


PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
 Oficina Internacional
**SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
 EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**

<p>(51) Clasificación Internacional de Patentes ⁶ : C23C 4/12, 4/04, A61F 2/30</p>	A1	<p>(11) Número de publicación internacional: WO 99/42631</p> <p>(43) Fecha de publicación internacional: 26 de Agosto de 1999 (26.08.99)</p>
<p>(21) Solicitud internacional: PCT/ES99/00043</p> <p>(22) Fecha de la presentación internacional: 18 de Febrero de 1999 (18.02.99)</p> <p>(30) Datos relativos a la prioridad: P 9800392 19 de Febrero de 1998 ES (19.02.98)</p> <p>(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): UNIVERSIDAD DE VIGO [ES/ES]; Calle Oporto, 1, E-36200 Vigo (ES).</p> <p>(72) Inventores; e</p> <p>(75) Inventores/solicitantes (sólo US): LUSQUIÑOS RODRIGUEZ, Fernando [ES/ES]; Universidad de Vigo, Dpto. Física Aplicada, ETSIIM, E-36280 Vigo (ES). POU SARACHO, Juan María [ES/ES]; Universidad de Vigo, Dpto. Física Aplicada, ETSIIM, Lagoas-Marcosende, 9, E-36280 Vigo (ES). ARIAS OTERO, Jorge Luis [ES/ES]; Universidad de Vigo, Dpto. Física Aplicada, ETSIIM, Lagoas-Marcosende, 9, E-36280 Vigo (ES). MAYOR LEIROS, Mercedes Belén [ES/ES]; Universidad de Vigo, Dpto. Física Aplicada, ETSIIM, Lagoas-Marcosende, 9, E-36280 Vigo (ES). SOTO COSTAS, Ramón Francisco [ES/ES]; Universidad de Vigo, Dpto. Física Aplicada,</p>		<p>ETSIIM, Lagoas-Marcosende, 9, E-36280 Vigo (ES). GORDON WATKINS, Kenneth [GB/GB]; The University of Liverpool, Mechanical Engineering Dept. of Engineering, Brownlow Street, Liverpool L69 3GH (GB). LEON FONG, Betty Mireya [ES/ES]; Universidad de Vigo, Dpto. Física Aplicada, ETSIIM, Lagoas-Marcosende, 9, E-36280 Vigo (ES). MAXWELL STEEN, William [GB/GB]; "Greenacres", Old Wimpole Road, Arrington, Nr. Royston, Herts SG8 0BX (GB). PEREZ-MARTINEZ Y PEREZ-AMOR, Mariano Jesús [ES/ES]; Universidad de Vigo, Dpto. Física Aplicada, ETSIIM, Lagoas-Marcosende, 9, E-36280 Vigo (ES).</p> <p>(81) Estados designados: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publicada Con informe de búsqueda internacional. Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada nuevamente si se reciben modificaciones.</p>

(54) Title: **BIOCOMPATIBLE COATINGS PRODUCED BY MEANS OF LASER**

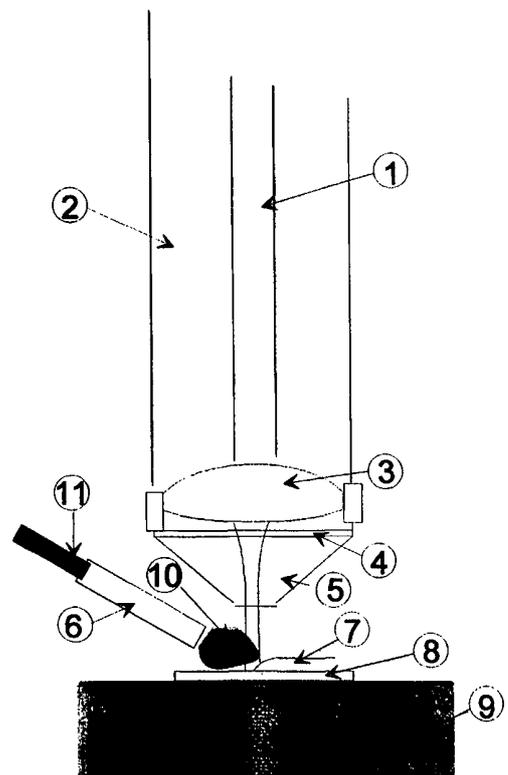
(54) Título: **RECUBRIMIENTOS BIOCOMPATIBLES PRODUCIDOS MEDIANTE LASER**

(57) Abstract

Biocompatible material coatings which can be applied to various elements and components by means of a method based on superficial plating by laser means. This method enables to apply the biocompatible coating directly to the surface of the component while producing a chemical bonding between the coating and the substrate. This biocompatible coatings can be specially used to improve the osteointegration of bone fixing implants.

