

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 248**

51 Int. Cl.:

A61F 2/91 (2013.01)

A61F 2/915 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2004** **E 04293131 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018** **EP 1674117**

54 Título: **Pieza mecánica con deformabilidad mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2018

73 Titular/es:

HEXACATH (100.0%)
4, Passage Saint-Antoine
92508 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

ASCHER, GILLES y
LAMMER, JOHANNES

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 693 248 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

Pieza mecánica con deformabilidad mejorada

- 5 La presente invención se refiere a una pieza mecánica incluyendo varias capas de recubrimiento de grosor nanométrico, que tiene gran aptitud para la deformación plástica y una prolongada resistencia a la fatiga.

Estado de la técnica

- 10 Desde hace mucho tiempo se usan piezas mecánicas, como stents, para diferentes fines, y notablemente como un implante o inserto dentro del cuerpo de un ser vivo, en especial para reparar vasos sanguíneos que tienen diferentes defectos, por ejemplo, un estrechamiento, o que han sufrido trombosis.

- 15 Por el documento US 6.110.204 se conoce un implante biocompatible recubierto con al menos una capa de un material de recubrimiento que incluye uno de varios metales del grupo IV A de la tabla periódica, nitrógeno (N) y oxígeno (O), en una relación de 1:(de 0,1 a 1,7):(de 0,1 a 1,7) que da lugar a un material que tiene la fórmula MN_xO_y , donde $x, y, =$ de 0,1 a 1,7 (véase la reivindicación 1, columna 7). Esta capa de recubrimiento es necesariamente porosa.

- 20 Este recubrimiento, que incluye una combinación de un metal, nitrógeno y oxígeno, no constituye una cerámica, que los expertos en la técnica saben que no es capaz de deformación plástica.

- 25 Según otro ejemplo descrito en US 6.110.204, esta capa de material de recubrimiento también puede incluir otros compuestos químicos, a saber, mezclas de MN_x , Mox , fases de Magnelli del sistema $M-O(MnO(2n-1))$; MO_2 , M_2N .

- Según otro ejemplo particular descrito en US 6.110.204, el material de recubrimiento puede contener cantidades menores de un compuesto de carbono y de un metal del mismo grupo IV A.

- 30 Según otra realización particular, el grosor de la capa de material de recubrimiento en el sustrato es del orden de entre 3 nanómetros y 3 milímetros.

- 35 Según otro ejemplo particular descrito en US 6.110.204, la capa de recubrimiento se recubre con al menos una capa adicional fina de uno de varios óxidos seleccionados del grupo que consta de SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , AlO_2 , Y_2O_3 , y óxidos de niobio, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno y óxidos de tántalo. También se describe en US 6.110.204 que se puede introducir una capa fina adicional de un metal o de un metal semiconductor entre el sustrato y el recubrimiento. También se conoce por el artículo ruso de PANTCHOHA y colaboradores, publicado en la revista rusa "Stomatologiya" (1986), 65(5) 51⁻³, un implante hecho de un acero inoxidable tipo 316L recubierto con una sola capa de recubrimiento cerámico de TiN; TiO; Ti(NO) y ZrN. Los autores llegaban a la conclusión de la biocompatibilidad de estos stents así recubiertos implantados en el cuerpo de ratones.

- 40 También se conoce por US 6.299.438 B1 artículos ortodóncicos que tienen un recubrimiento de bajo rozamiento incluyendo un recubrimiento reductor de rozamiento hecho con un metal inerte duro relativamente que no tiende a formar un óxido en el entorno de la boca y materiales cerámicos inertes incluyendo iridio, platino. También se conoce por US 6.099.561 un stent vascular y endoluminal con recubrimientos mejorados que tiene una capa adherente 50 hecha de un metal noble preferiblemente oro, y una capa superficial exterior 80 de un material cerámico ligero tal como óxido de iridio o nitrato de titanio. Igualmente, DE 199 16 086 A1 describe otro stent con una capa superficial exterior de óxido de iridio o nitrato de titanio. Finalmente, US 2001/00 36 530=US 6.534.197 describe un material de implante biomédico incluyendo un sustrato hecho de un material cerámico, una primera capa de recubrimiento formada en una superficie de dicho sustrato por proceso de recubrimiento por impacto térmico bajo, y una segunda capa de recubrimiento formada sobre dicha primera capa de recubrimiento mediante una capa metálica formada por un proceso de pulverización térmica. El segundo recubrimiento se forma típicamente a partir de materiales de fosfato cálcico.

Finalidades de la invención

- 55 Un objetivo principal de la invención es proporcionar piezas mecánicas industriales sometidas a fuertes solicitaciones superficiales, y que precisan una gran aptitud para la deformación plástica conjuntamente con una prolongada resistencia a la fatiga.

- 60 Otro objetivo principal de la invención es proporcionar piezas mecánicas biocompatibles que pueden usarse como implante dentro del cuerpo de un ser vivo, en particular de un animal o de un ser humano, que tiene gran aptitud para la deformación plástica y una prolongada resistencia a la fatiga.

Resumen de la invención

65

La invención permite resolver todos estos problemas técnicos de manera simple, fiable y reproducible, utilizable a escala industrial y médica.

5 Según un primer aspecto de la invención, se facilita una pieza mecánica que tiene una estructura incluyendo un sustrato y una capa cerámica de recubrimiento de grosor nanométrico, para mejorar la resistencia mecánica, caracterizada porque incluye, entre el sustrato y la capa cerámica de recubrimiento, una capa de adhesión metálica esencialmente no porosa de tamaño nanométrico que proporciona deformabilidad plástica a la capa de cerámica, donde dicha capa cerámica de recubrimiento es una capa barrera de recubrimiento superior esencialmente no porosa de tamaño nanométrico de nitruro de titanio esencialmente estequiométrico; e incluyendo además, sobre la
10 capa de recubrimiento barrera de nitruro de titanio, otra capa superficial de tamaño nanométrico esencialmente no porosa, que consta esencialmente de óxido de nitruro de titanio.

