



## OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 715 629

(51) Int. CI.:

C04B 41/91 (2006.01) A61K 6/06 (2006.01) A61L 27/10 (2006.01) C04B 41/53 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

07.07.2008 PCT/EP2008/058763 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 15.01.2009 WO09007338

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 07.07.2008 E 08785947 (6) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 19.12.2018 EP 2170783

(54) Título: Cuerpo cerámico y proceso para la preparación del mismo

(30) Prioridad:

06.07.2007 EP 07111886 30.07.2007 US 935164 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 05.06.2019

(73) Titular/es:

VITA ZAHNFABRIK H. RAUTER GMBH & CO. KG (100.0%)Spitalgasse 3 79713 Bad Säckingen, DE

(72) Inventor/es:

SCHÖNE, ANDRÉ y STEPHAN, MARC

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

#### **Observaciones:**

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

#### **DESCRIPCIÓN**

Cuerpo cerámico y proceso para la preparación del mismo

- 5 La presente invención se refiere a un cuerpo cerámico, un proceso para la preparación del mismo, y el uso de dicho cuerpo cerámico en medicina.
- La cerámica técnica o cerámica de alto rendimiento tienen un número de propiedades que se pueden utilizar para mejorar productos en numerosas aplicaciones en construcción de máquinas y equipo, en tecnología de procesos y producción, en aplicaciones de alta temperatura, en tecnología de precisión, electrotecnología y electrónica y en óptica. Algunos procesos se vuelven incluso posibles solo mediante el uso de cerámica de alto rendimiento. Tales propiedades incluyen:
- Refractariedad y resistencia al choque térmico, altas resistencias y fiabilidad, también en el intervalo de altas temperaturas, bajo coeficiente de expansión térmica, dureza y resistencia a la abrasión, resistencia contra la corrosión química, baja densidad, máxima rigidez, resistencia a largo plazo (sin fatiga).
- Si se emplean de una manera competente, tales materiales pueden lograr ventajas económicas para el usuario comparados con materiales tradicionales (metales, materiales plásticos, vidrio y cerámicas convencionales), por ejemplo, mediante un tiempo de servicio prolongado de los componentes y agregados o mediante una mejora de la eficacia de las reacciones debida a la aplicación de temperaturas más altas. Las limitaciones del uso de materiales cerámicos, por ejemplo, debido a su fragilidad, se pueden evitar usando una construcción que tiene en cuenta los requisitos específicos de las cerámicas.
- Por tanto, se emplean cuerpos cerámicos en bastantes de los campos de tecnología. Como campos de aplicación, además de los campos técnicos, se pueden mencionar, en particular, medicina y medicina dental, donde se emplean cerámicas para implantes. En esta función, compiten con metales, tal como titanio. Sin embargo, no ha sido posible hasta la fecha proporcionar implantes cerámicos con topologías de superficie similares a las de los implantes de titanio, lo que puede tener efectos negativos sobre la integración del implante y el proceso de cicatrización.
  - Los implantes cerámicos previos tienen superficies mecanizadas o arenadas. En especial las superficies arenadas no tienen propiedades mecánicas y microbiológicas óptimas debido al daño de bordes afilados a la superficie y los residuos superficiales del medio de granallado.
- Las superficies de cerámicas se pueden tratar de diferentes maneras.