(57) Resumen

Recubrimientos de materiales biocompatibles pueden ser aplicados sobre diferentes elementos y componentes por medio de un método basado en el plaquado superficial por láser. Este método permite aplicar el recubrimiento biocompatible directamente sobre la superficie del componente produciéndose un verdadero enlace químico entre recubrimiento y sustrato. Estos recubrimientos biocompatibles son de especial aplicación para la mejora de la osteointegración de implantes de fijación ósea.



UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	ES	España	LS	Lesotho	SI	Eslovenia
AM	Armenia	FI	Finlandia	LT	Lituania	SK	Eslovaquia
AT	Austria	FR	Francia	LU	Luxemburgo	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabón	LV	Letonia	SZ	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	GB	Reino Unido	MC	Mónaco	TD	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	GE	Georgia	MD	República de Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tayikistán
BE	Bélgica	GN	Guinea	MK	Ex República Yugoslava de Macedonia	TM	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	GR	Grecia	ML	Malí	TR	Turquía
BG	Bulgaria	HU	Hungría	MN	Mongolia	TT	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	IE	Irlanda	MR	Mauritania	UA	Ucrania
BR	Brasil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarús	IS	Islandia	MX	México	US	Estados Unidos de América
CA	Canadá	IT	Italia	NE	Níger	UZ	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	JP	Japón	NL	Países Bajos	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Noruega	YU	Yugoslavia
CH	Suiza	KG	Kirguistán	NZ	Nueva Zelandia	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	República Popular Democrática de Corea	PL	Polonia		
CM	Camerún	KR	República de Corea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstán	RO	Rumania		
CU	Cuba	LC	Santa Lucía	RU	Federación de Rusia		
CZ	República Checa	LI	Liechtenstein	SD	Sudán		
DE	Alemania	LK	Sri Lanka	SE	Suecia		
DK	Dinamarca	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estonia						

DESCRIPCION**RECUBRIMIENTOS BIOCOMPATIBLES PRODUCIDOS MEDIANTE LASER.**

5 La presente invención se refiere a la producción de recubrimientos constituidos por materiales biocompatibles para su aplicación sobre implantes de fijación ósea.

Esta invención proporciona un método basado en el plaqueado superficial por láser para recubrir la superficie de un implante de fijación ósea, de tal forma que el implante así tratado mejora significativamente sus propiedades de integración en el
10 hueso con el que va a estar en contacto durante su vida útil. Estos recubrimientos están constituidos por materiales biocompatibles como los fosfatos cálcicos, vidrios bioactivos, vitrocerámicas o mezclas de estos materiales.

Cuando se plantea la necesidad de reemplazar una parte defectuosa del cuerpo humano, la mejor solución es la utilización de un tejido u órgano compatible
15 proveniente de un donante humano, ya que los tejidos y órganos naturales contienen la proporción justa de materiales necesaria para satisfacer las funciones del organismo. Sin embargo, dada la creciente demanda de transplantes, los donantes humanos no son suficientes para satisfacer las necesidades de injertos vivos. Por otro lado, en implantes naturales aparecen a menudo problemas de rechazo por parte del organismo receptor.

20 Una solución para intentar paliar esta necesidad es la utilización de tejidos y órganos artificiales. Desde la década de 1950 se viene investigando sobre biomateriales, sustancias no farmacológicas apropiadas para su inclusión en sistemas que potencian o sustituyen las funciones de los órganos y tejidos corporales.

Los biomateriales actuales se prestan a múltiples aplicaciones, desde la sustitución
25 de lentes intraoculares hasta la fabricación de corazones artificiales. De forma general, podemos afirmar que para que un material sea considerado como un biomaterial debe ser mecánica y biológicamente compatible, es decir: debe satisfacer las solicitaciones mecánicas propias de la función a desempeñar, así como interaccionar con el cuerpo humano de forma no tóxica, controlable y predecible.