15 Según la invención, por los términos "capa no porosa" o "capa esencialmente no porosa", se entiende que la capa no incluye esencialmente poros, a saber, en la práctica el porcentaje de poros es lo más bajo posible, idealmente de 0%, según un método de deposición que no forma poros en la capa de recubrimiento. La presencia de poros tiene que evitarse según la presente invención, dado que los poros y sus paredes pueden ser la fuente de fisuras.

20 Los expertos en la técnica entenderán que la capa de recubrimiento esencialmente no porosa proporciona el coeficiente de rozamiento más bajo en función de todos los compuestos metálicos y es especialmente útil en caso de aplicaciones tribológicas, a saber, cuando hay partes relativamente móviles en contacto de rozamiento una con otra.

25 Según una realización ventajosa de la invención, dicha pieza mecánica, cuando el sustrato no incluye o no está hecho de titanio, incluye además una capa barrera esencialmente no porosa de tamaño nanométrico incluyendo un metal seleccionado preferiblemente de cromo, o cualquier metal seleccionado de grupo IV A de la tabla o sistema periódico.

30 Según otra realización ventajosa de la invención, dicha capa metálica de adhesión incluye un metal seleccionado de metal cromo, una aleación de cromo, un metal titanio, una aleación de titanio, o su mezcla.

35 Según otra realización ventajosa de la invención, dicha pieza mecánica incluye además, después de dicha capa de metal cromo o compuesto de cromo, una capa de difusión transitoria esencialmente no porosa, nanométrica, de un metal o un compuesto metálico del grupo IV A y/o V A de la tabla periódica, notablemente seleccionado del grupo que consta de titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo.

40 Según otra realización ventajosa de la invención, dicho sustrato está recubierto con una capa de adhesión de tamaño nanométrico, esencialmente no porosa, de titanio esencialmente puro, seguido de una capa de recubrimiento superficial que consta de una capa de recubrimiento barrera esencialmente no porosa de tamaño nanométrico de nitruro de titanio esencialmente estequiométrico.

45 Según otra variante de realización ventajosa de la invención, dicha pieza mecánica incluye además, sobre la capa barrera de cerámica, una segunda capa de recubrimiento no porosa, nanométrica, de titanio esencialmente puro.

Según otra variante de realización ventajosa de la invención, dicha pieza mecánica incluye además, sobre la segunda capa nanométrica de titanio esencialmente puro, una segunda capa de recubrimiento no porosa, nanométrica, de nitruro de titanio esencialmente estequiométrico.

50 Según otra variante de realización ventajosa de la invención, dicha pieza mecánica incluye además, sobre la segunda capa de recubrimiento nanométrica de nitruro de titanio esencialmente estequiométrico, una segunda capa superior que consta esencialmente de una capa de recubrimiento no porosa de oxinitruro de titanio.

55 Según otra variante de realización ventajosa de la invención, cada capa de recubrimiento de oxinitruro de titanio tiene una fórmula química TiN_xO_y , donde x es del rango de entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1; e y es 1-x.

Según otra variante de realización ventajosa de la invención, dicha pieza mecánica incluye además, entre cada capa de recubrimiento, una capa de difusión transitoria de tamaño nanométrico, esencialmente no porosa, de una solución sólida de al menos un metal de la capa precedente y de al menos un metal de la capa siguiente.

60 Según otra variante de realización concreta de la invención, la pieza mecánica se caracteriza porque el grosor de cada capa de recubrimiento nanométrica es el mínimo igual a aproximadamente 10 nm. Además, el grosor máximo preferido de cada una de estas capas de recubrimiento es de aproximadamente 40 nm.

65 Así, preferiblemente, el grosor de cada capa nanométrica es del rango de entre aproximadamente 10 nanómetros y 40 nanómetros.

Un grosor altamente preferido para cada una de estas capas es de aproximadamente 25 nm.

Según otra característica preferida, la capa de adhesión o la capa de difusión transitoria tiene un grosor del orden de entre 5 y 20%, preferiblemente de aproximadamente 10 %, del grosor de la capa de recubrimiento.

5 Según otra realización ventajosa de la invención, el sustrato se hace de un metal o aleación seleccionado de un acero, en particular acero inoxidable; un titanio o aleación de titanio; o una aleación con memoria de forma.

Este acero puede ser según una primera variante un acero de aleación bajo en carbono.

10 Según otra variante, dicho acero puede ser un acero de aleación alto en carbono. Por bajo en carbono se entiende un acero que tiene menos de aproximadamente 0,05% en peso de carbono.

15 Según otra variante de realización ventajosa de la invención, en dicho sustrato se dispone una capa de adhesión, esencialmente no porosa, nanométrica, seleccionada del grupo que consta de un metal cromo esencialmente puro o aleación de cromo, y de un metal titanio o aleación de titanio, o una combinación sucesiva de ambos.

20 Según otra variante de realización ventajosa de la invención, dicho sustrato es un sustrato plástico, notablemente seleccionado del grupo que consta de un poliéster, una poliamida, un poliuretano, un polietileno, un politetrafluoroetileno, un policarbonato. El sustrato plástico es preferiblemente un policarbonato.

25 Según otra variante de realización ventajosa de la invención, dicha pieza mecánica es un implante médico. Preferiblemente, el implante médico se selecciona del grupo que consta de un implante vascular, tal como un stent, un injerto; un implante ortopédico, tal como un implante de rodilla o un implante de cadera.

