(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 796 371**

(51) Int. Cl.:

C22C 23/04 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2013** **PCT/EP2013/062876**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014** **WO14001191**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2013** **E 13729770 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020** **EP 2864514**

(54) Título: **Aleación de magnesio, método para la producción de la misma y uso de la misma**

(30) Prioridad:

26.06.2012 US 201261664229 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2020

(73) Titular/es:

BIOTRONIK AG (100.0%)
Ackerstrasse 6
8180 Bülach, CH

(72) Inventor/es:

MUELLER, HEINZ;
UGGOWITZER, PETER y
LOEFFLER, JOERG

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 796 371 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

Aleación de magnesio, método para la producción de la misma y uso de la misma

Esta solicitud de patente se refiere a un implante biodegradable hecho de una aleación de magnesio y a un método para la producción del mismo.

Es sabido que las propiedades de las aleaciones de magnesio quedan definidas decisivamente por el tipo y la cantidad de los elementos de aleación y las impurezas, así como por las condiciones de producción. Los efectos de los elementos de aleación y las impurezas en las propiedades de las aleaciones de magnesio son conocidos desde hace tiempo por los expertos en la técnica e ilustran la compleja naturaleza de la determinación de las propiedades de aleaciones de magnesio binarias o ternarias para su uso como materiales para implantes.

El elemento de aleación usado más frecuentemente para el magnesio es el aluminio, que da lugar a una mayor resistencia a la tracción, debido al endurecimiento por solución sólida y precipitación y la formación de grano fino, pero también a microporosidad. Además, en la masa fundida, el aluminio desplaza el límite de precipitación del hierro hacia contenidos de hierro muy inferiores para los cuales las partículas de hierro precipitan o forman partículas intermetálicas junto con otros elementos.

Los elementos acompañantes no deseados en las aleaciones de magnesio incluyen hierro, níquel, cobalto y cobre, que causan un aumento considerable de la tendencia a la corrosión debido a su naturaleza electropositiva.

El manganeso puede encontrarse en todas las aleaciones de magnesio para fundición y fija hierro en forma de precipitaciones de AlMnFe, con lo que se reduce la formación de elementos locales. Por otro lado, el manganeso no es capaz de fijar todo el hierro y, por tanto, en la masa fundida siempre queda un resto de hierro y un resto de manganeso.

El silicio reduce la colabilidad y la viscosidad y, a medida que aumenta el contenido de Si, ha de esperarse peor comportamiento frente a la corrosión. El hierro, el manganeso y el silicio tienen una tendencia muy alta a formar una fase intermetálica.

El potencial electroquímico de esta fase es muy elevado y de este modo puede actuar como cátodo para controlar la corrosión de la matriz de la aleación.

Como resultado del endurecimiento por solución sólida, el cinc mejora las propiedades mecánicas y produce un refinamiento del grano, pero también conduce a microporosidad, con tendencia al inicio de la fisuración en caliente para un contenido del 1,5 al 2 % en peso en aleaciones binarias de Mg-Zn y ternarias de Mg-Al-Zn.

Las adiciones de aleación a base de circonio aumentan la resistencia a la tracción sin reducir la expansión y conducen al refinamiento del grano, pero también alteran considerablemente la recristalización dinámica, lo que se manifiesta en un aumento de la temperatura de recristalización que, por consiguiente, requiere gran consumo de energía. Además, el circonio no puede añadirse a masas fundidas que contienen aluminio y silicio, porque se pierde el efecto de refinamiento del grano.

Las tierras raras tales como Lu, Er, Ho, Th, Sc e In muestran todas un comportamiento químico similar y forman sistemas eutécticos con solubilidad parcial en el lado rico en magnesio de los diagramas de la fase binaria, de tal modo que es posible el endurecimiento por precipitación.

Se sabe que la adición de otros elementos de aleación, junto con las impurezas, provoca la formación de diferentes fases intermetálicas en las aleaciones binarias de magnesio. Por ejemplo, la fase intermetálica de $Mg_{17}Al_{12}$ que se forma en los bordes de los granos es quebradiza y limita la ductilidad. En comparación con la matriz de magnesio, esta fase intermetálica es más noble y capaz de formar elementos locales, con lo que el comportamiento frente a la corrosión empeora.

Además de estos factores de influencia, las propiedades de las aleaciones de magnesio también dependen decisivamente de las condiciones de producción metalúrgica. Los métodos de fundición convencionales introducen impurezas automáticamente cuando se añaden los elementos de aleación al formar la aleación. Por consiguiente, la técnica anterior (documento US 5.055.254 A) define límites de tolerancia para las impurezas en las aleaciones de magnesio para fundición, por ejemplo, para una aleación de magnesio-aluminio-cinc que contiene aproximadamente del 8 al 9,5 % en peso de Al y del 0,45 al 0,9 % en peso de Zn, menciona límites de tolerancia del 0,0015 al 0,0024

% en peso de Fe, el 0,0010 % de Ni, del 0,0010 al 0,0024 % en peso de Cu y no menos del 0,15 al 0,5 % en peso de Mn.

Los límites de tolerancia para impurezas en el magnesio y las aleaciones del mismo, así como las condiciones de producción se mencionan en numerosos documentos conocidos y se exponen en % en peso como sigue:

Aleación	Producción	Estado	Fe	Fe/Mn	Ni	Cu
Mg puro	Sin información		0,017		0,005	0,01
AZ91	Fundición a presión	F		0,032	0,005	0,040
	Fundición a alta presión			0,032	0,005	0,040
	Fundición a baja presión			0,032	0,001	0,040
		T4		0,035	0,001	0,010
		T6		0,046	0,001	0,040
	Fundición a presión por gravedad	F		0,032	0,001	0,040
AM60	Fundición a presión	F		0,021	0,003	0,010
AM50	Fundición a presión	F		0,015	0,003	0,010
AS41	Fundición a presión	F		0,010	0,004	0,020
AE42	Fundición a presión	F		0,020	0,020	0,100

Se ha observado que estas definiciones de tolerancia no son suficientes para excluir de manera fiable la formación de fases intermetálicas promotoras de la corrosión, las cuales en cuanto a electroquímica tienen un potencial más noble que la matriz de magnesio.

