documentos relacionados con la materia, pero en ningún caso concernientes al mismo objeto u objetivo: proceso selectivo de decapado para eliminar únicamente la totalidad de la circona de la superficie del material cerámico sin dañar la estructura de la alúmina presente en la composición y respetando las propiedades del producto final como implante o prótesis ósea.

Así los investigadores de la presente invención han localizado el documento WO2012068239 que se refiere a implantes ortopédicos monobloque que tienen superficies de contacto óseo adaptadas para permitir y promover el crecimiento del hueso; más particularmente, se refiere a implantes monobloque hechos sustancialmente de un material cerámico adherido a un soporte metálico (llamado “scaffold”) con una o más superficies de contacto óseo que han sido modificadas para permitir el crecimiento del hueso, así como a métodos para producir tales implantes. Sin embargo esta invención no cita un procedimiento de decapado selectivo de circona. Además, este documento no se refiere específicamente a un material cerámico ya que también incluye un metal. Por otra parte, el hecho que el metal sea un recubrimiento puede derivar en problemas de delaminación y provocar tensiones residuales en la superficie.

Otro documento del estado del arte es WO2005EP13905 que se refiere a un método de acabado superficial para un implante óseo que comprende las etapas de modificación de la rugosidad de una superficie del implante por granallado con partículas abrasivas y luego decapado en una solución con el fin de disminuir la adherencia de cualquier partícula de abrasivo parcialmente embebida que pueda contaminar la superficie del implante. Después se limpia la superficie rugosa por acción mecánica para separar las partículas abrasivas débilmente adheridas. Los pasos de decapado y de limpieza no están destinados a producir cualquier rugosidad adicional de la superficie tratada. Sin embargo, en contra del objeto de la presente invención este proceso no es selectivo de circona. Además presenta otras desventajas como que puede producir daño al material, no permite introducir porosidad, produce una rugosidad más grosera (microrugosidad), en cambio el procedimiento objeto de la presente invención produce una rugosidad mucho más fina (nanorugosidad).

Finalmente los investigadores han localizado el documento americano US8883032 que se refiere a un método de tratamiento de la superficie de los implantes de óxido de circonio y la fórmula de ataque químico. La rugosidad superficial media (Ra) y la desviación estándar del implante muestran una mejoría significativa en comparación con la muestra no tratada. Se trata con una mezcla de ácidos, por lo que el resultado obtenido es un decape no selectivo de la superficie. La diferencia más significativa entre este método y la presente invención es que trata solamente circona y no un compuesto circona/alúmina. La circona/alúmina tiene ventajas sobre la circona (sufre menos del problema de degradación a baja temperatura o “Low Temperature Degradation” y tiene mejores propiedades mecánicas). Por otro lado, el proceso de la presente invención tiene la ventaja de no provocar el fenómeno de “pitting” o corrosión por picadura que puede inducir una degradación de la resistencia mecánica. Finalmente el tipo de rugosidad que se produce en la presente invención es totalmente diferente: ya que como se disuelve solo la fase secundaria (la circona), y la alúmina no está afectada, se mantiene la microtopografía/microrugosidad presente. Lo cual quiere decir que se puede usar el tratamiento objeto de la presente invención para superponer una nanorugosidad a una microrugosidad que ya existía. Además y tal como se ha mencionado en líneas anteriores, en el caso de la presente invención se puede producir porosidad interconectada, dependiendo del tiempo de ataque (a condición de que la fase circona percole).

Así pues, todos los documentos citados anteriormente no tienen en cuenta si la alúmina es o no afectada por dichos procedimientos, aspecto claramente relevante en la presente invención; en donde se preserva la estructura y composición de la alúmina eliminando selectivamente la totalidad de circona de la superficie del material cerámico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompañan como parte integrante de dicha descripción, las siguientes figuras en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1: Muestra un corte transversal observado por Microscopía Electrónica de Barrido en el que se aprecia el antes (izquierda) y el después (derecha) del decapado selectivo de la circona

objeto de la presente invención de la superficie de un compuesto alúmina-circona pulido. Se aprecia el cambio sustancial de estructura apreciándose las ventajas que presenta el producto tras el tratamiento con el procedimiento objeto de la presente invención.

Figura 2: Muestra una vista de la superficie del material cerámico observada por Microscopia de Fuerza Atómica del antes (izquierda) y el después (derecha) del decapado selectivo de la circona objeto de la presente invención, con una dimensión de 10 µm x 10 µm. En particular, muestra la topografía de la superficie de un compuesto alúmina-circona pulido.

Figura 3: Muestra una vista de superficie de un compuesto alúmina-circona con una micro-rugosidad pre-existente observada por Microscopía Electrónica de Barrido del antes (izquierda) y el después (derecha) del decapado selectivo de la circona objeto de la presente invención. Se observa que la micro-rugosidad pre-existente se mantiene después del tratamiento.