30

40

45

- El documento DE-A-41 38 214 se refiere a un proceso para la metalización de alta adhesión de cerámicas de nitruro de aluminio. En este proceso, la cerámica se pretrata mecánicamente, se limpia y se somete a postratamiento químico, mediante lo cual se logra una superficie rugosa fina uniforme. Esto permite un anclaje de adhesión muy alta de una metalización de dos etapas aplicada posteriormente.
- El documento US-A-6.296.716 se refiere a un método de limpieza para piezas cerámicas, tal como botes de carburo de silicio como se emplean en la producción de semiconductores. El proceso incluye el lavado de una pieza cerámica virgen o usada con un ácido fuerte, seguido por usar un proceso de limpieza de CO<sub>2</sub> peletizado sobre la pieza limpiada con ácido.
- El documento US-A-5.578.349 se refiere a un proceso para aplicar una capa protectora de óxido de tantalio uniformemente adherente a una parte de una bujía de precalentamiento cerámica para proteger la bujía de precalentamiento de las condiciones medioambientales corrosivas generadas por la combustión de combustibles alternativos en un motor diésel. El recubrimiento se efectúa depositando óxido de tantalio sobre una bujía de precalentamiento de nitruro de silicio por técnicas de deposición por rociado de plasma.
- El documento WO-A-2006/131010 se refiere a un implante cerámico, especialmente un implante dental, que tiene una superficie estructurada o porosa para la inserción al menos parcial en un hueso. Se obtiene una superficie porosa particularmente ventajosa si se modifica en una fusión de sal al menos en áreas del mismo. Estas propiedades de osteointegración excelentes pueden estar causadas en un proceso en el que la superficie se modifica en superficie en una fusión de sal al menos en las áreas expuestas a los huesos y/o tejido blando, opcionalmente después de una modificación de la superficie por ablación anterior.
- 60 En el Journal of Oral Rehabilitation, 2001, 28; 95-101, S. Canay et al. describen un estudio para determinar los efectos de tratamientos de superficie seleccionados en la estructura de superficie de una porcelana de feldespato. Se examinaron tres tratamientos diferentes de ataque químico con diferentes ácidos.
- Un objeto de la presente invención es proporcionar una superficie cerámica que evite las desventajas del estado de la técnica. En particular, se supone que la superficie cerámica permite el crecimiento y unión de tejido óseo y mejora la integración y el proceso de cicatrización cuando se usa en implantes médicos. En particular, se va a lograr un

## ES 2 715 629 T3

acortamiento del tiempo de cicatrización (tiempo hasta la carga) de los implantes cerámicos, de modo que se pueden someter a carga completa antes. Otro objeto es proporcionar un proceso para la preparación de superficies cerámicas.

El objeto se logra mediante un proceso para la preparación de implantes dentales cerámicos que tienen una superficie para mejorar la osteointegración, en donde se realizan las siguientes etapas de proceso para preparar tal superficie:

preparación de un blanco cerámico que tiene una superficie;

10

15

55

60

65

- tratar al menos un área parcial de la superficie del blanco cerámico por granallado de material a una presión de granallado de 1,5 baros a 8 baros y con un tamaño de grano del medio de granallado usado para el granallado de material desde 30 µm a 250 µm;
- seguido por un tratamiento químico de dicha al menos un área parcial de la superficie del blanco cerámico tratado con el proceso de granallado de material;
- seguido por un tratamiento térmico del blanco cuya superficie se ha sometido a dicho granallado de material y tratamientos químicos a temperaturas desde 900°C a 1500°C.

El blanco que se puede emplear en el proceso según la invención puede, pero no necesita, tener una forma definida, tal como la forma de un implante dental o similar.

La invención permite la producción de una microtopografía de nanoestructuras apropiada para el material implicado por la combinación de las etapas individuales de proceso. El tratamiento químico abre grados de libertad que se pueden utilizar para ajustar la topografía y propiedades de la superficie. El postratamiento térmico produce un efecto de ataque químico adicional, el llamado ataque térmico, de modo que los óxidos mezclados para ajustar las propiedades deseadas pueden difundir a posiciones cristalográfica/energéticamente favorables de las redes de cristal y dejan una superficie de nanoestructuras sin márgenes "afilados". Esto aplicado, por ejemplo, a óxidos de zirconio, en los que se puede lograr una microtopografía sin la formación de los fluoruros de zirconio indeseables ajustando el tiempo de ataque químico. Una ventaja es la integración biológica más rápida de un implante en el hueso que se puede esperar con tal superficie.

La preparación del blanco cerámico se efectúa, por ejemplo, por procesos de formación, tal como el prensado isostático, para obtener un blanco precursor que se compacta por sinterización, especialmente sinterización atmosférica y/o prensado isostático caliente. Además de la sinterización atmosférica, también se puede usar sinterización en una atmósfera de gas de un tipo diferente, tal como en presencia de hidrógeno, para proporcionar propiedades diferentes. Además, se pueden usar prensado uniaxial, moldeado por inyección cerámica y moldeado por inyección a baja presión como procesos para la preparación del blanco precursor. Los componentes óxidos que se emplean habitualmente para la preparación de un blanco cerámico se someten a los procesos de formado en forma pulverizada. Los procesos relevantes se describen, por ejemplo, en E. Kruse et al.: Technologie der Keramik-I, Volumen 2: Mechanische Prozesse (1982), para prensado en seco y prensado isostático y en J. Kriegesmann: Keramische Werkstoffe, Capítulo 3.6.3.0; B.W. Hofer, Heißisostatisches Pressen (1993), para prensado isostático caliente. El blanco precursor puede después ser tratado en superficie si su resistencia es suficiente para aguantar el proceso de tratamiento de superficie mecánico.