Los implantes biodegradables (implantes ortopédicos, traumatológicos o cardiovasculares) requieren una función de soporte de carga y, por consiguiente, resistencia, junto con suficiente capacidad de expansión, durante los periodos de soporte fisiológicamente necesarios de los mismos. Sin embargo, especialmente a este respecto, los materiales de magnesio conocidos no pueden ni aproximarse a las propiedades alcanzadas por los implantes permanentes, por ejemplo, de titanio, aleaciones de CoCr y aleaciones de titanio. La tensión de rotura R_m para implantes permanentes es de aproximadamente 500 MPa a >1.000 MPa, mientras que, hasta ahora, la de los materiales de magnesio es <275 MPa y en la mayoría de los casos <250 MPa.

Otra desventaja de muchos materiales técnicos de magnesio es que en los mismos solo hay una pequeña diferencia entre la tensión de rotura R_m y el límite elástico convencional R_p. En el caso de los implantes que permiten una deformación plástica, tales como los stents cardiovasculares, esto significa que no hay más resistencia contra la deformación después de la deformación inicial del material y que las regiones que ya se han deformado se siguen deformando sin ningún aumento de la carga, lo que puede causar el sobreestiramiento de partes del componente y puede producirse una fractura.

Muchos materiales de magnesio, tales como las aleaciones que contienen del 3 al 10 % en peso de Al y menos del 1 % en peso de Zn y Mn (grupo AZ), por ejemplo, muestran adicionalmente una asimetría mecánica claramente pronunciada, que se manifiesta en la diferencia de las propiedades mecánicas, especialmente del límite elástico convencional R_p con la carga de tracción y la carga de compresión. Tales asimetrías se crean, por ejemplo, durante los procesos de moldeo, tales como extrusión, laminado y embutición, que se usan para producir productos semiacabados adecuados. Una diferencia demasiado grande entre el límite elástico convencional R_p durante la tracción y el límite elástico convencional R_p durante la compresión puede resultar en una deformación heterogénea de un componente, tal como un stent cardiovascular, que posteriormente sufre una deformación multiaxial, y puede causar su fisuración y fractura.

A causa del bajo número de sistemas de deslizamiento cristalográfico, en general, las aleaciones de magnesio pueden formar también texturas durante los procesos de moldeo tales como extrusión, laminado y embutición usados para producir productos semiacabados adecuados mediante la orientación los granos durante el proceso de

moldeo. Específicamente, esto significa que el producto semiacabado tiene propiedades diferentes en diferentes direcciones en el espacio. Por ejemplo, se obtiene alta deformabilidad o alargamiento de rotura en una dirección en el espacio después del moldeo y se obtiene baja deformabilidad o alargamiento de rotura en otra dirección en el espacio. La formación de tales texturas también debería evitarse, porque un stent está sometido a una gran deformación plástica y un reducido alargamiento de rotura aumenta el riesgo de fallo del implante. Un método para evitar sustancialmente tales texturas durante el moldeo es ajustar un grano tan fino como sea posible antes del moldeo. A causa de la estructura de red hexagonal de los materiales de magnesio, estos materiales tienen baja capacidad de deformación a temperatura ambiente, lo que se caracteriza por un deslizamiento en el plano de base. Si el material tiene adicionalmente una microestructura gruesa, es decir, un grano grueso, se produce forzosamente la denominada maclación en la deformación posterior, en la que tiene lugar una fuerza de cizallamiento, la cual transforma una región del cristal en una posición que es especularmente simétrica a la posición inicial.

Los bordes de grano gemelos resultantes constituyen puntos débiles en el material, donde comienza una fisuración incipiente, especialmente con deformación plástica, que en último término conduce a la destrucción del componente.

Si el grano de los materiales del implante es suficientemente fino, el riesgo de fallo de tal implante se reduce considerablemente. Por consiguiente, los materiales para implantes deben tener un grano tan fino como sea posible para prevenir tales fuerzas de cizallamiento no deseadas.

Todos los materiales técnicos de magnesio disponibles para implantes están sometidos a alta corrosión en los medios fisiológicos. En la técnica anterior se han realizado esfuerzos para frenar la tendencia a la corrosión proporcionando a los implantes un recubrimiento inhibidor de la corrosión, por ejemplo, a base de materiales poliméricos (documentos EP 2085100 A2, EP 2384725 A1), una solución de conversión acuosa o alcohólica (documento DE 102006060501 A1) o un óxido (documentos DE 102010027532 A1, EP 0295397 A1).

El uso de capas de pasivación poliméricas es muy controvertido, ya que virtualmente todos los polímeros apropiados causan también a veces fuertes inflamaciones en el tejido. Las estructuras delgadas sin tales medidas protectoras no alcanzan los periodos de soporte requeridos. La corrosión de implantes traumatológicos de paredes delgadas viene a menudo acompañada de una pérdida excesivamente rápida de la resistencia a la tracción, lo que supone una carga adicional por la formación de excesivas cantidades de hidrógeno por unidad de tiempo. La consecuencia son inclusiones de gas no deseadas en los huesos y el tejido.

En el caso de implantes traumatológicos con mayores secciones transversales, es necesario poder controlar deliberadamente el problema del hidrógeno y la tasa de corrosión del implante por medio de la estructura de los mismos.

Específicamente con implantes biodegradables, se desea la máxima biocompatibilidad de los elementos, ya que todos los elementos químicos contenidos son absorbidos por el cuerpo después de su descomposición. En cualquier caso, deberán evitarse elementos de gran toxicidad tales como Be, Cd, Pb, Cr y similares.

Las aleaciones de magnesio degradables son especialmente adecuadas para la implementación de implantes que han sido empleados de muy diversas formas en la tecnología médica moderna. Los implantes se usan, por ejemplo, para el soporte de vasos sanguíneos, órganos huecos y sistemas venosos (implantes endovasculares tales como stents) y para la sujeción y fijación temporal de implantes de tejidos y trasplantes de tejidos, pero también con fines ortopédicos, tales como clavos, placas o tornillos. Una forma de implante usada de manera particularmente frecuente es el stent.