Figura 4: Muestra una vista de los cristales de itria (YF_3) en la superficie de un compuesto cerámico de alúmina-circona decapado. Estos cristales se producen por la reacción del ácido fluorhídrico con el óxido de itrio usado para estabilizar la circona.

Figura 5: Muestra secciones transversales en la superficie de un compuesto cerámico alúmina-circona para un tiempo de decapado selectivo de la circona corto (izquierda) y largo (derecha). Para el tiempo de ataque corto el material está afectado de forma muy superficial, mientras que para el tiempo largo el decapado de la circona es más profundo y genera una porosidad interconectada. Las secciones transversales se mecanizaron con un haz de iones focalizados o “Focused ion Beam” (en inglés) y se observaron por Microscopia Electrónica de barrido.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con la presente invención y para su mejor comprensión, se entiende por material cerámico, material cerámico estructuralmente avanzado, material cerámico avanzado ó material cerámico estabilizado, indistintamente, al material inorgánico, no metálico, buen aislante y que tiene la propiedad de tener una temperatura de fusión y resistencia muy elevadas.

De acuerdo con la presente invención y para su mejor comprensión, se entiende por ZTA, al material cerámico compuesto por una matriz de alúmina al que se adiciona circona con el objeto de mejorar las propiedades mecánicas. ZTA son las siglas del término inglés “Zirconia toughened alumina” que significa alúminas reforzadas con circona según el documento “Comportamiento frente al desgaste de alúmina y alúmina reforzada con zirconia” de Antonia Martin et al. Del Congreso GEF, 2004.

De acuerdo con la presente invención y para su mejor comprensión, se entiende por circona o zirconia de manera indistinta al oxido de circonio ó ZrO_2, de color blanco, insoluble en el agua y muy refractario. Al calentarlo en ciertas condiciones, despide una luz blanca e intensa.

La presente invención tiene por objeto un método para decapado selectivo de circona situada en la superficie de un material cerámico con una matriz de Al_2O_3 que comprende las etapas de (a) lavar el material cerámico mediante ultrasonidos (sonicación), (b) secar el material de la etapa (a), (c) decapar la superficie del material cerámico lavado por inmersión del mismo en una solución decapante que comprende al menos un ácido, una base o mezcla de los mismos en una concentración de al menos un 1 % en peso a una temperatura en un intervalo entre 0 ºC y el punto de ebullición del ácido, la base o la mezcla de los mismos, (d) parar la reacción de decapado sumergiendo el material cerámico de la etapa (c) en agua desionizada, (e) lavar el material cerámico obtenido de la etapa (d) por un proceso de sonicación en agua desionizada, y (f) secar el material cerámico obtenido en la etapa (e). La presente invención también tiene por objeto el material cerámico obtenido por el procedimiento objeto de la presente invención así como el uso del mismo en implantes o prótesis óseas. De forma preferida, el intervalo de concentración de decapante está entre 30%-50%.

La presente invención tiene por objeto un método que evita los problemas del estado de la técnica actual, ya que consigue una estructura firme, con las propiedades adecuadas sin grietas en la superficie del material cerámico, debido a que el método consigue realizar un decapado selectivo de la circona presente en superficie dejando la estructura del material cerámico libre de circona en la superficie en contacto con los tejidos (ver figuras 1,2 y 5).

Además el procedimiento objeto de la presente invención así como el producto directamente obtenido presenta las ventajas de que no es un recubrimiento, sino que lo que se realiza es un decapado de la superficie de la masa del material, dejando a la alúmina perfectamente

adherida a la masa (o “bulk” en inglés) evitando de este modo las consiguientes decapaciones o delaminaciones del producto final y presentando una nanorugosidad óptima lo que favorece el uso del producto como prótesis o implante óseo (ver figuras 1,2 y 5).

De acuerdo con un primer aspecto la presente invención protege un método para decapado selectivo de circona situada en la superficie de un material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3 - ZrO_2, que comprende las etapas de:

a) lavar el material cerámico por un proceso de sonicación,
b) secar el material de la etapa (a),
c) decapar la superficie del material cerámico lavado por inmersión del mismo en una solución decapante que comprende al menos un ácido, una base o mezcla de los mismos,
d) parar la reacción de decapado sumergiendo el material cerámico de la etapa (c) en agua desionizada,
e) lavar el material cerámico obtenido de la etapa (d) por un proceso de sonicación en agua desionizada, y
f) secar el material cerámico obtenido en la etapa (e).

De forma preferida, el intervalo de concentración de decapante está entre 30%-50%.

De acuerdo con otro aspecto, la etapa de lavado (a) comprende a su vez las siguientes subetapas:

(a.1) sonicar el material cerámico en un medio de acetona pura durante 5 minutos
(a.2) sonicar la muestra obtenida tras la etapa (a.1) en un medio de etanol puro durante 5 minutos, y
(a.3) sonicar la muestra obtenida tras la etapa (a.2) en agua desionizada durante 5 minutos

De acuerdo con otro aspecto, la solución decapante comprende un ácido débil o fuerte.
De acuerdo con otro aspecto, la solución decapante comprende un intervalo de concentración entre 1% y 50% en peso.