Los componentes óxidos incluyen, en particular, óxidos de los metales aluminio, zirconio, itrio, cerio, hafnio, magnesio y, en bajas proporciones, también hierro, lantano, cromo, estroncio, silicio, calcio.

45 El tamaño de las partículas que se pueden emplear en el proceso según la invención no es crítico ya que todos los tamaños que son habituales en la producción de cerámica se pueden emplear. Típicamente, el tamaño de partícula está en un intervalo desde 0,1 μm a 3 μm, especialmente desde 0,3 μm a 1 μm.

En una forma de realización del proceso según la invención, el blanco cerámico se compacta en esta etapa de proceso a una densidad de ≥ 90% al 99,9% de la densidad teórica (100% sin poros).

Si la coloración obtenida después de la etapa de proceso de la producción del blanco precursor es indeseable, puede ser recomendable una denominada calcinación con calor blanco. "Calcinación con calor blanco" significa la sinterización o recocido de la cerámica en una atmósfera oxidativa después del prensado isostático caliente. El blanco cerámico preparado se puede procesar por procesos de ablación para formado adicional. Como el proceso de ablación, se puede usar, por ejemplo, pulverizado, molido, procesos de ablación por láser y/o pulido.

En una etapa adicional del proceso según la invención, el blanco cerámico preparado como se ha descrito anteriormente y opcionalmente llevado a la forma deseada por procesos de ablación se procesa adicionalmente en una etapa de proceso de ablación. La etapa de proceso mecánico para procesar la superficie del blanco cerámico finalmente produce una rugosidad mayor de la superficie del blanco cerámico. Es suficiente poner rugosa la parte del blanco que se va a anclar al hueso, y opcionalmente el cuello del implante.

El proceso según la invención se puede realizar, en particular, por procesos de granallado de material por medio de partículas duras, tal como corindón, diamante, carburo de silicio. El granallado de material se realiza a una presión de granallado desde 1,5 baros a 8 baros, o incluso de 2,5 baros a 8 baros o más dependiendo del tamaño del grano del

# ES 2 715 629 T3

medio de granallado o su estado, especialmente de 4 baros a 6 baros. En particular, se usa  $Al_2O_3$  como el medio de granallado. El tamaño del grano del medio de granallado, especialmente  $Al_2O_3$ , es desde 30  $\mu$ m a 250  $\mu$ m, especialmente desde 30  $\mu$ m a 130  $\mu$ m.