30 De una forma más concreta podemos establecer una serie de especificaciones que deben satisfacer los biomateriales (véase por ejemplo: *S.F. Hulbert, en "Use of Ceramics in Surgical Implants", ed. por S.F. Hulbert y F.A. Young. Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1969) 1*):

a) ser resistente al ataque de los fluidos fisiológicos; b) soportar las solicitaciones
35 mecánicas a que se verá sometido durante su vida útil; c) Ser susceptible de adquirir la forma deseada; d) no provocar reacciones alérgicas o tóxicas; e) no interferir con los mecanismos naturales de defensa del organismo; f) no promover la formación de

trombos sanguíneos, ni la coagulación o desnaturalización de las proteínas del plasma. En resumen, el material debe ser biocompatible desde ambas perspectivas: la de los efectos del cuerpo humano sobre el dispositivo a implantar y la de los efectos del propio dispositivo (así como los productos derivados de la posible corrosión o desgaste) sobre el organismo.

Los implantes dentales y ortopédicos más utilizados son los implantes metálicos de titanio puro o aleaciones de titanio (Ti-6Al-4V) (*D.F. Williams, J. Med. Eng. Technol. 1 (1977) 266-270*) debido a que combinan una gran resistencia a las sollicitaciones mecánicas con una baja densidad. Como resultado se obtiene un implante resistente y ligero, junto con una buena resistencia a la corrosión; ésta se debe a su acusada afinidad por el oxígeno, ya que se cubre de una fina capa de óxido protectora a temperatura ambiente. Pero esta afinidad por el oxígeno hace particularmente difícil su limpieza.

Dado que los implantes basados en el titanio y sus aleaciones son implantes bioinertes, si durante el proceso de recuperación se produce algún movimiento interfacial, la cápsula de tejido fibroso puede ser demasiado gruesa provocando que el implante se afloje rápidamente y, finalmente, una ruptura del implante o del hueso adyacente (*L.L. Hench y J. Wilson, en "An Introduction to Bioceramics", ed. por L.L. Hench y J. Wilson, Advance Series in Ceramics-Vol.1. World Scientific Publishing, Singapore, (1993) 1-24*). Además, tanto desde el punto de vista mecánico como en su composición los implantes metálicos difieren mucho de los tejidos de los huesos donde deben alojarse.

Con el objeto de resolver los inconvenientes que presentan los implantes metálicos, se han venido ensayando materiales no metálicos, como cerámicas, polímeros o materiales híbridos.

Como la fase mineral del hueso está constituida por un fosfato cálcico, dentro de las cerámicas biocompatibles se han estudiado preferentemente diferentes tipos de fosfatos cálcicos (CaP): hidroxiapatita, fosfato tricálcico, hidroxiapatita carbonatada, apatita, pirofosfato, fosfato tetracálcico, etc. La ventaja de esta clase de materiales es que se unen directamente al hueso sin ningún tejido fibroso en la interfase, es decir, presentan una alta bioactividad (*S. Best en "Seminar in Bio-Active Materials in Orthopaedics", 27 Sep. 1994, Cambridge, UK*).

Entre estos fosfatos cálcicos, la hidroxiapatita (HA), cuya fórmula química es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ha suscitado un gran interés ya que su composición química está muy cercana a la del fosfato cálcico del hueso. Actualmente está bastante bien documentado el hecho de que el hueso desarrolle una unión fuerte con implantes hechos de hidroxiapatita (HA) sinterizada (*K. DeGroot, R. Geesink, C.P.A.T. Klein y P.*

Serekian, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 21, (1987) 1375-1381), es decir, presenta una bioactividad muy elevada.

El gran inconveniente del uso de implantes fabricados de estos fosfatos cálcicos es que poseen muy poca resistencia a los fallos por fatiga, debido a sus pobres propiedades mecánicas. Por esta razón, el uso de recubrimientos a base de fosfatos cálcicos sobre
5 substratos metálicos u otros materiales que deban soportar cargas en tensión se hace cada vez más popular en implantes dentales y ortopédicos.