De acuerdo con otro aspecto, la solución decapante es de HF al 40%.

De acuerdo con otro aspecto, el material cerámico se sumerge en la solución decapante de HF al 40% durante al menos 30 minutos.

De acuerdo con otro aspecto, si el material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3 tiene la fase secundaria de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3, tras la etapa de decapado (c) con HF se forman cristales biocompatibles de YF_3 con propiedades antibacterianas.

De acuerdo con otro aspecto, si el material cerámico está estabilizado con Y_2O_3, el método comprende una etapa adicional (c.1) de disolución de los cristales de YF_3 con HCl ó H_2SO_4 o mezcla de ambos.

De acuerdo con otro aspecto, si el material cerámico está estabilizado con Y_2O_3, el método comprende una etapa adicional (c.1) de disolución de los cristales de YF_3 por inmersión del material cerámico en una solución de HCl al 37% en peso.

De acuerdo con otro aspecto, si el material cerámico está estabilizado con Y_2O_3, el método comprende una etapa adicional (c.1) de disolución de los cristales de YF_3 por inmersión del material cerámico en una solución de H_2SO_4 al 30% en peso.

De acuerdo con otro aspecto, las etapas (b) y (f) se llevan a cabo con gas nitrógeno comprimido.

De acuerdo con otro aspecto, es objeto de la presente invención un material cerámico obtenido por el procedimiento anteriormente citado que presenta una superficie libre de circona.

De acuerdo con otro aspecto, es objeto de la presente invención un material cerámico con un tamaño de poro en un rango comprendido entre 100 nm – 1 µm.

De acuerdo con otro aspecto, es objeto de la presente invención un material cerámico tiene una rugosidad de Sa en un rango comprendido entre 20 - 250 nm o un material cerámico con una microrugosidad pre-existente en el cual se superpone una rugosidad de Sa en un rango comprendido entre 20 - 250 nm.

De acuerdo con otro aspecto, el Al_2O_3 está totalmente conectado a la masa del material cerámico evitando tensiones residuales y riesgos de delaminación.

De acuerdo con otro aspecto, el material cerámico objeto de la presente invención comprende agentes activos adsorbidos en su superficie. Esta característica se produce cuando el tiempo de ataque del decapado es largo (es decir superior a 10 horas o bien cuando hasta que se produzca una capa porosa interconectada), y la fase circona percola y por consiguiente se ha producido una porosidad interconectada.

De acuerdo con otro aspecto, el material cerámico objeto de la presente invención comprende agentes activos antibióticos y/o factores de crecimiento.

De acuerdo con otro aspecto, es objeto de la presente invención el uso del material cerámico de la presente invención como implantes o prótesis.

De forma preferida son implantes o prótesis óseos.

De acuerdo con otro aspecto, es objeto de la presente invención el uso de los materiales cerámicos como implantes o prótesis óseos que favorecen la osteointegración y la osteoinducción.

De acuerdo con otro aspecto, es objeto de la presente invención el uso de los materiales cerámicos como implantes o prótesis que capaces de liberar agentes activos al medio.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Los siguientes ejemplos específicos que se proporcionan aquí sirven para ilustrar la naturaleza de la presente invención. Estos ejemplos se incluyen solamente con fines ilustrativos y no han de ser interpretados como limitaciones a la invención que aquí se reivindica.

Ejemplo 1: Método para el ataque selectivo de un material cerámico ZTA sin itria

Protocolo para el ataque selectivo de ZTA

Muestra: ZTA o material compuesto en el que la matriz está constituido de alúmina (Al_2O_3, al 80% en volumen) y una fase secundaria que está constituido por circona (ZrO_2, al 17% en volumen). Adicionalmente comprende un 3% de $SrAl_{12}O_{19}$ es decir, de plaquetas.

El procedimiento comienza con una etapa inicial de limpieza de la muestra (con el fin de eliminar cualquier contaminante de la superficie), que comprende las etapas de:

a) sonicación de la muestra en acetona pura durante 5 min
b) sonicación de la muestra en etanol puro durante 5 min
c) sonicación de la muestra en agua desionizada durante 5 min

Es importante no secar la muestra entre las etapas de sonicación, para evitar que se deposite sobre la superficie restos de solvente.

El procedimiento continúa con las siguientes etapas:

1) Secado de la muestra con gas nitrógeno comprimido,
2) Colocar la muestra en un recipiente resistente a la corrosión (en el caso del ácido fluorhídrico, el recipiente puede estar hecho de polietileno). El recipiente debe ser estanco para evitar la evaporación de la solución de ataque o decapante.
3) Colocar el volumen deseado de solución de ataque o decapante (usando una pipeta por ejemplo) y cerrar el recipiente.