La implantación de stents ha quedado establecida como una de las medidas terapéuticas más eficaces para el tratamiento de enfermedades vasculares. Los stents tienen la finalidad de asumir una función de soporte en los órganos huecos de un paciente. Para este fin, los stents de diseños convencionales tienen una estructura de soporte afiligranada que comprende una armadura metálica, que está presente inicialmente en forma comprimida para su introducción en el cuerpo y que se expande en el sitio de la aplicación. Una de las principales áreas de aplicación de tales stents es ensanchar y mantener abiertas de manera permanente o temporal constricciones vasculares, particularmente constricciones (estenosis) de los vasos sanguíneos coronarios. Además, se conocen stents para aneurismas que se usan fundamentalmente para cerrar el aneurisma. La función de soporte se proporciona adicionalmente.

El implante, notablemente el stent, tiene un cuerpo basal hecho de un material para implantes. Un material para implantes es un material no vivo que se emplea para aplicaciones en medicina e interacciona con sistemas biológicos. Un requisito previo básico para el uso de un material como material para implantes, el cual está en contacto con el entorno corporal cuando se usa del modo previsto, es la compatibilidad del mismo con el cuerpo (biocompatibilidad). Para los fines de la presente invención, la biocompatibilidad deberá entenderse como la

capacidad de un material para inducir una reacción apropiada de los tejidos en una aplicación específica. Esto incluye una adaptación de las propiedades químicas, físicas, biológicas y de morfología superficial de un implante al tejido del receptor, con el fin de obtener una interacción clínicamente deseada. La biocompatibilidad del material para implantes también depende del proceso temporal de la reacción del biosistema en el que se implanta. Por ejemplo, pueden producirse irritaciones e inflamaciones en un plazo relativamente breve, que pueden conducir a cambios en los tejidos. Por tanto, en función de las propiedades del material para implantes, los sistemas biológicos reaccionan de modos diferentes. Según la reacción del biosistema, los materiales para implantes pueden dividirse en materiales bioactivos, bioinertes y degradables o reabsorbibles.

Los materiales para implantes comprenden polímeros, materiales metálicos y materiales cerámicos (como recubrimientos, por ejemplo). Los metales y aleaciones metálicas biocompatibles para implantes permanentes comprenden, por ejemplo, aceros inoxidables (tales como 316L), aleaciones a base de cobalto (tales como aleaciones de fundición de CoCrMo, aleaciones de forja de CoCrMo, aleaciones de forja de CoCrWNi y aleaciones de forja de CoCrNiMo), titanio técnicamente puro y aleaciones de titanio (tales como titanio cp, $TiAl_6V_4$ o $TiAl_6Nb_7$) y aleaciones de oro. En el campo de los stens biocorrosibles, se propone el uso de magnesio o hierro técnicamente puro, así como aleaciones básicas biocorrosibles de los elementos magnesio, hierro, cinc, molibdeno y tungsteno.

El uso de aleaciones biocorrosibles de magnesio para implantes temporales con estructuras afiligranadas se ve dificultado en particular por el hecho de que la degradación del implante avanza muy rápidamente *in vivo*. Para reducir la tasa de corrosión, que es la velocidad de degradación, se proponen diferentes estrategias. Por un lado, se ha intentado ralentizar la degradación por parte del material para implantes desarrollando aleaciones apropiadas. Además, los recubrimientos contribuyen a una inhibición temporal de la degradación. Aunque las estrategias existentes son prometedoras, ninguna de ellas se ha traducido hasta ahora en un producto comercialmente disponible. A pesar de los esfuerzos realizados hasta el momento, más bien sigue existiendo la necesidad de soluciones que hagan posible reducir al menos temporalmente la corrosión de las aleaciones de magnesio *in vivo*, a la vez que se optimizan las propiedades mecánicas de las mismas.

El documento EP 1959025 describe un material metálico biodegradable con una velocidad de degradación del mismo que puede controlarse en un amplio margen *in vivo*. El material metálico biodegradable a base de magnesio comprende un metal que contiene Mg como composición principal, con una concentración de las impurezas inevitables igual o inferior al 0,05 % atómico.

El documento US 5698158 describe materiales de gran pureza, particularmente materiales metálicos tales como magnesio y materiales de volatilidad similarmente alta, producidos por un método de destilación al vacío y un aparato para aumentar la pureza aproximadamente 500 veces en una sola etapa. Por ejemplo, la pureza del magnesio, con exclusión del contenido de cinc, se incrementa desde el 99,95 % hasta más del 99,9999 %.

A la luz de esta técnica anterior, los objetivos de la invención son proporcionar una aleación de magnesio biodegradable, un método para la producción de la misma y un uso para implantes, que permitan a la matriz de magnesio del implante mantenerse en un estado electroquímicamente estable durante el periodo de soporte requerido, con grano fino y alta resistencia a la corrosión sin capas protectoras, mientras que también se mejoran las propiedades mecánicas tales como el aumento de la resistencia a la tracción y el límite elástico convencional, a la vez que se reduce la asimetría mecánica.

Estos objetivos se consiguen mediante un implante que comprende una aleación de magnesio con las características de la reivindicación 1 y un método con las características de la reivindicación 10.

Las características expuestas en las reivindicaciones subordinadas permiten perfeccionamientos ventajosos de la aleación de magnesio según la invención, del método para la producción de la misma según la invención y del uso.

La solución según la invención se basa en la comprensión de que la resistencia a la corrosión y la deformabilidad de la matriz de magnesio del implante deben quedar aseguradas durante el periodo de soporte, de tal manera que el implante sea capaz de absorber una carga multiaxial permanente sin fracturas ni fisuras y también de utilizar la matriz de magnesio como medio para la descomposición activada por los líquidos fisiológicos.

Esto se consigue mediante una aleación de magnesio que comprende: del 1,5 al 7,0 % en peso de Zn y del 0,5 al 3,5 % en peso de Al, siendo el resto magnesio con un contenido de impurezas, que propician diferencias del potencial electroquímico y/o la formación de precipitaciones y/o fases intermetálicas, en una cantidad total no superior al 0,0063 % en peso de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Y y Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, Be, Cd, In, Sn y/o Pb, así como P, en donde el contenido de Zn de la aleación en % en peso es superior o igual al contenido de Al de la aleación en % en peso.