Los recubrimientos de CaP más empleados en implantes dentales y ortopédicos son los de HA. Si el recubrimiento de HA es puro y denso, es decir de baja porosidad,
10 no se resorberá y la unión entre la HA y el hueso se formará en unas 3-6 semanas. Los métodos de procesamiento más utilizados últimamente para producir tales recubrimientos son la deposición electroforética (*P. Ducheyne, W.V. Raemdonck, J.C. Heughebaert y M. Heughebaert, Biomaterials 7 (1986) 97*), la pulverización por plasma (*S.D. Cook, J.F. Kay, K.A. Thomas, R.C. Anderson, M.C. Reynolds y J. Jarcho, J. Dental Res. 65 (1986) 222*) y la pulverización catódica por radio frecuencia (*E. Ruckenstein, S. Gourisanker and R.E. Baier, J. Colloid and Interface Sci. 63 (1983) 245*). El método más utilizado comercialmente para producir tales recubrimientos de
15 HA es el método de pulverización por plasma (plasma spraying), que produce capas de 50-200 μm de espesor y con una pureza de 90% de HA, si el material de partida es 100% HA. El espesor mínimo alcanzable industrialmente es de 50-60 μm y resulta de un compromiso entre espesor mínimo y homogeneidad, ya que esta técnica produce capas muy porosas y, por lo tanto, resulta necesario depositar sucesivas capas de alrededor de 10 μm para poder obtener un recubrimiento granular uniforme. Sin embargo, tales recubrimientos presentan las siguientes deficiencias: a) hasta ahora ha
20 sido imposible depositar capas continuas con espesores inferiores a unos 20 μm ; b) los recubrimientos tienen morfología granular, es decir, son bastante porosos; c) la adhesión al sustrato es muy pobre; d) con frecuencia aparecen grietas como resultado de las tensiones producidas por la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica entre sustrato y recubrimiento; e) algunas partes del recubrimiento resultan ser amorfas o
30 microcristalinas (microcristales de fosfato tricálcico) debido a las altas temperaturas que alcanza el plasma, provocando la descomposición y fusión excesiva de los polvos de HA. Por esta razón resultan ser bastante resorbables, sin ser posible controlar fácilmente el grado de resorbabilidad.

En la práctica y debido a los problemas de desconchamientos (baja adherencia
35 sustrato-recubrimiento), tanto en aplicaciones dentales como ortopédicas, muchos cirujanos prefieren utilizar implantes sin recubrimiento a correr el riesgo elevado de que el recubrimiento falle.

La técnica del plaqueado superficial por láser consiste en fusionar un determinado material sobre la superficie de un sustrato con el mínimo de dilución con él. Dicho material es aportado normalmente en forma de polvo. Esta técnica viene siendo utilizada para la producción de recubrimientos metálicos sobre sustratos asimismo metálicos
5 (véase por ejemplo: V.M. Weerasinghe and W.M. Steen, en "Applied Laser Tooling", ed. por O.D.D. Soares y M. Pérez-Amor, Martinus Nijhoff, Dordrech, (1987) 183). En la invención que se presenta se hace una aplicación de dicha técnica en el campo de los recubrimientos osteointegrables.

Una de las ventajas que presenta esta patente consiste en una sensible mejora de la
10 adhesión entre el recubrimiento y el implante por medio de un verdadero enlace químico entre el sustrato y el material aportado como recubrimiento, con lo que se logra superar uno de los mayores inconvenientes de los recubrimientos aplicados por medio de la técnica comercial de la pulverización por plasma.

Por otra parte, la invención objeto de la presente patente permite aplicar el
15 recubrimiento biocompatible directamente sobre la superficie del implante sin necesidad de un tratamiento especial de su superficie (exceptuando una rutinaria limpieza de rigor). Es decir, no es preciso proceder a un granallado de la superficie del implante como es preceptivo siempre que se desea aplicar un recubrimiento por medio de la técnica comercial de la pulverización por plasma.

Además, por medio de la presente invención, es posible aplicar recubrimientos
20 biocompatibles sobre implantes metálicos sin necesidad de realizar calentamiento previo alguno del implante o sustrato a recubrir.

Otra de las ventajas que presenta el método de producción de recubrimientos biocompatibles mediante láser objeto de la presente patente, es el de la reducción de la
25 zona del implante afectada térmicamente en comparación con la técnica comercial de la pulverización por plasma.