Según otra variante de realización ventajosa de la invención, dicha pieza mecánica es un mecanismo de regulación de reloj mecánico, en particular un mecanismo de escape y/o mecanismo de escape para medición del tiempo.

30 Según otra variante de realización ventajosa de la invención, en dicha capa de nitruro de titanio, la proporción de nitrógeno es el máximo estequiométrico, y en particular es del rango de entre 0,7 y 1.

35 Los expertos en la técnica entenderán que, debido a la invención, se resuelven los problemas técnicos previamente expuestos en las finalidades de la invención, de forma simple, de bajo costo, utilizable a escala industrial, sin limitación a ninguna forma concreta de las piezas mecánicas deseadas, que se someten a una alta deformación plástica, o una alta sollicitación de fatiga. La invención permite combinar cualesquiera propiedades mecánicas de un sustrato con las ventajas biocompatibles de las modificaciones superficiales reivindicadas de la invención, incrementando por ello la versatilidad y la opción de sustratos, incluyendo plástico.

40 También se observará que, dentro del alcance de la invención, las capas de recubrimiento nanométricas puede implementarse según técnicas de deposición de capas que proporcionan capas esencialmente no porosas conocidas por los expertos en la técnica. Estas técnicas son, por ejemplo, la deposición física de vapor, la deposición química de vapor, tal como el método de evaporación reactiva activada (llamado ARL), el método de deposición catódica reactiva por corriente continua o magnetrón HF o la deposición reactiva de plasma por arco filtrado, la deposición termoquímica de vapor, la deposición termoquímica organometálica de vapor, la deposición fotoquímica de vapor, los procedimientos sol-gel. Las condiciones de trabajo generales de estos métodos son conocidas por los expertos en esta técnica y aparecerán mejor en la descripción de los ejemplos.

50 La presente invención se ilustrará ahora por medio de ejemplos que se exponen solamente para fines ilustrativos y que, por lo tanto, no tienen la finalidad de limitar el alcance de la invención. Los ejemplos, completados con los dibujos, son una parte integral de la invención; y cualquier elemento, que parezca ser nuevo con respecto al estado de la técnica, se reivindica por sí mismo en su función y como un medio general, como entienden bien por los expertos en la técnica.

55 Descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una fotografía ampliada de un stent de globo coronario intraluminal biocompatible no desplegado que, según una primera realización de la invención, está cubierto por tres capas de recubrimiento, preparadas según el ejemplo 1, representado en la sección transversal de la figura 2.

60 La figura 2 es una sección transversal de una bifurcación del stent representado en la figura 1 donde las tres capas de recubrimiento, preparadas según el ejemplo 1, son claramente evidentes.

65 Y la figura 3 es una sección transversal de una bifurcación de un stent similar al representado en la figura 1 que, según una segunda realización, está cubierto por seis capas de recubrimiento formadas por dos conjuntos de tres capas sucesivas esencialmente idénticas.

Ejemplo 1 de la invenciónStent de globo coronario intraluminal biocompatible que tiene resistencia mecánica mejorada incluyendo TRES capas de recubrimiento superficial

- 5 Se prepara un stent biocompatible que incluye de abajo arriba, y con referencia a las figuras 1 y 2:
- 10 a) un sustrato 1, que constituye el esqueleto de stent, hecho en general de un alambre enrollado en espiral, se prepara aquí con un acero inoxidable de grado médico incluyendo níquel, cromo y bajo en carbono, por ejemplo un acero inoxidable del grado material N° 1.44.35 definido en la EURONORMA equivalente a AISI 316L, que tiene, por ejemplo, una sección transversal de alambre de 0,01 mm², y un diámetro general de stent de 1,5 mm en el estado no desplegado, que puede fabricarse, como es conocido, por ejemplo, por corte con láser de un tubo de metal;
- 15 Este sustrato 1, que ahora representa un stent, se limpia mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia durante 5 minutos a una presión de argón de 2,5² hPa;
- 20 b) una primera capa de difusión transitoria 2 que sirve como una capa de adhesión, que evita o minimiza la formación de fisuras y la propagación de fisuras, de una solución sólida de una aleación metálica preferentemente seleccionada de titanio o cromo, intermedia con las capas de recubrimiento metálica previa y siguiente, de un grosor de 2 a aproximadamente 10 nm, preferiblemente de aproximadamente 5 nm.
- Esta capa de difusión transitoria 2 se obtiene incrementando la presión parcial de nitrógeno de 0 a 16% en volumen durante un tiempo preferentemente de aproximadamente 1 min 30 seg.
- 25 c) una primera capa de recubrimiento 3 de titanio esencialmente puro que tiene un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm;
- c1) Recubrimiento usando pulverización con magnetrón de radiofrecuencia.
- 30 La capa de titanio puro puede depositarse usando pulverización con magnetrón de radiofrecuencia a 3,5³ hPa argón, con una potencia de cátodo de 6 vatios/cm²; 1200 voltios; en esta realización con una polarización RF de 200 voltios. Estos valores pueden modificarse +/- 20%. La duración del recubrimiento es de 3 minutos para un grosor de capa de 40 nanómetros. Consiguientemente, para un grosor preferido de 15 nanómetros, la duración será de 1 min 30 seg.
- 35 c2) Método de recubrimiento de arco filtrado
- Puede usarse igualmente el método de recubrimiento de arco filtrado según el que el recubrimiento de titanio puro se obtiene a una presión de 2⁻⁴ hPa de argón puro con una duración de 1 minuto para obtener un grosor de 40 nanómetros.
- 40 c3) Método de recubrimiento CVD a baja temperatura
- 45 También se puede usar de forma similar un método CVD a baja temperatura según el cual, después de la limpieza por pulverización, se realiza un calentamiento lento hasta 480°C. A continuación, se introduce la medida de gas reactivo, a saber hidrógeno y un compuesto de titanio organometálico para obtener dicha capa de titanio puro a una presión total de 400 hPa con una presión parcial en hidrógeno de 90% y siendo el organometálico 10%.
- 50 d) una segunda capa de transición artificial 4, que sirve como una barrera a la propagación de fisuras, creada por una variación de las presiones parciales de los gases reactivos, incluyendo una solución sólida de una aleación metálica intermedia con las capas de titanio previa y metálica de recubrimiento siguiente, incluyendo aquí nitruro de titanio que tiene un contenido de nitrógeno de entre 0,7 y menos de 1, de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.
- 55 d1) Al usar el método de recubrimiento de pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia, se añade 16% en volumen de nitrógeno al argón a la misma presión total. La duración del recubrimiento para obtener dicha capa de nitruro de titanio es de 8 minutos para 40 nanómetros.
- 60 e) una segunda capa cerámica de recubrimiento 5 de nitruro de titanio esencialmente puro, a saber, donde el contenido de nitrógeno es esencialmente igual a 1 para un átomo de titanio, que tiene un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.
- 65 Al usar el método de recubrimiento por pulverización con magnetrón de radiofrecuencia, para depositar dicha capa, se añade 16% en volumen de nitrógeno al argón a la misma presión total. La duración del recubrimiento para obtener dicha capa de nitruro de titanio es de 8 minutos para 40 nanómetros.