La aleación de magnesio según la invención tiene una resistencia a la corrosión extraordinariamente alta, la cual se consigue reduciendo drásticamente el contenido de impurezas y las combinaciones de las mismas en la matriz de magnesio y también añadiendo elementos endurecibles por precipitación y solución sólida que deben estar presentes en una solución totalmente sólida. La microestructura que se obtiene no presenta diferencias de potencial electroquímico entre las fases individuales de la matriz después de los procesos de moldeo y tratamiento térmico y, por consiguiente, estas diferencias no pueden acelerar la corrosión en los medios fisiológicos.

El solicitante encontró sorprendentemente que una matriz de la aleación, que tiene un contenido de Zn preferiblemente del 1,5 al 5,5 % y más particularmente del 3,5 al 5,5 % en peso, y un contenido de Al preferiblemente de al menos el 0,5 al 2,0 % en peso y más particularmente del 1,0 al 2,0 % en peso puede formar, dependiendo de las formas de tratamiento, una cristal mixto de Zn y Al que están presentes totalmente en forma de solución, sin precipitaciones, en donde el cristal mixto tiene mayor potencial estándar que el magnesio de gran pureza no aleado y por tanto la aleación es más noble.

Deberá tenerse cuidado de que los contenidos de Zn y Al se ajusten exactamente de tal modo que el contenido en solución sólida sea lo mayor posible y, por tanto, se consiga la máxima protección contra la corrosión, sin exceder el límite de solubilidad. En estas condiciones, las temperaturas de moldeo típicas para esta aleación varían entre 270 y 330 °C. Esto evita que se formen partículas en la matriz de la aleación, que podrían hacer la función de cátodos durante el proceso de corrosión y así promover dicha corrosión.

Otro resultado sorprendente es que, con un contenido de Zn preferiblemente del 3,0 al 7,0 % en peso y más particularmente del 4,0 al 6,0 % en peso, y un contenido de Al preferiblemente del 0,5 al 3,5 % en peso y más particularmente del 1,5 al 2,5 % en peso, se obtiene una aleación que contiene precipitaciones en forma de $Mg_3Zn_3Al_2$ y MgZn y tiene un tamaño de grano extremadamente pequeño, en donde las precipitaciones tienen un tamaño inferior a 1 µm y preferiblemente 0,2 µm, y se localizan en los bordes de los granos y en el interior de los granos.

En este caso, los elementos de aleación pueden estar presentes en la aleación en cantidades incluso ligeramente por encima del límite de solubilidad. Controlado por las condiciones de enfriamiento durante la producción de la aleación, inicialmente, los elementos de aleación están presentes en solución. Durante el moldeo de la aleación a temperaturas por debajo del límite de solubilidad, por ejemplo, a 250 °C, pueden precipitar partículas finas durante el moldeo que impiden el crecimiento del grano y contribuyen así a un aumento de la resistencia a la tracción, debido al endurecimiento por partículas y el endurecimiento por refinamiento del grano. A través del envejecimiento posterior del producto semiacabado moldeado, a temperaturas por debajo de la temperatura a la que los elementos de aleación se disuelven por completo, por ejemplo, a 200 °C, también es posible precipitar partículas finas, que continúan en la matriz durante las etapas de tratamiento termomecánico posteriores, para impedir el crecimiento del grano y aumentar la resistencia.

La aleación según la invención tiene una resistencia a la corrosión particularmente elevada. Esto se consigue reduciendo drásticamente el contenido de ciertos elementos y combinaciones de ciertos elementos en la matriz de la aleación, con lo que se obtiene una microestructura en la que, contrariamente a todos los materiales de magnesio técnicamente disponibles, ya no se producen diferencias de potencial entre las fases individuales de la matriz y estas ya no desempeñan ningún papel en cuanto a la aceleración de la corrosión del material en medios fisiológicos.

Los límites de tolerancia conocidos previamente para las impurezas no tienen en cuenta que las aleaciones de magnesio forjado frecuentemente se someten a un tratamiento termomecánico, y más particularmente a un prolongado proceso de recocido, que crea estructuras próximas al equilibrio. Los elementos metálicos se unen por medio de difusión y forman lo que se conoce como fases intermetálicas que tienen un potencial electroquímico diferente, notablemente un potencial considerablemente superior al de la matriz de magnesio y, por tanto, estas fases intermetálicas actúan como cátodos y pueden activar procesos de corrosión galvánica.

Dado que la aleación según la invención contiene Al, es particularmente importante limitar no solo los elementos Ni, Co o Cu, que en general tiene un efecto perjudicial considerable sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio, sino notablemente los elementos Fe, Mn y Si.

Cuando se produce una aleación semejante según la técnica anterior, en la masa fundida queda un resto de Fe y un resto de Mn. Además, tales masas fundidas no se purifican con respecto al Si. Sin embargo, Fe, Mn y Si tienen gran tendencia a la formación de una fase intermetálica ternaria de Fe-Mn-Si, la cual tiene un potencial muy positivo y, por tanto, constituye un cátodo muy eficaz para la corrosión del material. Asimismo, el Al desplaza el límite en la masa fundida para el que el hierro comienza a precipitar como partículas de hierro o partículas intermetálicas con otros elementos hacia contenidos de hierro muy inferiores. El solicitante ha encontrado que una matriz de la aleación estable a la corrosión puede alcanzarse si se cumplen los límites de tolerancia siguientes para las impurezas individuales en % en peso: Fe, Si, Mn, Ni, Co y Cu, respectivamente, <0,0005; Zr e Y, respectivamente, <0,0003; Sc

o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, en total <0,001; Be, Cd, In, Sn y/o Pb, respectivamente <0,0003; y P <0,0002.