Por otra parte, los recubrimientos biocompatibles obtenidos mediante el método objeto de la invención, presentan un menor nivel de porosidad, una mayor homogeneidad siendo posible el control del nivel de dilución entre sustrato y
30 recubrimiento y el control de las propiedades del recubrimiento biocompatible obtenido.

El método de producción de recubrimientos biocompatibles objeto de la presente invención, se lleva a cabo mediante un sistema del cual se muestra un ejemplo en la figura 1. En primer lugar el sustrato o implante (8), una vez finalizadas las tareas propias de su fabricación, debe ser sometido a un proceso de limpieza y pasivado. Este
35 proceso puede ser realizado por medio de un ataque ácido en baño de ultrasonidos.

Una vez realizado el proceso de limpieza y pasivado de la superficie, el sustrato es situado sobre una mesa X,Y,Z (9) controlada automáticamente. Los equipos de control

de dicha mesa, por ser de uso común en equipos industriales, no se muestran en la figura.

El haz láser (1) es focalizado sobre el sustrato (8) por medio de una lente (3) construida de un material adecuado para poder transmitir la energía del haz laser (1). El material a aplicar es aportado sobre la zona irradiada por el haz laser (1) en forma de polvo (10) por medio de un alimentador de polvos (6). Para lograr el arrastre efectivo del polvo (10), se inyecta gas inerte a presión al alimentador de polvos (6) por medio de una entrada de gas (11) adecuada. La alta densidad de energía obtenida por medio del haz laser (1) permite una fusión de los polvos (10) sobre la superficie del sustrato (8), dando lugar a la formación del recubrimiento (7). Al producirse un movimiento de la mesa X,Y,Z (9) con respecto al haz láser (1) se obtiene un recubrimiento (7) uniforme sobre la superficie del sustrato (8).

El haz láser (1) está encerrado por medio de un tubo protector (2) y una boquilla (5) que permiten aislar el haz laser (1) del puesto de trabajo evitando así posibles accidentes. Asimismo, una ventana protectora (4) permite transmitir la energía del haz laser (1) protegiendo la lente (3) de los posible impactos o contaminación por parte del polvo (10).

A modo de ejemplo, mediante el método que acabamos de describir y utilizando un láser de Nd:YAG ($\lambda = 1.064 \text{ nm}$) trabajando en modo pulsado a 50Hz, con un ancho de pulso de 5 ms, con gas nitrógeno a una presión de $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ y con una densidad de potencia de 600 W/cm^2 se obtuvieron recubrimientos de fosfato cálcico con estructura apatítica sobre implantes de titanio puro, cuya velocidad de aplicación fue de al menos $0.08 \text{ mm}^3/\text{s}$.

Mediante el método que acabamos de describir es posible aplicar un recubrimiento muy adherente de un material biocompatible sobre implantes hechos de una gran variedad de materiales, por ejemplo: titanio y sus aleaciones, aceros, aleaciones a base de Cr y Co o materiales híbridos.