Igualmente, con el método CVD a baja temperatura, se puede introducir una medida de gas reactivo incluyendo hidrógeno y amoníaco y un organometálico de titanio para obtener la capa de nitruro de titanio a una presión total de 400 hPa con una presión parcial de 90% de hidrógeno, 5% de titanio organometálico y 5% de amoníaco.

5 f) una tercera capa de difusión transitoria 6 que evita o minimiza la formación de fisuras y la propagación de fisuras incluyendo una solución sólida de una aleación metálica intermedia con las capas de recubrimiento metálica previa y siguiente, incluyendo aquí oxinitruro de titanio que tiene un contenido de nitrógeno (N) del orden de entre 0,7 y menos de 1 y un contenido de oxígeno igual a un contenido de 1-(N), de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.

10

Esta tercera capa de difusión transitoria 6 de oxinitruro de titanio puede obtenerse de la siguiente manera:

15 - en método de pulverización catódica con magnetrón de RF, se prevé obtener una proporción N/O en la capa de depósito de 3/1, (a saber, aproximadamente 0,75% de nitrógeno para aproximadamente 0,25% de oxígeno), de una proporción en la presión parcial de N/O de 10/1 con una misma presión total de gas de $3.5 \cdot 10^{-3}$ hPa que combina los gases argón + oxígeno + nitrógeno.

La duración del recubrimiento es de aproximadamente 8 minutos para 40 nanómetros.

20 Igualmente, también se puede usar el método de recubrimiento de arco filtrado con la misma relación de nitrógeno y oxígeno; la duración de recubrimiento es de 3 minutos para un grosor de 40 nanómetros.

25 Igualmente, con el método CVD a baja temperatura, el recubrimiento se realiza a una temperatura de 480°C con introducción de la medida de gas reactivo incluyendo hidrógeno, titanio organometálico y amoníaco y oxígeno a una presión total de gas de 400 hPa con presiones parciales de 90% de hidrógeno, 1,5% de titanio organometálico, 5% de amoníaco y 0,5% de oxígeno.

30 g) una tercera capa de recubrimiento 7, que aquí constituye la capa superficial, de oxinitruro de titanio esencialmente puro, a saber, donde el contenido total de nitrógeno y oxígeno es esencialmente igual a 1 para 3 átomos de titanio, que tiene un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.

35 Al usar el método de recubrimiento por pulverización catódica con magnetrón de radio frecuencia, para producir esta capa, se añade 16% volumen de nitrógeno al argón a la misma presión total. La duración de recubrimiento para obtener dicha capa de nitruro de titanio es de 8 minutos para 40 nanómetros.

40 Los expertos en la técnica pueden entender que la novedad y la no obviedad de la invención está en el hecho de que incluye el uso de capas no porosas finas nanoestructuradas que, alternando las propiedades mecánicas, como el módulo de Young E, después su resistencia última al esfuerzo de tracción, proporciona un recubrimiento de tipo cerámico que permite el uso en muchas aplicaciones nuevas hasta ahora inaccesibles para los recubrimientos cerámicos y proporciona integridad superficial a pesar de amplias deformaciones elásticas y plásticas.

45 A modo de ejemplo solamente, en un stent medio de 16 mm de longitud, superficie total, interior (lumen) y periferia de 4 mm^2 , se deposita el equivalente de 4 microgramos de material relevante para una capa de 1 micra de grosor (+/-10%), así según la masa equivalente del stent real.

La invención permite una deformación plástica de al menos 200% y la conservación de su integridad mecánica, incluso después de 380 millones de sollicitaciones alternativas como se muestra en el ejemplo 2.

50 El stent de la invención, ilustrado en las figuras 1 y 2, se sometió a unas pruebas de duración simuladas según la legislación relevante, y después de un tiempo de servicio equivalente a 10 años, no pudo observarse degradación del stent.

El recubrimiento se realizaría preferentemente por deposición reactiva de haz de iones-arco filtrado.