Preferiblemente, la matriz de la aleación estable a la corrosión contiene impurezas en una cantidad total no superior al 0,0053 % en peso, que puede alcanzarse si se cumplen los límites de tolerancia siguientes para las impurezas individuales en % en peso: Fe, Si y Mn, respectivamente <0,0005; Co, Ni y Cu, respectivamente <0,0002; Zr e Y, respectivamente <0,0003; Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, en total <0,001; Be, Cd, In, Sn y/o Pb, respectivamente <0,0003; y P <0,0001.

De manera particularmente preferida, la matriz de la aleación estable a la corrosión contiene impurezas en una cantidad total no superior al 0,0022 % en peso, que puede alcanzarse si se cumplen los límites de tolerancia siguientes para las impurezas individuales en % en peso: Fe, Si y Mn, respectivamente, <0,0002; Co, Ni, Cu, Zr e Y, respectivamente, <0,0001; Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, en total <0,0005; Be, Cd, In, Sn y/o Pb, respectivamente <0,0001; y P <0,0001.

La formación de precipitaciones o de partículas que tengan una diferencia de potencial positiva en comparación con la matriz se suprime por completo o se reduce drásticamente si la suma de las impurezas individuales formadas por Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu y Al no es superior al 0,0030 % en peso, preferiblemente no superior al 0,0021 % en peso y de manera particularmente preferida, no superior al 0,0009 % en peso.

La ventaja particular de la aleación según la invención es que ya no tiene ningún contenido relevante de Fe, Si o Mn y solo quedan Zn y Al en el material, lo que aumenta la resistencia a la corrosión del magnesio y aumenta la resistencia, aunque no hay elementos presentes que podrían formar cátodos eficaces para los procesos de corrosión. Además, estas concentraciones reducidas ya no permiten la formación de fases intermetálicas, que tienen un potencial electroquímico más positivo que la matriz.

Dado que el contenido de Zr es considerablemente inferior al de la técnica anterior, no pueden formarse fases ricas en Zr, que siempre son más nobles que la matriz de magnesio y por tanto actúan como sitios catódicos que promueven la corrosión.

Al limitar el contenido de itrio, la tendencia a la tensocorrosión y la vibrocorrosión disminuye ventajosamente, los que contrarresta el rápido debilitamiento de la resistencia mecánica.

Dado que los elementos químicos de una aleación de magnesio en implantes biodegradables son absorbidos por el cuerpo humano, deben limitarse adicionalmente en la aleación las cantidades de elementos de gran toxicidad tales como Be, Cd, In, Sn y/o Pb, así como de tierras raras (elementos con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103) para alcanzar una biocompatibilidad elevada, a la vez que suprimir la formación de fases intermetálicas entre estos elementos y el magnesio, aluminio y cinc.

Estas concentraciones reducidas aseguran así que la matriz de magnesio ya no contenga ninguna o solo pequeñas cantidades de precipitaciones o fases de partículas, que tienen un potencial electroquímico más positivo que la matriz.

En conexión con el endurecimiento por solución sólida por Zn y Al, estas precipitaciones o partículas de los elementos contenidos en la aleación según la presente invención permiten el aumento de la resistencia a la tracción de la matriz de magnesio y la elevación del potencial electroquímico de la matriz, con lo que se crea un efecto de disminución de la corrosión, notablemente con respecto a los medios fisiológicos. Preferiblemente, las precipitaciones tienen un tamaño no superior a 1 µm y preferiblemente no superior a 0,2 µm y se localizan en los bordes de los granos y en el interior de los granos, con lo que se dificulta el movimiento de los bordes de los granos durante el tratamiento térmico, así como se impiden dislocaciones durante la deformación y se aumenta la resistencia de la aleación de magnesio.

La aleación de magnesio según la presente solicitud de patente alcanza una resistencia a la tracción >275 MPa y preferiblemente >300 MPa, un límite de elasticidad >200 MPa y preferiblemente >225 MPa y un límite de alargamiento <0,8 y preferiblemente <0,75, en donde la diferencia entre la resistencia a la tracción y el límite de elasticidad es >50 MPa y preferiblemente >100 MPa y la asimetría mecánica es <1,25.

Estas propiedades mecánicas significativamente mejoradas de las nuevas aleaciones de magnesio aseguran que los implantes, por ejemplo, stents cardiovasculares, sean capaces de resistir la carga multiaxial permanente en el estado implantado durante todo el periodo de soporte, a pesar del comienzo de la degradación de la matriz de magnesio debida a la corrosión.

Para minimizar la asimetría mecánica, es particularmente importante que la aleación de magnesio tenga una microestructura particularmente fina, con un tamaño de grano no superior a 7,5 µm, preferiblemente <5 µm, y de manera particularmente preferida <2,5 µm.

Los objetivos se alcanzan además mediante un método para producir un implante biodegradable que comprende una aleación de magnesio con propiedades mecánicas y electroquímicas mejoradas. El método comprende las etapas siguientes:

a) generar un magnesio de gran pureza mediante destilación al vacío;

b) generar una barra redonda de la aleación mediante síntesis del magnesio según la etapa a) con Zn y Al de gran pureza en una composición del 1,5 al 7,0 % en peso de Zn y del 0,5 al 3,5 % en peso de Al, siendo el resto magnesio con un contenido de impurezas, que propician diferencias del potencial electroquímico y/o la formación de precipitaciones y/o fases intermetálicas, en una cantidad total no superior al 0,0063 % en peso de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Y y Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, Be, Cd, In, Sn y/o Pb, así como P, en donde el contenido de Zn de la aleación en % en peso es superior o igual al contenido de Al de la aleación en % en peso;

c) homogeneizar la aleación mediante recocido a una temperatura de entre 250 °C y 350 °C, con un periodo de mantenimiento de 1 a 60 horas y enfriamiento por exposición al aire y en un baño de agua;

c) al menos un moldeo único de la aleación homogenizada en el intervalo de temperaturas entre 250 °C y 350 °C; y

d) aplicar opcionalmente un tratamiento térmico a la aleación moldeada en el intervalo de temperaturas entre 200 °C y 350 °C con un periodo de mantenimiento de 5 minutos a 6 horas.

En una realización preferida, la etapa c) se realiza en el intervalo de temperaturas entre 270 °C y 350 °C.