Añadir ácido fluorhídrico al 40% en peso a temperatura 25 °C (temperatura ambiente).

El volumen de solución a utilizar depende de la cantidad de circona se quiere disolver, es decir, depende del área externa de la muestra y del espesor de la capa en la que el óxido de circonio debe ser eliminado. Normalmente, una cantidad adecuada es de 100 mL/g de ZrO2. Además en el caso de que la fase de circona está estabilizada con itria, la solución puede saturar y generar productos de reacción de itria que tienden a precipitar. Para evitar la saturación, la relación volumen de (HF al 40%)/ masa (Y_2O_3) debe ser superior a 5000 mL/g.

4) Esperar el tiempo de decapado deseado. El tiempo depende de la cantidad de circona que tiene que ser eliminado (es decir, el espesor de la capa de alúmina porosa que se desea obtener).

Por ejemplo se pueden dar dos casos con resultados diferentes:

Si se persigue un objetivo de producir nano-rugosidad:

El objetivo es disolver los granos superficiales de circona del material cerámico. El tiempo de grabado o decapado depende del tamaño de grano y de las condiciones del decapado. Para determinar el tiempo mínimo para la disolución completa de la circona superficial, la superficie del material debe ser observado por microscopía electrónica de barrido (ver figura 5).

Si se persigue un objetivo de producir nano-rugosidad y porosidad interconectada:

Esto sólo es posible en el caso de que la fase circona percole (siempre y cuando exista un porcentaje en volumen superior al 16%).

La cinética de la disolución depende de la temperatura, la topografía de la superficie, la microestructura y en la proporción de la fase de circona, por lo tanto, se debe realizar una curva de calibración (espesor de la capa vs tiempo de grabado) para las condiciones del material / de ataque elegido. El espesor se puede determinar mediante la realización de las secciones transversales (ya sea por corte y pulido o con un haz de iones focalizados o “Focused Ion Beam”) que pueden observarse por Microscopía Electrónica de Barrido (ver figura 3).

Estos casos en los que hay porosidad interconectada el material cerámico puede tener adsorbidos en superficie agentes activos como antibióticos o factores de crecimiento.

5) Abrir el recipiente y retirar la muestra de la solución (utilizando pinzas para resistentes a la corrosión),

6) Para enjuagar y detener la reacción, sumergir la muestra en agua desionizada durante un minuto,

7) Cambiar el agua y repetir la etapa 7) dos veces,

8) Para limpiar las muestras de partículas sueltas, sonicar la muestra en agua desionizada durante 10 min. Cambiar el agua y repetir,

9) Secar la muestra con gas nitrógeno comprimido,

El resultado de este ejemplo es un material cerámico óptimo con un decapado total de la circona en superficie.

Finalmente, es necesario especificar que la ZTA puede llevar incorporados elementos adicionales como plaquetas $SrAl_{12}O_{19}$ (para aumentar la resistencia a la fractura) o Cr (para aumentar la dureza) y el ejemplo funcionaría correctamente.

Ejemplo 2: Método para el ataque selectivo de ZTA estabilizado con itria

Muestra: ZTA o material compuesto en el que la matriz está constituido de Muestra: ZTA o material compuesto en el que la matriz está constituido de alúmina (Al_2O_3, al 80% en volumen) y una fase secundaria que está constituido por circona (ZrO_2, al 17% en volumen). Adicionalmente comprende un 3% de $SrAl_{12}O_{19}$ es decir, de plaquetas. La fase de circona en este caso está estabilizada en su fase tetragonal mediante la adición de óxido de itria (Y_2O_3) (ver figura 4).

Del mismo modo que en el ejemplo 1, la ZTA puede llevar incorporado Cr (para aumentar la dureza) y el ejemplo funcionaría correctamente.

En el caso de que la fase de circona es estabilizada con óxido de itrio y el ataque o decapado que se lleva a cabo con ácido fluorhídrico, se producen precipitados de fluoruro de itrio que pueden permanecer adheridos en la superficie y embebidos en los poros. Así, aunque el aumento del volumen de ácido debería impedir la formación de precipitados, se puede preferir disminuir el volumen de ácido a utilizar (ver figura 4).

Para eliminar los precipitados se lleva a cabo el siguiente proceso adicional:

1) Colocar la muestra previamente decapada selectivamente según el ejemplo 1 en un recipiente resistente al ácido clorhídrico. El recipiente debe ser estanco para evitar la evaporación.
2) Dispensar el volumen deseado de ácido clorhídrico (HCl al 37%, un volumen de 2000 mL/g de precipitados es suficiente).
3) Esperar una hora.
4) Para enjuagar, se sumerge la muestra en agua desionizada durante un minuto.
5) Cambiar el agua y repetir la etapa 4) dos veces.
6) Sonicar la muestra en agua desionizada durante 10 min. Cambiar el agua y repetir, y
7) Secar la muestra con gas nitrógeno comprimido.