55 **Ejemplo 2 de la invención**

Un stent de globo coronario intraluminal biocompatible que tiene resistencia mecánica mejorada incluyendo SEIS capas de recubrimiento superficial

60 Se prepara una segunda realización de stent con SEIS capas de recubrimiento, como se representa en la figura 3, comenzando, por ejemplo, en el stent de TRES capas de recubrimiento obtenido en el ejemplo 1, usando el mismo método de recubrimiento para el mismo tipo de capa que el descrito en el ejemplo 1, de la siguiente manera;

65 h) se deposita preferentemente una cuarta capa de difusión transitoria 8, que evita o minimiza la formación de fisuras y la propagación de fisuras, sobre la tercera capa de recubrimiento superficial 7, incluyendo una solución sólida de una aleación metálica intermedia con las capas de recubrimiento metálica previa y siguiente, incluyendo

aquí oxinitruro de titanio que tiene un contenido de nitrógeno (N) del orden de entre 0,7 y menos de 1 y un contenido de oxígeno igual al contenido $1 - N$, de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.

5 i) una cuarta capa de recubrimiento 9 esencialmente idéntica a la primera capa de recubrimiento superficial 3, de titanio esencialmente puro, que tiene un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.

10 j) preferentemente una quinta capa de difusión transitoria 10, que evita o minimiza la formación de fisuras y la propagación de fisuras, esencialmente idéntica a la segunda capa de difusión transitoria 4, incluyendo así una solución sólida de una aleación metálica intermedia con las capas de recubrimiento metálica previa y siguiente, incluyendo aquí nitruro de titanio que tiene un contenido de nitrógeno del orden de entre 0,7 y menos de 1, de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.

15 k) una quinta capa de recubrimiento 11, esencialmente idéntica a la segunda capa de recubrimiento superficial 5, así pues de nitruro de titanio esencialmente puro, a saber, donde el contenido de nitrógeno es esencialmente igual a 1 para un átomo de titanio, que tiene un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.

20 l) preferentemente una sexta capa de difusión transitoria 12, que evita o minimiza la formación de fisuras y la propagación de fisuras, esencialmente idéntica a la tercera capa de difusión 6, incluyendo así una solución sólida de una aleación metálica intermedia con la capa de recubrimiento metálica previa y siguiente, incluyendo aquí oxinitruro de titanio que tiene un contenido de nitrógeno (N) del orden de entre 0,7 y menos de 1 y un contenido de oxígeno igual a $1 - N$ contenido, de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.

25 m) una sexta capa de recubrimiento superficial 13, esencialmente idéntica a la tercera capa de recubrimiento superficial 7, también de oxinitruro de titanio esencialmente puro, a saber, donde el contenido total de nitrógeno y oxígeno es esencialmente igual a 1 para 3 átomos de titanio, que tiene un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm, muy preferiblemente de aproximadamente 15 nm.

Dicho stent de seis capas de recubrimiento tiene propiedades mecánicas extraordinarias, notablemente una aptitud excepcionalmente buena para la deformación plástica conjuntamente con una resistencia a la fatiga altamente prolongada.

35 Pruebas mecánicas de fatiga

El stent, obtenido con seis capas de recubrimiento y seis capas adhesivas o transitorias, se sometió a una prueba de fatiga mecánica de la siguiente manera:

40 - el stent se coloca en un globo de un catéter, constituyendo por ello una endoprótesis, que se coloca en un tubo hecho de estane plástico, que es transparente, e imita la arteria en una cámara interna de un módulo de pruebas mecánicas.

45 El tubo de estane es mucho más elástico que el stent, de modo que es la periferia del stent, que resiste la diferencia de presión, impuesta entre la cámara interna y la cámara externa del módulo, sirviendo el tubo de estane solamente como una interfaz.

50 Para proporcionar esfuerzos de fatiga, se aplican ciclos de presión y falta de presión, cuando el stent está en el estado desplegado contra la pared interna del tubo de estane, inyectando un volumen regulable de aire mediante una bomba neumática a la cámara más alta del depósito. La presión se libera poniendo la cámara en contacto con la atmósfera mediante un orificio calibrado.

55 Consiguientemente, la admisión del volumen de aire en la cámara más alta proporciona un aumento de presión dentro del depósito y la cámara externa del módulo, creando por ello una diferencia de presión entre las cámaras interna y externa del módulo. Naturalmente, la comunicación con la atmósfera de la cámara más alta del depósito permite el retorno a presión atmosférica de la cámara externa del módulo.

60 Las pruebas mecánicas propiamente dichas

Para realizar las pruebas mecánicas, se prepararon seis stents idénticos según el ejemplo presente 2, que se colocaron en seis endoprótesis en el módulo, colocándose el stent externamente sobre globos inflables como es conocido en la técnica endoprótesisica

65 Se inflan los globos para desplegar los stents a una presión nominal de 6 bar.

Entonces, el diámetro de la seis stents desplegados se mide, en primer lugar, en el estado no constreñido (presión 0) y luego bajo una presión de fatiga de 40 mm de mercurio, que es la correspondiente in vivo a la presión sanguínea. Se toma una primera medición como ciclo 0 y luego cada 38 millones de ciclos (correspondientes a un año de vida in vivo). Las pruebas de fatiga se paran después de haber realizado 380 millones de ciclos.

5 Cuando se paran las pruebas de fatiga, se mide el diámetro de las seis endoprótesis que se sometieron a las pruebas de fatiga tanto en el estado no constreñido como bajo una presión de fatiga mecánica de 40 mm de mercurio.

10 A continuación, se sacan los stents de la máquina de fatiga.

Se realiza un examen general de las seis endoprótesis según la invención obtenidas según el procedimiento del ejemplo 2 y se comparan con dos endoprótesis no desplegadas y que sirven como stents comparativos.

15 El examen se lleva a cabo con un microscopio electrónico de exploración del estado de la superficie de todas las endoprótesis, examinándose las dos endoprótesis que servían como referencia en el estado no desplegado y después del despliegue a la presión nominal de 6 bar.