Un contenido de Zn preferiblemente del 1,5 al 5,5 % en peso y más particularmente del 3,5 al 5,5 % en peso y un contenido de Al preferiblemente al menos del 0,2 al 2,0 % en peso y más particularmente del 1,0 al 2,0 % en peso aseguran que la microestructura de la aleación sea un cristal mixto a base de Zn y Al, que están presentes totalmente en forma de solución, sin precipitaciones, en donde el cristal mixto tiene mayor potencial estándar que el magnesio de gran pureza. Durante el moldeo posterior, debe tenerse cuidado respetar la temperatura de moldeo, por ejemplo, de 270 °C a 330 °C, para asegurarse de no superar el límite de solubilidad de los elementos individuales. Esto evita la formación de partículas en la matriz, que pueden tener un efecto acelerador de la corrosión.

En contraste, un contenido de Zn preferiblemente del 3,0 al 7,0 % en peso y más particularmente del 4,0 al 6,0 % en peso y un contenido de Al preferiblemente del 0,5 al 3,5 % en peso y más particularmente del 1,5 al 2,5 % en peso significan que el elemento de aleación puede estar presente en cantidades ligeramente por encima del límite de solubilidad. El proceso de conformación, después del recocido de homogeneización, a temperaturas de 200 °C a 350 °C, por debajo del límite de solubilidad según la etapa d) previene precipitaciones en la fase de $Mg_{17}Al_{12}$ y hace que solo precipiten partículas finas en la matriz, en forma de $Mg_3Zn_3Al_2$ y MgZn, que impiden el crecimiento del grano y contribuyen al aumento de la resistencia a la tracción de la aleación debido al endurecimiento por partículas y el endurecimiento por refinamiento del grano. A través del envejecimiento posterior del producto semiacabado moldeado a temperaturas por debajo de las cuales los elementos de aleación se disuelven por completo (típicamente, estas son temperaturas de 20 °C a 325 °C), es posible precipitar partículas, que continúan en la matriz durante el tratamiento termomecánico posterior, previenen los procesos de crecimiento del grano y aumentan aún más la resistencia.

La destilación al vacío se usa preferiblemente para producir un material de partida para la aleación según la presente solicitud de patente con los valores umbral requeridos.

Las cantidades de los elementos de aleación Zn y Al, así como la suma de las impurezas pueden ajustarse selectivamente y son las siguientes en % en peso:

a) para las impurezas individuales:

Fe, Si, Mn, Co, Ni y Cu, respectivamente, <0,0005;

Zr e Y, respectivamente, <0,0003;

Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, en total <0,001;

Be, Cd, In, Sn y/o Pb, respectivamente <0,0003; y

P <0,0002;

aa) para las impurezas individuales en una cantidad total de impurezas preferida no superior al 0,0053 % en peso:

Fe, Si y Mn, respectivamente, <0,0005;

Co, Ni y Cu, respectivamente, <0,0002;

Zr e Y, respectivamente, <0,0003;

Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, en total <0,001;

Be, Cd, In, Sn y/o Pb, respectivamente <0,0003; y

P <0,0001;

ab) para las impurezas individuales en una cantidad total de impurezas particularmente preferida no superior al 0,0022 % en peso:

Fe, Si y Mn, respectivamente, <0,0002;

Co, Ni, Cu, Zr e Y, respectivamente, <0,0001;

Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, en total <0,0005;

Be, Cd, In, Sn y/o Pb, respectivamente <0,0001; y

P <0,0001;

b) para la combinación de impurezas individuales en total:

Fe, Si, Mn, Co, Ni y Cu en una cantidad no superior al 0,0040, preferiblemente no superior al 0,0020 y de manera particularmente preferible no superior al 0,0010.

Es particularmente ventajoso que el método descrito aquí solo requiera un pequeño número de etapas de moldeo. Por tanto, pueden emplearse preferiblemente extrusión, extrusión en canal angular constante y/o forjado múltiple, que aseguran la obtención de un grano fino sustancialmente homogéneo <15 µm.

Debido al envejecimiento artificial, se forman precipitaciones con un tamaño de grano de 1 µm y preferiblemente de 0,2 µm en los bordes de los granos y en el interior de los granos, con lo que la resistencia a la tracción de la aleación alcanza valores >275 MPa y preferiblemente >300 MPa, que son considerablemente superiores a los de la técnica anterior.

La invención se refiere al uso de la aleación de magnesio que tiene la composición y estructura descritas anteriormente en la tecnología médica, notablemente para la producción de implantes, por ejemplo, implantes endovasculares tales como stents, para la sujeción y fijación temporal de implantes de tejidos y trasplantes de tejidos, para implantes ortopédicos y dentales y para implantes neuronales.

Todos los implantes en el sentido de esta solicitud de patente corresponden al campo cardiovascular, el campo de la osteosíntesis u otras áreas.

El campo cardiovascular en el sentido de esta solicitud significa

- el campo del diagnóstico, la prevención y el tratamiento de todas las enfermedades del sistema cardiovascular, es decir, el corazón y el sistema vascular,

- por medio de implantes activos y no activos usados para el soporte de vasos sanguíneos y sistemas venosos,

- incluidos implantes coronarios, cerebrales y vasculares periféricos como stents, válvulas, dispositivos de cierre, oclusores, pinzas, espirales, grapas, dispositivos implantables de suministro regional de fármacos,

- electroestimuladores implantables (como marcapasos y desfibriladores), dispositivos de monitorización implantables, electrodos implantables,

- sistemas para la sujeción y fijación temporal de implantes de tejidos y trasplantes de tejidos,

- el campo también incluye cualquier tipo de stent como elemento de reparación mecánica o armazón temporal para el soporte de órganos (¿o cuerpos?) huecos, incluidos huesos y discos intervertebrales.

La osteosíntesis en el sentido de esta solicitud significa

- el campo del tratamiento de fracturas óseas para su fijación y estabilización interna mediante dispositivos mecánicos tales como placas, pernos, varillas, alambres, tornillos, pinzas, clavos y grapas metálicos, con exclusión de la tecnología de stents.