Observación: es posible el uso de una solución acuosa de ácido sulfúrico en lugar de ácido clorhídrico y el procedimiento funcionaría igualmente

REIVINDICACIONES

1.- Un método para decapado selectivo de circona situada en la superficie de un material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3, **caracterizado por** que comprende las etapas de:

(a) lavar el material cerámico por un proceso de sonicación,

(b) secar el material de la etapa (a),

(c) decapar la superficie del material cerámico lavado por inmersión del mismo en una solución decapante que comprende al menos un ácido, una base o mezcla de los mismos,

(d) parar la reacción de decapado sumergiendo el material cerámico de la etapa (c) en agua desionizada,

(e) lavar el material cerámico obtenido de la etapa (d) por un proceso de sonicación en agua desionizada, y

(f) secar el material cerámico obtenido en la etapa (e).

2.- Método para decapado selectivo de circona según la reivindicación 1, **caracterizado por** que la etapa de lavado (a) comprende a su vez las siguientes subetapas:

(a.1) sonicar el material cerámico en un medio de acetona pura durante 5 minutos,

(a.2) sonicar la muestra obtenida tras la etapa (a.1) en un medio de etanol puro durante 5 minutos, y

(a.3) sonicar la muestra obtenida tras la etapa (a.2) en agua desionizada durante 5 minutos

3.- Método para decapado selectivo de circona según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por** que la solución decapante comprende un ácido débil o fuerte.

4.- Método para decapado selectivo de circona según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por** que la solución decapante comprende un intervalo de concentración entre 1% y 50% en peso.

5.- Método para decapado selectivo de circona según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por** que la solución decapante es de HF al 40%.

6.- Método para decapado selectivo de circona según la reivindicación 5 **caracterizado por** que el material cerámico se sumerge en la solución decapante de HF al 40% durante al menos 30 minutos.

7.- Método para decapado selectivo de circona según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** que si el material cerámico que comprende una matriz de Al_2O_3 tiene la fase secundaria de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3, tras la etapa de decapado (c) con HF se forman cristales biocompatibles de YF_3.

8.- Método para decapado selectivo de circona según la reivindicación 7, **caracterizado por** que si la fase secundaria de ZrO_2 está estabilizada con Y_2O_3, el método comprende una etapa adicional (c.1) de disolución de los cristales de YF_3 con HCl ó H_2SO_4 o sus mezclas.

9.- Método para decapado selectivo de circona según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado por** que si el material cerámico está estabilizado con Y_2O_3, el método comprende una etapa adicional (c.1) de disolución de los cristales de YF_3 por inmersión del material cerámico en una solución de HCl al 37% en peso.

10.- Método para decapado selectivo de circona según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado por** que si el material cerámico está estabilizado con Y_2O_3, el método comprende una etapa adicional (c.1) de disolución de los cristales de YF_3 por inmersión del material cerámico en una solución de H_2SO_4 al 30% en peso.

11.- Método para decapado selectivo de circona según la reivindicación 1, **caracterizado por** que las etapas (b) y (f) se llevan a cabo con gas nitrógeno comprimido.

12.- Material cerámico obtenido por el procedimiento de las etapas 1 a 11 **caracterizado por** que presenta una superficie libre de circona.

13.- Material cerámico obtenido por el procedimiento de las etapas 1 a 11 **caracterizado por** que el Al_2O_3 está totalmente conectado a la masa del material cerámico.

14.- Material cerámico obtenido por el procedimiento de las etapas 1 a 11 **caracterizado por** que la superficie del mismo tiene un tamaño de poro en un rango comprendido entre 100 nm – 1 µm.

15.- Material cerámico obtenido por el procedimiento de las etapas 1 a 11 **caracterizado por** que tiene una rugosidad Sa en un rango comprendido entre 20 - 250 nm.

16.- Material cerámico obtenido por el procedimiento de las etapas 1 a 11 **caracterizado por** que comprende agentes activos adsorbidos en su superficie.

17.- Material cerámico según la reivindicación 16 **caracterizado por** que los agentes activos son antibióticos y/o factores de crecimiento.

18.- Uso del material cerámico de reivindicaciones anteriores como implantes o prótesis.

19.- Uso del material cerámico según la reivindicación 18 como implantes o prótesis óseos.