20 Las pruebas de fatiga mecánica se exponen en las tablas 1 y 2 siguientes, respectivamente.

En la tabla 1, se midió el diámetro de los stents desplegados bajo una presión de 6 bar, pero cuando no estaban sometidos a ninguna retención o presión después del número de ciclos indicado.

25 Por otra parte, en la tabla 2, se indica el diámetro de los stents medidos cuando estaban sometidos en el estado desplegado a una presión externa de 40 mm Hg, después del número de ciclos indicado.

Tabla I. Diámetro bajo un estado no constreñido de seis stents desplegados diferentes obtenidos en el ejemplo 2

Número de ciclos (millones)	Stent # 1	Stent # 2	Stent # 3	Stent # 4	Stent # 5	Stent # 6
0	2,99	2,98	3,04	3,02	3,02	2,98
38	3,02	3,01	2,98	2,99	2,97	2,98
76	3,08	3,00	3,02	3,02	2,94	2,99
114	3,04	3,03	3,01	3,01	2,98	3,00
152	3,02	3,01	3,03	3,03	2,99	3,01
190	3,01	2,97	3,03	3,02	3,00	3,03
228	3,00	2,98	3,01	3,00	3,01	2,99
266	3,00	2,99	3,03	3,02	3,01	3,00
304	3,05	3,01	3,03	3,02	3,01	3,00
342	3,00	3,01	3,02	3,01	3,04	3,03
380	3,01	3,00	3,00	2,98	3,02	3,03

30 Tabla II. Diámetro de los mismo seis stents que antes bajo una presión externa de 40mm Hg (correspondiente a la presión sanguínea humana)

Número de ciclos (millones)	Stent # 1	Stent # 2	Stent # 3	Stent # 4	Stent # 5	Stent # 6
0	2,97	2,96	2,99	3,00	3,00	2,97
38	3,00	2,98	2,98	2,97	2,97	2,98
76	3,07	2,98	3,02	3,00	2,94	2,98
114	3,04	3,03	3,02	3,00	2,98	3,00
152	3,01	3,01	3,02	3,02	3,00	3,01
190	3,01	3,01	3,03	3,03	3,00	3,02
228	3,00	2,97	3,01	3,02	3,00	2,99
266	2,99	2,96	3,01	3,00	3,00	2,99
304	3,02	3,01	3,02	3,02	3,00	3,01
342	3,00	2,99	3,01	3,00	3,03	3,01
380	3,01	3,01	2,98	2,96	3,01	3,03

35 Se puede ver que no hay diferencia significativa de diámetro después de 380 millones ciclos de pruebas de fatiga, lo que pone de manifiesto la excepcional resistencia mecánica, claramente inesperada, de los stents obtenidos según la invención.

Ejemplo 3 de la invención

Pieza mecánica constituida por un implante corporal médico, por ejemplo, una válvula cardiaca que tiene un recubrimiento cerámico de la invención.

5 Usando deposición reactiva con magnetron de radiofrecuencia en equipo PVD personalizado, actualmente disponible en el mercado particular, se deposita, de forma similar al ejemplo 1, sobre una placa de válvula fina de acero o titanio, una capa nanométrica no porosa similar de cromo para acero, además una capa nanométrica no porosa de titanio esencialmente puro, a la que sigue una capa nanométrica no porosa de nitruro de titanio y una capa nanométrica no porosa final de oxinitruro de titanio. En caso de usar titanio como material base, no hay que aplicar la capa de cromo. Las sucesivas capas de recubrimiento metálicas tienen grosores de 5 a 50 nm, preferentemente de 10 a 15 nm; y las sucesivas capas de recubrimiento cerámico tienen un grosor de 10 a 40 nm.

15 La válvula cardiaca así producida exhibirá una mayor duración y extrema resistencia a la fatiga, que podría dar lugar a descamación del recubrimiento biológico activo. Además, se puede usar el acero inoxidable 316L barato; el conjunto de tres recubrimientos de la invención representa una perfecta barrera a la difusión contra la elución de níquel peligroso del sustrato de acero al flujo sanguíneo.

Ejemplo 4 de la invención

Mecanismos de regulación de reloj mecánico

20 Es conocido que el mecanismo de regulación de los relojes mecánicos, por ejemplo, la rueda de anclaje y escape, figuran entre las piezas mecánicas más solicitadas que conocen los ingenieros.

25 Consiguientemente, se puede obtener un aumento importante de la duración o una disminución del ciclo de mantenimiento si estas piezas mecánicas se recubren con recubrimientos fiables a prueba de fatiga.

4-1 Según la invención, un mecanismo de regulación de reloj mecánico puede recubrirse con capas de la invención, de la siguiente manera:

30 En el sustrato del mecanismo de reloj se puede depositar un recubrimiento nanoestructurado de capas múltiples compuesto de una capa de adhesión de cromo y titanio, la capa transitoria de carbonitruro de titanio o de aluminuro de titanio y una capa final de nitruro de titanio.

35 El recubrimiento puede producirse para satisfacer las necesidades de la producción por CVD a baja temperatura usando precursores inorgánicos u organometálicos a una temperatura de 450 a 500°C. La mezcla de gases puede ser amoníaco y tetracloruro de titanio, con hidrógeno como vehículo y gas de reducción o un precursor organometálico análogo tetrakis-(dimetilamido)titanio y tetrakis-(dietilamido)titanio, que, conjuntamente con amoníaco e hidrógeno, permite una deposición bastante más baja alrededor de 430 a 450°C.

40 4-2 Según una variante de realización, un mecanismo de cronometraje podría recubrirse con una capa de titanio o cromo o sus aleaciones casi seguida de un emparedado que consta de nitruro de titanio, carburo de titanio y carbono parecido a diamante (DLC), asegurando así un mecanismo de cronometraje libre de mantenimiento.