Algunos ejemplos de áreas fuera del campo de la osteosíntesis y el campo cardiovascular son:

- dispositivos para el tratamiento de enfermedades de los tendones, las articulaciones, los músculos y los cartílagos,

- implantes orales (incluidos los dentales) y maxilofaciales (excluidos los medios de osteosíntesis),

- implantes estéticos,

- herramientas de soporte fuera del cuerpo (¿ejemplos?)

- ingeniería de tejidos

- implantes de tejido blando,

- dispositivos para el cuidado de heridas,

- material de sutura y grapas,

- neurocirugía,

- suministro local de fármacos (excluido cardiovascular, es decir, hígado),

- aplicaciones renales.

Realizaciones ejemplares

Ejemplo 1

Se ha de generar una aleación de magnesio compuesta por el 5 % en peso de Zn y el 2 % en peso de Al, siendo el resto Mg, en la que los elementos de aleación están presentes totalmente en forma de solución y que contiene las impurezas individuales siguientes en % en peso:

Fe: <0,0005; Si: <0,0005; Mn: <0,0005; Co: <0,0002; Ni <0,0002; Cu: <0,0002, en donde la suma de las impurezas formadas por Fe, Si, Mn, Co, Ni y Cu no debe ser superior al 0,0021 % en peso, el contenido de Zr <0,0003 % en peso, el contenido de Y <0,0001 % en peso, el contenido de las tierras raras con los números de orden 21, 39, 57 a

71 y 89 a 103 en total debe ser inferior al 0,001 % en peso y los contenidos de Be y Cd no deben ser superiores al 0,0001 % en peso, respectivamente, y P <0,0001.

Esta aleación, producida usando destilación de magnesio al vacío, se somete a un recocido de homogeneización a una temperatura de 300 °C durante 48 horas y posteriormente a un proceso de moldeo a una temperatura de 275 °C a 300 °C, que es superior al límite de solubilidad. Se produce un tubo de precisión para un stent cardiovascular por múltiples procesos de extrusión y recocido por encima del límite de solubilidad a 275 °C, para así prevenir la precipitación de partículas de $Mg_3Zn_3Al_2$.

El tamaño del grano obtenido fue <10 µm y la aleación de magnesio alcanzó una resistencia a la tracción superior a 300 MPa y un límite elástico convencional <230 MPa. El límite de alargamiento fue de 0,72 y la asimetría mecánica fue de 1,15.

Ejemplo 2

Se ha de producir una aleación de magnesio compuesta por el 5,5 % en peso de Zn y el 3 % en peso de Al, siendo el resto magnesio, en la que parte de los elementos de aleación está presente como partículas en forma de MgZnAl con un tamaño <0,5 µm y que contiene las impurezas individuales siguientes en % en peso:

Fe: <0,0005; Si: <0,0005; Mn: <0,0005; Co: <0,0002; Ni <0,0002; Cu: <0,0002, en donde la suma de las impurezas formadas por Fe, Si, Mn, Co, Ni y Cu no debe ser superior al 0,0021 % en peso, el contenido de Zr <0,0003 % en peso, el contenido de Y <0,0001 % en peso, el contenido de las tierras raras con los números de orden 21, 39, 57 a 71 y 89 a 103 en total debe ser inferior al 0,001 % en peso y los contenidos de Be y Cd no deben ser superiores al 0,0001 % en peso, respectivamente, y P <0,0001.

La aleación de magnesio se produce de una manera que se corresponde con la del ejemplo 1.

Para precipitar algunas de las partículas de MgZnAl, se lleva a cabo un proceso de extrusión por encima del límite de solubilidad, a temperaturas ≤275 °C.

Se produjeron tubos de precisión para un stent cardiovascular por múltiples procesos de extrusión y recocido, en parte por debajo del límite de solubilidad. El límite de solubilidad fue de 330 °C.

Esta aleación según el tema de la solicitud de patente alcanzó las propiedades siguientes:

- resistencia a la tracción de 310 a 340 MPa;

- límite elástico convencional ≤230 MPa;

- límite de alargamiento de 0,69;

- asimetría mecánica de 1,1; y

- un tamaño del grano <5 µm.

REIVINDICACIONES

1. Un implante biodegradable que comprende una aleación de magnesio con propiedades mecánicas y electroquímicas mejoradas, que comprende: del 1,5 al 7,0 % en peso de Zn y del 0,5 al 3,5 % en peso de Al, siendo el resto magnesio que contiene impurezas que propician diferencias de potencial electroquímico y/o la formación de fases intermetálicas, en una cantidad total no superior al 0,0063 % en peso de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Y y Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, Be, Cd, In, Sn y/o Pb, así como P, en donde el contenido de Zn de la aleación en % en peso es superior o igual al contenido de Al de la aleación en % en peso, en donde la aleación contiene precipitaciones en forma de $Mg_3Zn_3Al_2$ y MgZn y en donde las precipitaciones tienen un tamaño <1 µm y se localizan en los bordes de los granos y en el interior de los granos.

2. El implante según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de Zn es preferiblemente del 1,5 al 5,5 % en peso y más particularmente del 3,5 al 5,5 % en peso, y el contenido de Al es preferiblemente al menos del 0,5 al 2,0 % en peso y más particularmente del 1,0 al 2,0 % en peso, en donde la microestructura de la aleación es un cristal mixto a base de Zn y Al que están presentes totalmente en forma de solución, sin precipitaciones.

3. El implante según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de Zn es preferiblemente del 3,0 al 7,0 % en peso y más particularmente del 4,0 al 6,0 % en peso, y el contenido de Al es preferiblemente del 0,5 al 3,5 % en peso y más particularmente del 1,5 al 2,5 % en peso, en donde la matriz de la aleación contiene solo precipitaciones en forma de $Mg_3Zn_3Al_2$ y MgZn.

4. El implante según la reivindicación 1, caracterizado porque las impurezas individuales en la suma total de impurezas ascienden a lo siguiente en % en peso: Fe <0,0005; Si <0,0005, Mn <0,0005; Co <0,0005; Ni <0,0005; Cu <0,0005; Zr <0,0003; Y <0,0003; Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, en total <0,001; Be, Cd, In, Sn y/o Pb, respectivamente <0,0003; y P <0,0002.