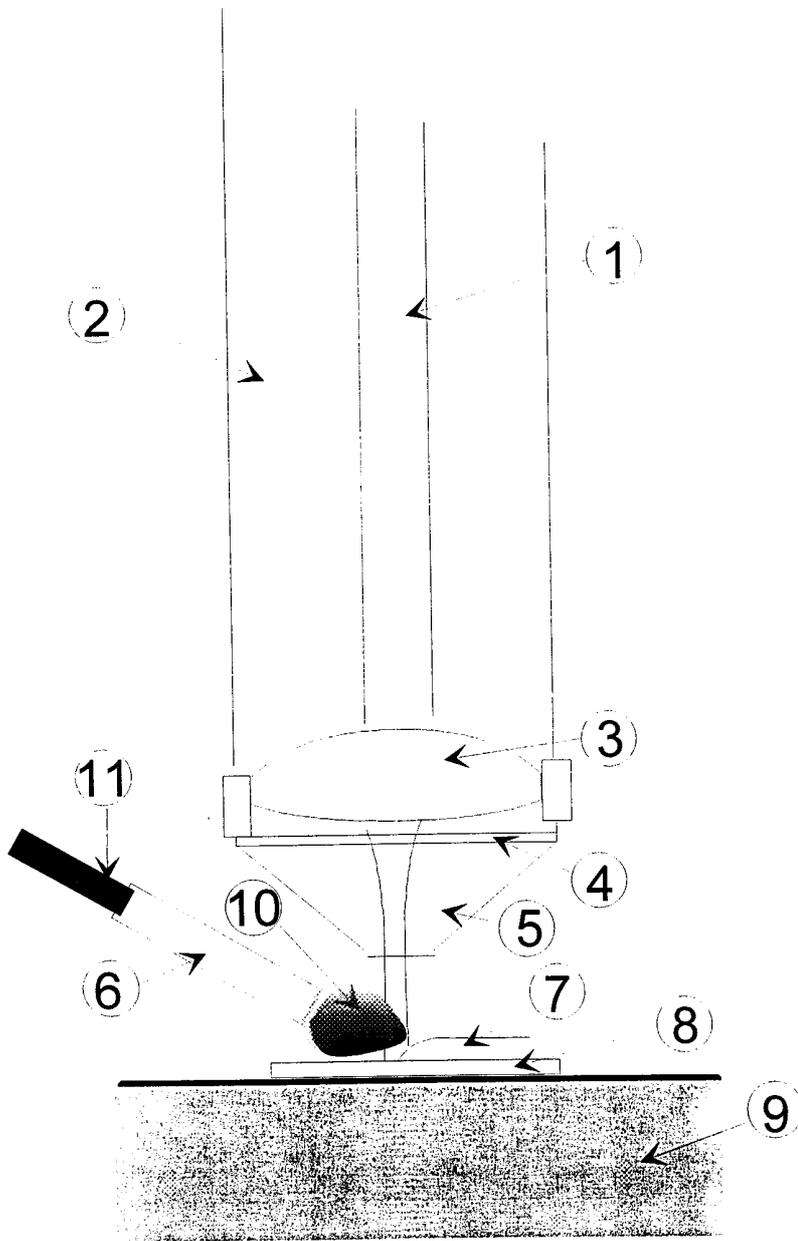
La gran flexibilidad de este método permite variar las propiedades físico-químicas y el espesor de las películas modificando tan sólo los parámetros de procesamiento.

Una vez descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como una forma de llevarla a la práctica, sólo nos queda por añadir que en su conjunto y partes que lo componen es posible introducir cambios de forma, materiales y de disposición, siempre y cuando dichas alteraciones no varíen sustancialmente las características de la invención que se reivindican a continuación.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para recubrir un material, elemento o pieza con una capa de un material biocompatible. Este método consiste en lo siguiente:
- 5 a) Limpieza de dicho material o componente a recubrir por medio de un disolvente orgánico.
- b) Colocación de dicho material o componente sobre un sistema de posicionamiento controlado.
- 10 c) Aporte del material biocompatible que va a constituir el recubrimiento en forma de polvo. Para ello dicho polvo es arrastrado por medio de un flujo de gas como Ar, He, N₂, O₂, CO₂ u otro gas cualquiera.
- d) Irradiación del material o componente a la vez que se irradian los polvos por medio de un haz láser.
- 15 e) Formación de una capa de material biocompatible en la superficie del mencionado material o componente a recubrir. Para lograr una capa que cubra toda la superficie del componente a recubrir, se debe realizar un movimiento del mismo en relación al haz láser, movimiento que se logra por medio del sistema de posicionamiento controlado.
- 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la limpieza del
- 20 componente se realice por medio de un ataque ácido en baño de ultrasonidos.
- 3.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el cual el sistema de posicionamiento controlado de la pieza o componente a recubrir consista en un robot de cualquier tipo, en una mesa de coordenadas de cualquier tipo, o en una combinación de ambos sistemas.
- 25 4.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el material biocompatible que va a constituir el recubrimiento responde a la formulación química $Ca_uP_vH_xO_yC_z$, (donde los subíndices u,v,x,y,z indican números reales incluido el cero) pudiendo presentar impurezas o dopantes de cualquier elemento o compuesto químico.
- 30 5.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el material biocompatible que va a constituir el recubrimiento consiste en un vidrio de cualquier composición y tipo o en una cerámica de cualquier composición y tipo o en una vitrocerámica de cualquier composición y tipo o en una mezcla de dos o más de estos materiales incluyendo compuestos que responden a la formulación química
- 35 $Ca_uP_vH_xO_yC_z$, (donde los subíndices u,v,x,y,z indican números reales incluido el cero) pudiendo presentar impurezas o dopantes de cualquier elemento o compuesto químico.