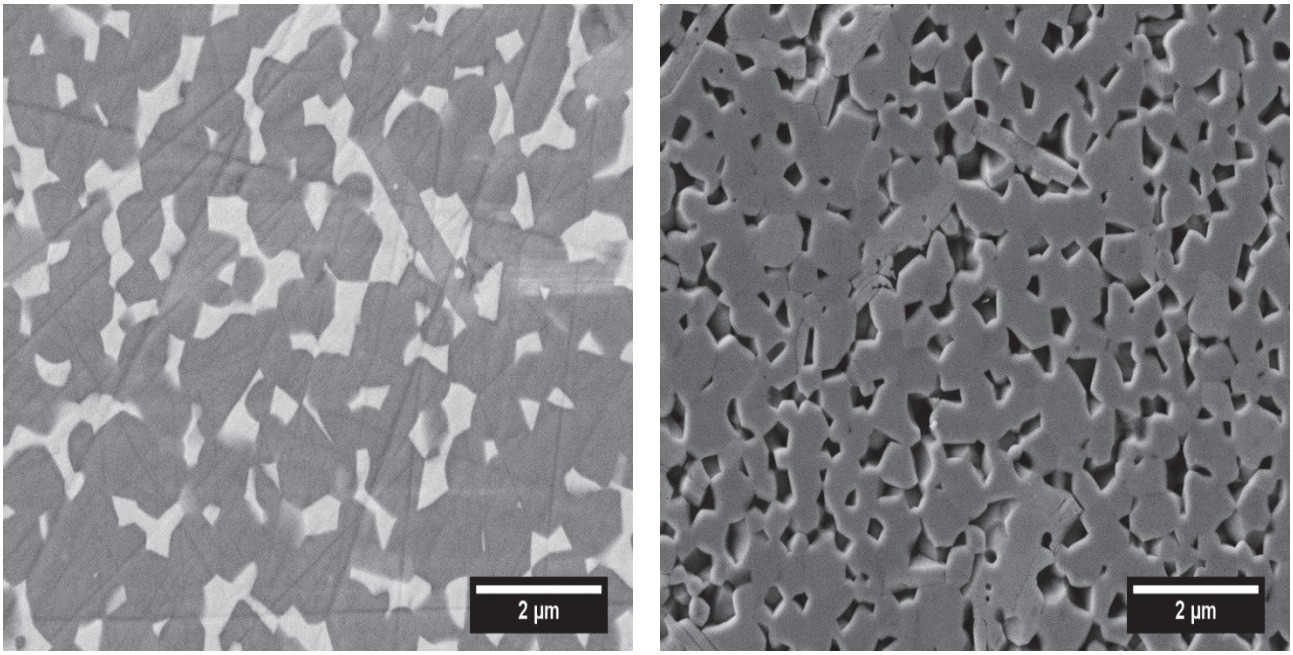

Fig. 1

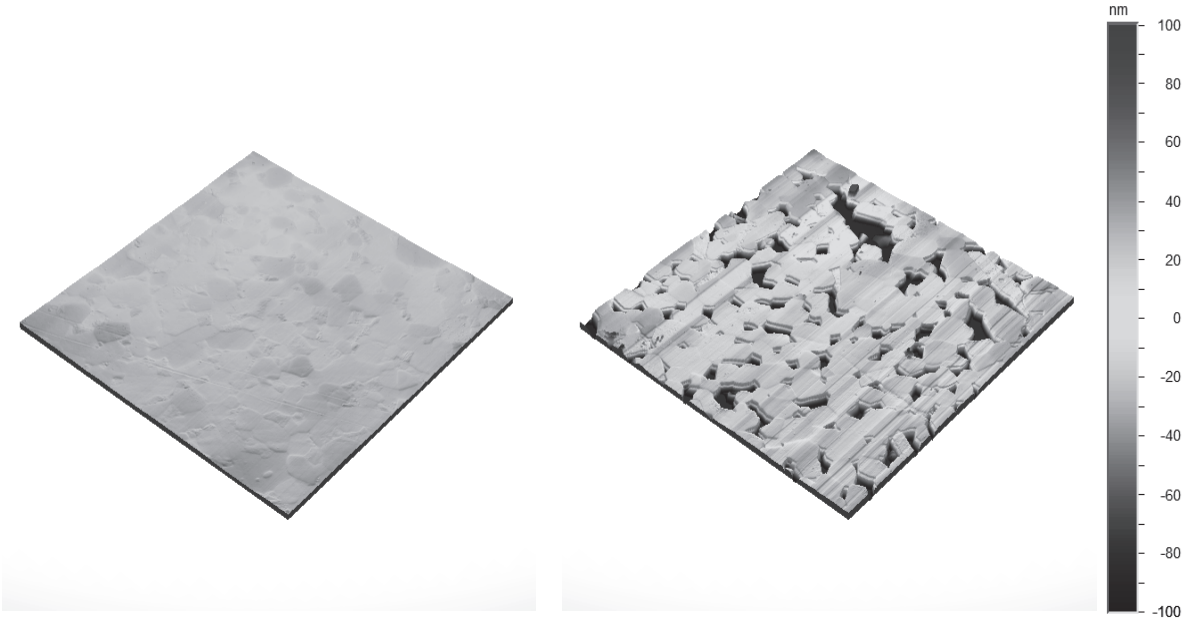

Fig. 2

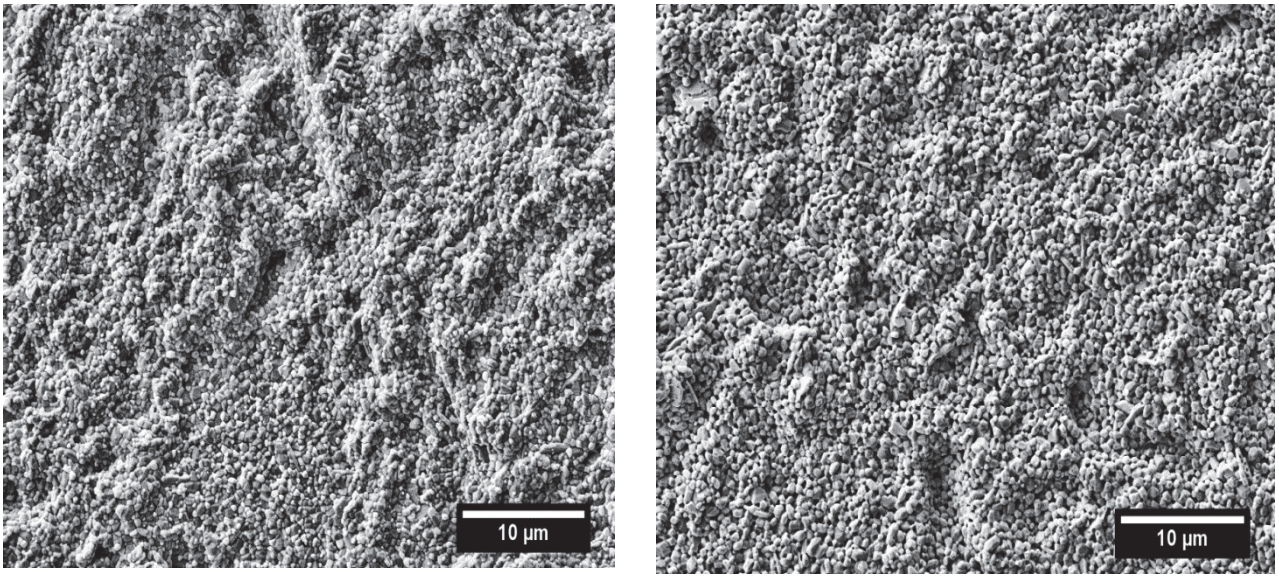

Fig. 3

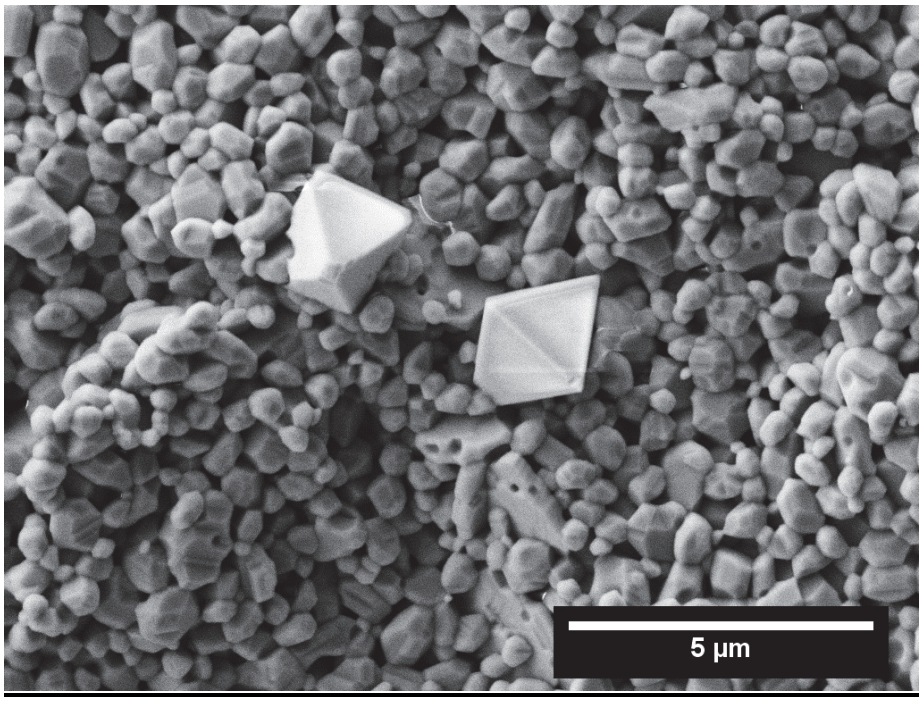

Fig. 4

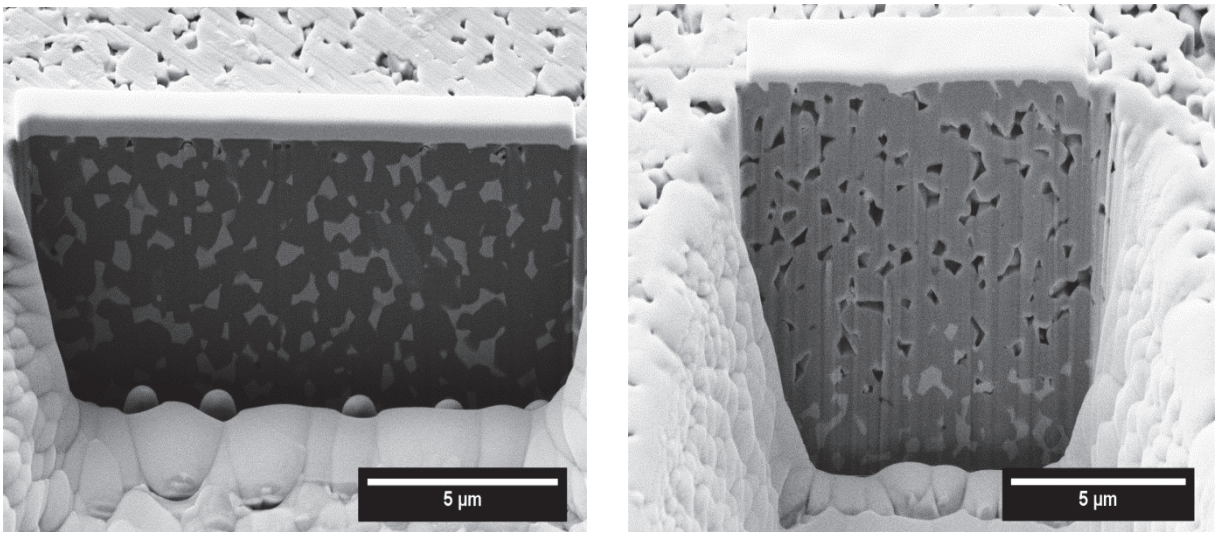

Fig. 5

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201530813

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 10.06.2015

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***C04B41/91*** (2006.01)
A61C8/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CAVALU, S., et al., Surface Modification of Alumina/Zirconia Ceramics Upon Different Fluoride-Based Treatments, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2013, pág.: 1-10. Apartado: "Materials and Methods".	1-19
A	CAVALU, S., et al., Improving osseointegration of alumina/zirconia ceramic implants by fluoride surface treatment, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2014, Vol. 9, pág. 797-808. Apartado: "Experimental".	1-19
A	DELLA BONA, A., et al., Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced ceramic, Dental Materials, 2007, Vol. 23, págs. 769-775. Apartado: "Materials and Methods".	1-19
A	SINGH, V.K., et al., Synthesis and characterization of bioactive zirconia toughened alumina doped with HAp and fluoride compounds, Ceramics International, 2012, Vol. 38, págs. 5333–5340.	1-19