Ejemplo 5 de la invención

Implante de articulación corporal

45 Un implante de articulación corporal, como un implante de cadera o un implante de rodilla, puede recubrirse con al menos una capa de adhesión metálica no porosa de la invención y luego con sucesivas capas funcionales.

50 Esta capa funcional es la optimización de los requisitos biológicos, médicos, físicos y químicos de las realizaciones. En aplicaciones tribológicas, la presencia de al menos una capa de un nitruro de titanio o de un nitruro de hafnio proporciona un coeficiente de rozamiento muy bajo combinado con excelentes propiedades de cohesión y deformación-esfuerzo y propiedades de fatiga de las necesidades biológicas como se ha descrito anteriormente.

55 La invención también puede aplicarse en multitud de piezas mecánicas y, a modo de ejemplo, a las partes flexibles de electrodos de marcapasos, jeringas para aplicación a medio y largo plazo en el cuerpo humano; audífonos electrónicos extraíbles, etc.

60

REIVINDICACIONES

1. Una pieza mecánica que tiene una estructura incluyendo un sustrato (1) y una capa cerámica de recubrimiento (5;11) de grosor nanométrico, para mejorar la resistencia mecánica, **caracterizada porque** incluye, entre el sustrato y la capa cerámica de recubrimiento, una capa de adhesión metálica esencialmente no porosa (2; 4; 6; 8; 10; 12) de tamaño nanométrico que proporciona deformabilidad plástica a la capa de cerámica; donde dicha capa cerámica de recubrimiento (5; 11) es una capa barrera de recubrimiento superior esencialmente no porosa de tamaño nanométrico de nitruro de titanio esencialmente estequiométrico; e incluyendo además, sobre la capa de recubrimiento barrera (5; 11) de nitruro de titanio, otra capa superficial (7; 13) de tamaño nanométrico esencialmente no porosa, que consta esencialmente de oxinitruro de titanio.
2. La pieza mecánica de la reivindicación 1, **caracterizada porque**, cuando el sustrato no incluye, o no está constituido por, titanio o una de sus aleaciones, incluye además una capa de adhesión y/o barrera esencialmente no porosa (2) de tamaño nanométrico incluyendo un metal seleccionado preferiblemente de cromo, o cualquier metal seleccionado del grupo IV A de la tabla periódica.
3. La pieza mecánica de la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** dicha capa metálica de adhesión (2) incluye un metal seleccionado de metal cromo, una aleación de cromo, metal titanio o una aleación de titanio, o su mezcla.
4. La pieza mecánica de la reivindicación 3, donde, después de dicho metal cromo o titanio o sus aleaciones, incluye una capa de difusión transitoria esencialmente no porosa, nanométrica, de un metal o un compuesto metálico del grupo IV A y/o V A de la tabla periódica, seleccionado en especial del grupo que consta de titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo.
5. La pieza mecánica según alguna de las reivindicaciones precedentes, donde dicho sustrato está recubierto con una capa de adhesión (2) de tamaño nanométrico, esencialmente no porosa, de titanio esencialmente puro, seguido de otra capa de recubrimiento barrera de cerámica (5; 11) que consta de una capa de recubrimiento barrera esencialmente no porosa, de tamaño nanométrico, de nitruro de titanio esencialmente estequiométrico.
6. La pieza mecánica de la reivindicación 5, donde incluye además sobre la capa de recubrimiento barrera (5; 11) de nitruro de titanio, otra capa barrera de recubrimiento de cerámica (7; 13) de tamaño nanométrico, esencialmente no porosa, que consta esencialmente de óxido de nitruro de titanio.
7. La pieza mecánica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** incluye además, sobre la capa barrera de cerámica, una segunda capa de recubrimiento no porosa, nanométrica, de titanio esencialmente puro (9).
8. La pieza mecánica de la reivindicación 7, **caracterizada porque** incluye además sobre la segunda capa nanométrica de titanio esencialmente puro (9), una segunda capa de recubrimiento no porosa, nanométrica, de nitruro de titanio esencialmente estequiométrico (11).
9. La pieza mecánica de la reivindicación 8, **caracterizada porque** incluye además, sobre la segunda capa de recubrimiento nanométrica de nitruro de titanio esencialmente estequiométrico (11), una segunda capa superior (13) que consta esencialmente de una capa de recubrimiento no porosa de oxinitruro de titanio.
10. La pieza mecánica de la reivindicación 6 o 9, **caracterizada porque** cada capa de recubrimiento de oxinitruro de titanio tiene una fórmula química TiN_xO_y , donde x es del rango de entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1; e y es 1-x.
11. La pieza mecánica de alguna de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** incluye además, entre cada capa de recubrimiento (1; 3; 5; 7; 9; 11; 13), una capa de difusión transitoria (2; 4; 6; 8; 10) de tamaño nanométrico, esencialmente no porosa, de una solución sólida de al menos un metal de la capa precedente y de al menos un metal de la capa siguiente.
12. La pieza mecánica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el grosor de al menos una o de cada capa de recubrimiento nanométrica es del rango de entre aproximadamente 10 nanómetros y 40 nanómetros.
13. La pieza mecánica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** la capa de adhesión (2) o la capa de difusión transitoria (4; 6; 8; 10; 12) tiene un grosor del orden de entre 5 y 20%, preferiblemente de aproximadamente 10 %, del grosor de la capa de recubrimiento.
14. La pieza mecánica de alguna de las reivindicaciones precedentes, donde el sustrato (1) se hace de un metal o aleación seleccionado de un acero, en particular acero inoxidable; un titanio o aleación de titanio; o una aleación con memoria de forma.