- Según la invención, el tratamiento mecánico va seguido por un tratamiento químico. Según la invención, el tratamiento químico se efectúa, por ejemplo, por ataque químico de la superficie del blanco cerámico por tratamiento con ácido fluorhídrico, soluciones que contienen ácido fluorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o fusiones de sal. Típicamente, dichas soluciones que contienen ácido fluorhídrico son HF en agua. El documento US-A-6.969.688 describe solventes y un ácido que contiene halógeno, el solvente incluye al menos uno de los siguientes componentes: H<sub>2</sub>O, alcohol, tetrahidrofurano (THF), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y dimetilsulfóxido (DMSO), y el ácido que contiene halógeno incluye al menos uno de los siguientes componentes: HF, HBr, HI y HClO<sub>4</sub>.
  - Como agentes de ataque químico en el proceso según la invención, como fusiones de sales se pueden usar, por ejemplo, las mencionadas en el documento WO-A-2006/131010. Según una primera forma de realización preferida del proceso, la fusión de sal es una fusión de sal de nitratos alcalinos y/o alcalinotérreos, hidróxidos alcalinos y/o alcalinotérreos o haluros alcalinos y/o alcalinotérreos, o una mezcla de tales sales. La fusión de sal puede comprender al menos un hidróxido, especialmente un hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo. Como fusiones de sales (eutécticas), se pueden emplear las que consisten exclusivamente en uno o varios hidróxidos, especialmente uno o varios hidróxidos alcalinos y/o alcalinotérreos. Las mezclas pueden ser binarias, ternarias o incluso superiores. En particular, se usa una fusión de sal que esencialmente consiste en hidróxidos alcalinos, tal como hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio y/o hidróxido de litio. Pueden estar presentes adicionalmente componentes minoritarios, típicamente en un intervalo de menos del 5% o incluso menos del 2%, de otras sales u otros aditivos, sea para ajustar la actividad del ataque ácido o para ajustar la temperatura de la fusión.
- Por ejemplo, se pueden emplear fusiones de sales binarias, por ejemplo, de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, los dos componentes están presentes en una proporción desde 2:1 a 0,5:1, especialmente en un intervalo desde 1,5:1 a 0,75:1. Con tales fusiones de sales binarias, que consisten especialmente en los componentes mencionados, el proceso se realiza, por ejemplo, a una temperatura en un intervalo desde 100 a 600°C, especialmente a una temperatura en un intervalo desde 150 a 250°C.
  - Por ejemplo, fusiones de sales ternarias de hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de litio también demuestran ser útiles, estos tres componentes se usan en una proporción en un intervalo de 10-20:4-10:0,5-2, especialmente en un intervalo de 14:6:1. Con tales fusiones de sales ternarias, el proceso se puede realizar a una temperatura desde 100 a 400°C, especialmente a una temperatura en un intervalo desde 150 a 250°C.
  - En general, se puede decir que una fusión de sal se puede usar típicamente a una temperatura en un intervalo desde 80 a 1300°C, especialmente en un intervalo desde 150 a 600°C.
- Al menos en áreas particulares, la superficie que se va a procesar se expone a una fusión de sal, por ejemplo, en forma de un baño, durante un periodo desde 10 minutos a 300 horas o desde 10 a 100 horas, especialmente desde 25 a 35 horas. Sin embargo, otros tiempos, preferiblemente al menos una hora, también se pueden usar dependiendo de los resultados que se van a obtener.
- Usando la duración de la exposición del blanco al medio de ataque químico, la condición de la superficie se puede ajustar, por ejemplo. Por tanto, cuando ácidos que contienen flúor, tal como ácido fluorhídrico, actúan durante un periodo de tiempo corto, se suprime la formación de cantidades notables de fluoruros de zirconio. Si se desea, se pueden excluir áreas parciales del ataque químico, por ejemplo, evitando el contacto de las mismas con el agente de ataque químico o cubriendo la superficie de tales áreas parciales con sustancias que resisten el contacto con el agente de ataque químico, por ejemplo, cera, PE, PP.
  - Después del tratamiento mecánico y químico de la superficie del blanco cerámico, el proceso según la invención proporciona un tratamiento térmico. El tratamiento térmico se efectúa a temperaturas desde 900°C a 1500°C, especialmente de 1200°C a 1400°C.
- Según la invención, el proceso se realiza, por ejemplo, en una atmósfera oxidativa. Los tiempos de mantenimiento a la temperatura final deseada son desde 1 h a 5 h, en particular.
- El tratamiento térmico se efectúa después de los tratamientos mecánico y químico, en donde las etapas del proceso según la invención se pueden realizar después de los procesos de preparación del blanco cerámico. El procesamiento mecánico se puede realizar antes del prensado isostático caliente, seguido por procesamiento mecánico y tratamiento químico por el proceso según la invención. El tratamiento térmico también puede ser coincidente con el prensado isostático caliente. Además, el proceso de preparación del blanco y modificación de la superficie se puede realizar entre el prensado isostático caliente y la calcinación con calor blanco. Por tanto, la calcinación con calor blanco sería la misma que el proceso térmico final.

65

15

20

30

## ES 2 715 629 T3

La invención también se refiere a un cuerpo cerámico con una superficie que se puede obtener por el proceso según la invención. El cuerpo cerámico según la invención tiene una superficie singular que se puede interpretar como una superposición de una superficie microestructurada introducida por el tratamiento mecánico, y una superficie nanoestructurada. Típicamente, los valores de rugosidad (Ra) de la superficie están dentro de un intervalo desde 0,5 μm a 2,5 μm, especialmente desde 0,9 μm a 1,8 μm.