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado
☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
15.02.2016	M. M. García Poza	1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, A61C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, XPESP, INSPEC, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.02.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-19	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-19	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CAVALU, S., et al., Surface Modification of Alumina/Zirconia Ceramics Upon Different Fluoride-Based Treatments, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2013, pág.: 1-10. Apartado: "Materials and Methods".	
D02	CAVALU, S., et al., Improving osseointegration of alumina/zirconia ceramic implants by fluoride surface treatment, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2014, Vol. 9, pág. 797-808. Apartado: "Experimental".	
D03	DELLA BONA, A., et al., Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced ceramic, Dental Materials, 2007, Vol. 23, págs.769-775. Apartado: "Materials and Methods".	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un método para el decapado selectivo de circonia situada en la superficie de un material cerámico que comprende una matriz de Al2O3.

Los documentos D01 y D02 divulgan tratamientos superficiales del material cerámico 75%Al2O3-25%3Y-TZP con soluciones saturadas de sales de fluoruros mediante anodización llevada a cabo a 12V durante 2h. Tras el tratamiento las muestras se lavan en ultrasonidos y se secan con aire.

La diferencia principal entre el procedimiento de la invención y el procedimiento divulgado es que en el primero la etapa de decapado se lleva a cabo únicamente mediante lavado del material cerámico, sin ningún tipo de corriente. De este modo se consigue un ataque selectivo de la circona superficial.

El documento D03 divulga un tratamiento superficial de un material cerámico con base de alúmina reforzada con circona estabilizada con ceria que consiste en un ataque ácido con una solución de HF al 9,5% durante 90 segundos, con posterior aclarado y secado del material. Este tratamiento apenas modifica la superficie.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica se considera que el método de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 11 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Tampoco se ha encontrado divulgado un material cerámico como el recogido en las reivindicaciones 12 a 17, esto es un material cerámico con la superficie libre de circona, ni por lo tanto sus usos, recogidos en las reivindicaciones 18 y 19. Por lo tanto, se considera que dichas reivindicaciones presentan novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).