5. El implante según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando se combinan los elementos de las impurezas Fe, Si, Mn, Co, Ni y Cu, la suma de estas impurezas en % en peso no es superior al 0,0030, preferiblemente no superior al 0,0021 y de manera particularmente preferible no superior al 0,0009.

6. El implante según la reivindicación 2, caracterizado porque la aleación tiene una microestructura de grano fino con un tamaño de grano <7,5 µm, preferiblemente <5 µm y aún más preferiblemente <2,5 µm, sin diferencias de potencial electroquímico considerables entre las fases individuales de la matriz.

7. El implante según la reivindicación 3, caracterizado porque la matriz de la aleación contiene solo precipitaciones tales que no tienen diferencias de potencial o tienen las menores diferencias de potencial posibles en comparación con la matriz o que son menos nobles que la matriz.

8. El implante según la reivindicación 1, caracterizado porque las precipitaciones tienen un tamaño <0,2 µm.

9. El implante según la reivindicación 1, caracterizado porque tiene una resistencia a la tracción ≥275 MPa y preferiblemente ≥300 MPa, un límite de elasticidad ≥200 MPa y preferiblemente >225 MPa y un límite de alargamiento <0,8 y preferiblemente <0,75, en donde la diferencia entre la resistencia a la tracción y el límite de elasticidad es ≥50 MPa y preferiblemente ≥100 MPa y la asimetría mecánica es <1,25.

10. Un método para producir un implante biodegradable que comprende una aleación de magnesio con propiedades mecánicas y electroquímicas mejoradas, que comprende las etapas siguientes:

a) generar un magnesio de gran pureza mediante destilación al vacío;

b) generar una barra redonda de la aleación mediante síntesis del magnesio según la etapa a) con Zn y Al de gran pureza en una composición del 1,5 al 7,0 % en peso de Zn y del 0,5 al 3,5 % en peso de Al, siendo el resto magnesio con un contenido de impurezas que propician diferencias del potencial electroquímico y/o la formación de precipitaciones y/o fases intermetálicas, en una cantidad total no superior al 0,0063 % en peso de Fe, Si, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Y y Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, Be, Cd, In, Sn y/o Pb, así como P, en donde el contenido de Zn de la aleación en % en peso es superior o igual al contenido de Al de la aleación en % en peso;

c) homogeneizar la aleación mediante recocido a una temperatura de entre 250 °C y 350 °C, con un periodo de mantenimiento de 1 a 60 horas y enfriamiento por exposición al aire y en un baño de agua;

d) al menos un moldeo único de la aleación homogenizada en el intervalo de temperaturas entre 250 °C y 350 °C, preferiblemente entre 270 °C y 350 °C; y

e) aplicar opcionalmente un tratamiento térmico a la aleación moldeada en el intervalo de temperaturas entre 200 °C y 350 °C con un periodo de mantenimiento de 5 minutos a 6 horas.

11. El método según la reivindicación 10, caracterizado porque el contenido de Zn es preferiblemente del 1,5 al 5,5 % en peso y más particularmente del 3,5 al 5,5 % en peso, y el contenido de Al es preferiblemente al menos del 0,2 al 2,0 % en peso y más particularmente del 1,0 al 2,0 % en peso, en donde la microestructura de la aleación es un cristal mixto a base de Zn y Al que están presentes totalmente en forma de solución, sin precipitaciones.

12. El método según la reivindicación 10, caracterizado porque el contenido de Zn es preferiblemente del 3,0 al 7,0 % en peso y más particularmente del 4,0 al 6,0 % en peso, y el contenido de Al es preferiblemente del 0,5 al 3,5 % en peso y más particularmente del 1,5 al 2,5 % en peso, en donde la matriz de la aleación contiene solo precipitaciones en forma de $Mg_3Zn_3Al_2$ y MgZn.

13. El método según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, caracterizado porque los elementos de aleación no están contenidos en una cantidad por encima del límite de solubilidad y la formación de precipitaciones en la matriz de la aleación se suprime por los procesos de moldeo y tratamiento térmico por debajo del límite de solubilidad, en que las precipitaciones forman cátodos que aceleran la corrosión en comparación con la matriz de la aleación.

14. El método según la reivindicación 10 o la reivindicación 12, caracterizado porque los elementos de aleación están contenidos en una cantidad ligeramente por encima del límite de solubilidad y las precipitaciones de los procesos de moldeo y tratamiento térmico a temperaturas por debajo del límite de solubilidad, preferiblemente en el intervalo de 200 °C a 350 °C, se usan para ajustar la resistencia.

15. El método según la reivindicación 13 o la reivindicación 14, caracterizado porque las precipitaciones tienen un tamaño de 1 µm y preferiblemente <0,2 µm y están distribuidas de forma dispersa en los bordes de los granos y en el interior de los granos.

16. El método según la reivindicación 10, caracterizado porque las impurezas individuales en la suma total de impurezas ascienden a lo siguiente en % en peso: Fe <0,0005; Si <0,0005, Mn <0,0005; Co <0,0005; Ni <0,0005; Cu <0,0005; Zr <0,0003; Y <0,0003; Sc o tierras raras con los números de orden 21, 57 a 71 y 89 a 103, <0,0010; Be, Cd, In, Sn y/o Pb, respectivamente <0,0003; y P <0,0002.

17. El método según la reivindicación 10, caracterizado porque cuando se combinan los elementos de las impurezas Fe, Si, Mn, Co, Ni y Cu, la suma de estas impurezas en % en peso no es superior al 0,0040, preferiblemente no superior al 0,0020 y de manera particularmente preferible no superior al 0,0010.

18. El método según la reivindicación 10, caracterizado porque el proceso de moldeo es un proceso de extrusión, extrusión en canal angular constante (ECAE) y/o forjado múltiple.

19. El implante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el implante se elige del grupo de los implantes endovasculares tales como stents, implantes para sujeción y fijación temporal de implantes de tejidos y trasplantes de tejidos, implantes ortopédicos y dentales e implantes neuronales.