- 6.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el haz láser provenga de un láser de cualquier longitud de onda, potencia, frecuencia o calidad de haz, como, por ejemplo, láser de CO₂, de CO, de N₂, de Nd:YAG, de Er:YAG, de Nd:vidrio, de Rubí, de HeNe, de HeCd, de HeHg, de Cu, de I, de Ar, de Kr, de diodo, químicos, de excímeros, de alejandrita, de esmeralda, de colorante, o cualquier otro tipo de láser.
- 7.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el material biocompatible que va a constituir el recubrimiento sea aportado sobre el componente o pieza a recubrir por cualquier método, sea en polvo, en forma de hilo, en forma de pasta, en suspensión líquida, o por cualquier otro método.
- 8.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el cual se modifiquen, durante el proceso de producción del recubrimiento, los parámetros del sistema de forma que se obtenga un recubrimiento que presente una variación gradual de composición y de propiedades físico-químicas.
- 9.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el elemento, pieza o implante a recubrir esté realizado o fabricado a base de Ti, cualquier aleación de Ti, MgO, Si, GaAs, InP, GeSi, SiC, C, cualquier tipo de polímero, cualquier tipo de acero, cualquier aleación de Cr, cualquier aleación de Co, cualquier tipo de vidrio, cualquier tipo de cerámica, cualquier tipo de material vitrocerámico.
- 10.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el elemento, pieza o implante a recubrir esté realizado o fabricado con un material cualquiera, de cualquier tipo, naturaleza o composición química.
- 11.- Un material, elemento, pieza o implante recubierto con una capa o recubrimiento de un material biocompatible aplicada con un método según las reivindicaciones 1 a 10.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 99/00043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C4/12, C23C4/04 , A61F2/30
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C, B23K26/00, A61F2/28, A61F2/30, A61L27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
WPI, EPODOC, CIBEPAT

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4269868 A(Livsey)26. May 1981 (26.05.81) abstract, figure, column 2, line 38 - column 3, line 17	1 3,6,7
X A	EP 0221276 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 13 May 1987 (13.05.87) Claims 1, 27, 28, figure 13, page 28, line 10, page 29 line 14	1 3,6,7
X A	EP 0264779 A1 (COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE) 27 April 1988 (27.04.88) Claims 1, 8, figure	1 3,6,7
X A	WO 9746727 A1 (ONTARIO INC) 11 December 1997 (11.12.97) Abstract, claims 1-3, 5,10	1 4-11
A	PATENT ABSTRACT OF JAPAN; B23, 1987-1993 (2/2), JP 62289388 A (MITSUBISHI DENKI KK)	1,6,7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 8 June 1999 (08.06.99)	Date of mailing of the international search report 15 June 1999 (15.06.99)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 99/00043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 9821380 A1 (UNIVERSIDAD DE VIGO et al) 22 May 1998 (22.05.98) Abstract, claims 1, 5, 7, 8, 11, 12; page 6, lines 32-33	1-1
A	US 5242706 A (COTELL et al) 7 September 1993 (07.09.93) abstract, figures, column 3, line 24-column 6, line 38	1,3,5,11
A	WO 9616196 A2 (UNIVERSITY OF NOTTINGHAM) 30 May 1996 (30.05.96) Page 1, line 4-page 8, line 21	1,5-11
A	WO 9532744 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 7 February 1995 (07.02.95) claim 1, page 6 lines 6-27, page 8, lines 21-24	1,2,9-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 97/00043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4269868 A	26.05.1981	US 4300474 A GB 2052566 AB FR 2452528 AB DE 3011022 AC JP 55131164 A JP 60013431 B JP 1295026 C	17.11.1981 28.01.1981 24.10.1980 02.10.1980 11.10.1980
EP 0221276 A1	13.05.1987	US 4732778 A CA 1281949 A AU 6205486 A JP 62054588 A JP 5024967 B JP 1816648 C	22.03.1988 26.03.1991 05.03.1987 10.03.1987
EP 0264779 A1	27.04.1988	PT 85930 AB AT 69788 T DK 538987 A US 4814575 A FR 2605310 AB IE 60515 B DE 3774831 A CA 1274071 A JP 63123883 A JP 7055869B B	30.11.1988 15.12.1991 17.04.1988 21.03.1989 22.04.1988 27.07.1994 09.01.1992 18.09.1990 27.05.1988
WO 9746727 A1	11.12.1997	AU 3020697 A	05.01.1998
JP 62289388 A	16.12.1987	NONE	
WO 9821380 A1	22.05.1998	CA 2242790 A EP 0875594 A ES 2113834 AB	22.05.1998 04.11.1998 01.05.1998
US 5242706 A	07.09.1993	NONE	
WO 9616196 A2	30.05.1996	AU 3876495 A	17.06.1996
WO 9532744 A1	07.12.1995	ES 2088767 AB	01.09.1996