15. La pieza mecánica de la reivindicación 14, incluyendo, en dicho sustrato metálico (1), una capa de adhesión, esencialmente no porosa, nanométrica (2) seleccionada del grupo que consta de un metal cromo esencialmente puro o aleación de cromo, y de un metal titanio o aleación de titanio, o una combinación sucesiva de ambos.
- 5 16. La pieza mecánica según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, **caracterizada porque** dicho sustrato (1) es un sustrato plástico, notablemente seleccionado del grupo que consta de un poliéster, una poliamida, un poliuretano, un polietileno, un politetrafluoroetileno, un policarbonato.
- 10 17. La pieza mecánica de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** dicha pieza mecánica es un implante médico.
- 15 18. La pieza mecánica de la reivindicación 17, **caracterizada porque** el implante médico se selecciona del grupo que consta de un implante vascular, tal como un stent, un injerto; un implante ortopédico, tal como un implante de rodilla o implante de cadera.
- 20 19. La pieza mecánica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada porque** la pieza mecánica es un mecanismo de regulación de reloj mecánico, en particular un escape mecanismo, un mecanismo de escape para medición del tiempo.
- 25 20. La pieza mecánica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde dicha pieza mecánica es un stent de globo coronario intraluminal biocompatible incluyendo de abajo arriba:
- 30 a) un sustrato (1) que constituye el esqueleto de stent, hecho de un alambre enrollado en espiral preparado con un acero inoxidable de grado médico incluyendo níquel, cromo y bajo en carbono;
- 35 b) una primera capa de difusión transitoria (2) que sirve como una capa de adhesión de una solución sólida de una aleación metálica preferentemente seleccionada de titanio o cromo, intermedia con las capas metálicas de recubrimiento previa y siguiente, de un grosor de 2 a aproximadamente 10 nm;
- 40 c) una primera capa de recubrimiento (3) de titanio esencialmente puro que tiene un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm;
- 45 d) una segunda capa de transición artificial (4) que sirve como una barrera a la propagación de fisuras, incluyendo una solución sólida de una aleación metálica intermedia con la capa de titanio previa (3) y la capa de recubrimiento metálica siguiente, incluyendo nitruro de titanio que tiene un contenido de nitrógeno de entre 0,7 y menos de 1, de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm;
- e) una segunda capa cerámica de recubrimiento (5) de nitruro de titanio esencialmente puro donde el contenido de nitrógeno es esencialmente igual a 1 por un átomo de titanio, de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm;
- f) una tercera capa de difusión transitoria (6) que evita o minimiza la formación de fisuras y la propagación de fisuras, incluyendo una solución sólida de una aleación metálica intermedia con la capa previa (5) y la capa de recubrimiento metálica siguiente, incluyendo oxinitruro de titanio que tiene un contenido de nitrógeno (N) de entre 0,7 y menos de 1, y un contenido de oxígeno igual al contenido 1-(N), de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm; y
- g) una tercera capa cerámica de recubrimiento (7) de oxinitruro de titanio esencialmente puro donde el total del contenido de nitrógeno y oxígeno es esencialmente igual a 1 por 3 átomos de titanio, de un grosor del orden de entre 10 nm y 40 nm.

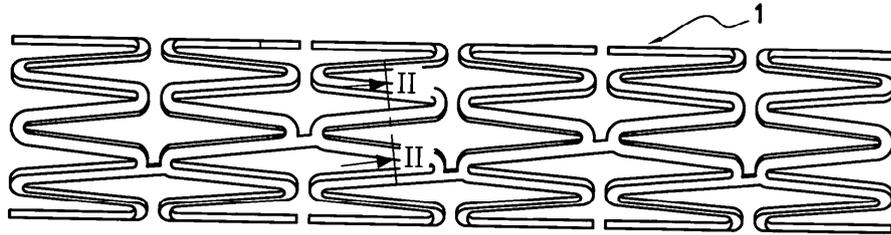


FIG.1

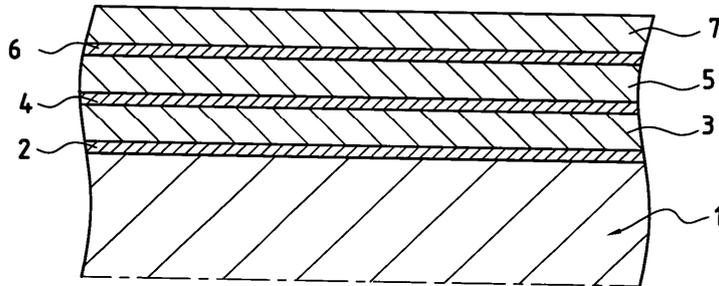


FIG.2

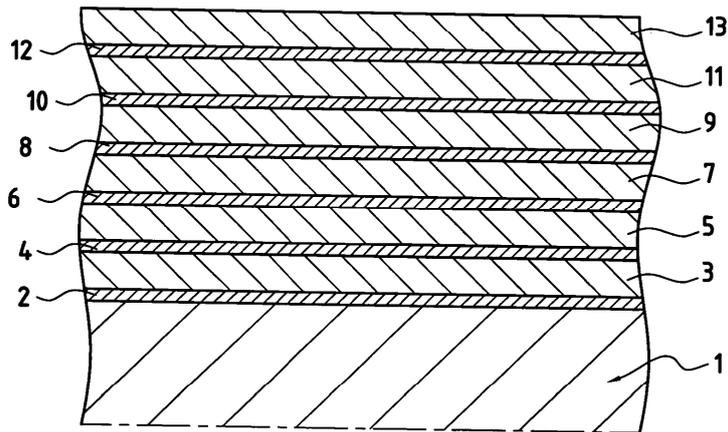


FIG.3