El cuerpo cerámico según la invención se puede usar como un implante dental. Las rugosidades formadas por el proceso según la invención se establecieron con un dispositivo de medición de la rugosidad de superficie Hommel Tester T8000 (calibrador con una punta de diamante de 2 µm de radio y ángulo de abertura de 60°). Los valores Ra medidos están en un intervalo desde 0,5 µm a 2,5 µm, especialmente en un intervalo desde 0,9 µm a 1,8 µm.

La invención se explicará adicionalmente de forma ilustrativa en lo siguiente.

#### Ejemplo 1:

15

5

10

Se presinterizó una muestra de 3Y-TZP-A a 1350°C, y su superficie posteriormente se arenó con polvo de corindón de 130 um a una presión de 6 baros a una distancia de granallado de 4 cm. Después de que se limpiara la muestra. se sometió a ataque químico en ácido fluorhídrico al 38-40% durante 8 horas. Por último, la muestra se mojó en aqua, se secó y resinterizó a 1500°C durante una hora.

20

Con un dispositivo de medición de la rugosidad de superficie Hommel Tester T8000 y un calibrador con una punta de diamante (2 µm de radio y ángulo de abertura de 60°), se determinó la rugosidad de la superficie resultante (DIN EN ISO 4287). La velocidad de medida fue 0,15 mm/s:

25

$$R_a$$
 = 2,11  $\mu$ m;  $R_z$  = 15,56  $\mu$ m;  $R_t$  = 19,43  $\mu$ m, y  $R_{max}$  = 18,51  $\mu$ m.

Las figuras 1a y 1b muestran las superficies obtenidas a 2000 x y 10.000 x aumentos, respectivamente.

#### Ejemplo 2 (fuera de la invención):

30

Se presinterizó una muestra de 3Y-TZP-A a 1350°C. Después de que se limpiara la muestra, se sometió a ataque químico en ácido fluorhídrico al 38-40% durante 8 horas. Por último, la muestra se mojó en aqua, se secó y resinterizó a 1500°C durante una hora.

35

Con un dispositivo de medición de la rugosidad de superficie Hommel Tester T8000 y un calibrador con una punta de diamante (2 µm de radio y ángulo de abertura de 60°), se determinó la rugosidad de la superficie resultante (DIN EN ISO 4287). La velocidad de medida fue 0,15 mm/s:

 $R_a$  = 1,86  $\mu$ m;  $R_z$  = 15,82  $\mu$ m;  $R_t$  = 18,64  $\mu$ m, y  $R_{max}$  = 17,93  $\mu$ m.

40

Las figuras 2a y 2b muestran las superficies obtenidas a 2000 x y 10.000 x aumentos, respectivamente.

# Ejemplo 3:

45 Se presinterizó una muestra de Y-TZP-A a 1500°C, y su superficie posteriormente se arenó con polvo de corindón de 50 um a 6 baros y a una distancia de granallado de 4 cm. Después de que se limpiara la muestra, se sometió a ataque químico en ácido fluorhídrico al 38-40% durante 1 hora. Por último, la muestra se mojó en agua, se secó y resinterizó a 1400°C durante una hora.

50

Con un dispositivo de medición de la rugosidad de superficie Hommel Tester T8000 y un calibrador con una punta de diamante (2 µm de radio y ángulo de abertura de 60°), se determinó la rugosidad de la superficie resultante (DIN EN ISO 4287). La velocidad de medida fue 0,15 mm/s:

 $R_a = 0.935 \mu m$ ;  $R_z = 6.786 \mu m$ ;  $R_{max} = 7.803 \mu m$ .

#### REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de implantes dentales cerámicos que tienen una superficie para mejorar la osteointegración, en donde se realizan las siguientes etapas de proceso para preparar tal superficie:

5

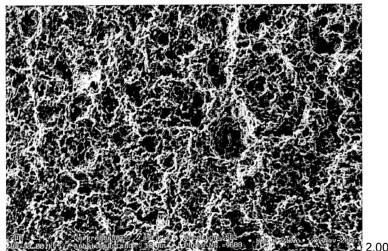
10

15

20

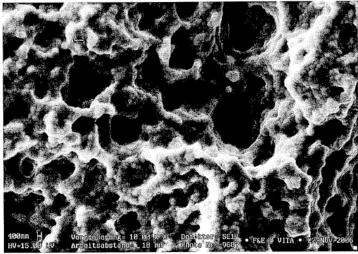
35

- preparación de un blanco cerámico que tiene una superficie que está opcionalmente compactada a una densidad de ≥ 90% al 99,9% de la densidad teórica;
- tratar al menos un área parcial de la superficie del blanco cerámico por granallado de material a una presión de granallado desde 1,5 baros a 8 baros y con un tamaño de grano del medio de granallado usado para el granallado de material desde 30 μm a 250 μm, en particular produciendo una rugosidad mayor de la superficie del blanco cerámico, en particular, si dicho proceso de granallado se realiza por medio de partículas duras, tal como corindón, diamante, carburo de silicio;
- seguido por un tratamiento químico de dicha al menos un área parcial de la superficie del blanco cerámico tratado con el proceso de granallado de material, en particular en donde dicho tratamiento químico de la superficie del blanco cerámico antes o después del procesamiento mecánico de la superficie del blanco cerámico se efectúa por ataque ácido de la superficie del blanco cerámico, preferiblemente por tratamiento con ácido fluorhídrico, soluciones que contienen ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, HBr, HI y HCIO<sub>4</sub>, opcionalmente en solventes y/o fusiones de sales;
- seguido por un tratamiento térmico del blanco cuya superficie se ha sometido a dichos tratamientos de granallado de material y químico a temperaturas desde 900°C a 1500°C.
- 2. El proceso según la reivindicación 1, en donde se efectúa calcinación con calor blanco después de que el blanco cerámico se haya preparado.
- 25 3. El proceso según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho blanco cerámico se procesa además por un proceso de ablación para formado, en particular, por pulverizado, molido, un proceso de ablación por láser y/o pulido.
- El proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho granallado de material se realiza
  a una presión de granallado desde 2,5 baros a 8 baros o desde 4 baros a 6 baros, el medio de granallado, especialmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se emplea con un tamaño de grano desde 30 μm a 130 μm.
  - 5. El proceso según la reivindicación 1, en donde dichas soluciones que contienen ácido fluorhídrico son HF en agua.
  - 6. El proceso según la reivindicación 1, en donde dichas fusiones de sales son las que consisten en nitratos alcalinos y/o alcalinotérreos o haluros alcalinos y/o alcalinotérreos, o una mezcla de tales sales y/o hidróxidos alcalinos y/o alcalinotérreos.
- 40 7. El proceso según la reivindicación 6, en donde el tratamiento térmico posterior se realiza en una atmósfera oxidativa con tiempos de mantenimiento a la temperatura final desde 1 h a 5 h.
  - 8. Un cuerpo cerámico que tiene una superficie obtenible por un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
  - 9. El cuerpo cerámico según la reivindicación 8 cuya superficie es una superposición de una superficie microestructurada introducida por el tratamiento mecánico, y una superficie nanoestructurada.
- 10. El cuerpo cerámico según las reivindicaciones 8 y/o 9 que tiene una rugosidad de superficie Ra desde 0,5  $\mu$ m a 2,5  $\mu$ m medido según DIN EN ISO 4287.
  - 11. Uso del cuerpo cerámico según al menos una de las reivindicaciones 8 a 10 como un implante dental.



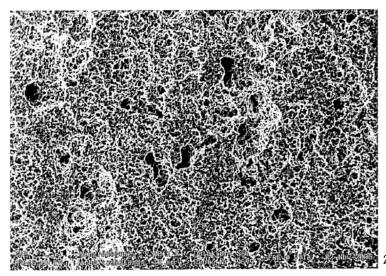
2.000 x aumentos

Fig. 1a



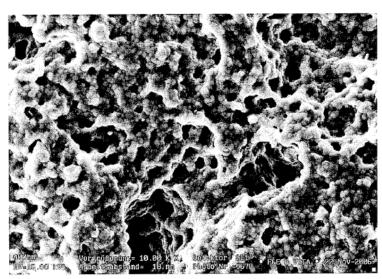
10.000 x aumentos

Fig. 1b



2.000 x aumentos

Fig. 2a



10.000 x aumentos

Fig. 2b