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ ES/9900043

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁶ C23C4/12, C23C4/04, A61F2/30

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁶ C23C, B23K26/00, A61F2/28, A61F2/30, A61L27/00

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X A	US 4269868 A (Livsey) 26.05.1981 Resumen; Figura; Columna 2, línea 38 - columna 3, línea 17	1 3, 6, 7
X A	EP 0221276 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 13.05.1987 Reivindicaciones 1, 27, 28; Figura 13; Página 28, línea 10 - página 29, línea 14	1 3, 6, 7
X A	EP 0264779 A1 (COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE) 27.04.1988 Reivindicaciones 1, 8; Figura	1 3, 6, 7
X A	WO 9746727 A1 (ONTARIO INC) 11.12.1997 Resumen; Reivindicaciones 1 - 3, 5, 10	1 4 - 11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, B23, 1987-1993 (2/2), JP 62289388 A (MITSUBISHI DENKI KK)	1, 6, 7

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 08.06.1999

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

15 JUN 1999

(15.06.99)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado

A. Cárdenas
n° de teléfono + 34 91 349 5393

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES 99/0043

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P, A	WO 9821380 A1 (UNIVERSIDAD DE VIGO et al) 22.05.1998 Resumen, Reivindicaciones 1, 5, 7, 8, 11, 12; Página 6, líneas 32 - 33	1 - 11
A	US 5242706 A (Cotell et al) 07.09.1993 Resumen; Figuras; Columna 3, línea 24 - columna 6, línea 38	1, 3, 5, 11
A	WO 9616196 A2 (UNIVERSITY OF NOTTINGHAM) 30.05.1996 Página 1, línea 4 - página 8, línea 21	1, 5 - 11
A	WO 9532744 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 07.02.1995 Reivindicación 1; Página 6, líneas 6 - 27; Página 8, líneas 21 - 24	1, 2, 9 - 11

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 97/00043

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4269868 A	26.05.1981	US 4300474 A GB 2052566 AB FR 2452528 AB DE 3011022 AC JP 55131164 A JP 60013431 B JP 1295026 C	17.11.1981 28.01.1981 24.10.1980 02.10.1980 11.10.1980
EP 0221276 A1	13.05.1987	US 4732778 A CA 1281949 A AU 6205486 A JP 62054588 A JP 5024967 B JP 1816648 C	22.03.1988 26.03.1991 05.03.1987 10.03.1987
EP 0264779 A1	27.04.1988	PT 85930 AB AT 69788 T DK 538987 A US 4814575 A FR 2605310 AB IE 60515 B DE 3774831 A CA 1274071 A JP 63123883 A JP 7055869B B	30.11.1988 15.12.1991 17.04.1988 21.03.1989 22.04.1988 27.07.1994 09.01.1992 18.09.1990 27.05.1988
WO 9746727 A1	11.12.1997	AU 3020697 A	05.01.1998
JP 62289388 A	16.12.1987	NINGUNO	
WO 9821380 A1	22.05.1998	CA 2242790 A EP 0875594 A ES 2113834 AB	22.05.1998 04.11.1998 01.05.1998
US 5242706 A	07.09.1993	NINGUNO	
WO 9616196 A2	30.05.1996	AU 3876495 A	17.06.1996
WO 9532744 A1	07.12.1995	ES 2088767 AB	01.09.1996