

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902083948A1

Publication Date

20140317

Applicant

ISTITUTO ORTOPEDICO RIZZOLI

Title

METODO PER LA PRODUZIONE DI IMPIANTI ORTOPEDICI ANTI-USURA

DESCRIZIONE

Annessa a domanda di brevetto per INVENZIONE INDUSTRIALE
avente per titolo

**"Metodo per la produzione di impianti ortopedici anti-
usura"**

A nome: ISTITUTO ORTOPEDICO RIZZOLI

Via di Barbiano, 1/10

40136 BOLOGNA BO

Mandatari: D.ssa Cristina BIGGI, Albo iscr. nr.1239 B,
Ing. Dario ALDE, Albo iscr. nr.1338 B, Ing.
Marco BELLASIO, Albo iscr. nr.1088 B, Ing.
Marco BRASCA, Albo iscr. nr.1094 BM, Ing.
Simona INCHINGALO, Albo iscr. nr.1341 B,
Dott. Guido PONTREMOLI, Albo iscr. nr.1397 B,
Elio Fabrizio TANSINI, Albo iscr. nr.697 BM,
Ing. Luigi TARABBIA, Albo iscr. nr.1005 BM,
Dott. Bartolomeo TIRLONI, Albo iscr. nr.1207
B, Ing. Lucia VITTORANGELI, Albo iscr. nr.983
BM

La presente invenzione si riferisce ad un metodo per
produrre le componenti di un impianto ortopedico, per
esempio le componenti di una protesi ortopedica, che
siano resistenti all'usura ed alla corrosione. In
particolare, le componenti a cui la presente invenzione
fa riferimento sono le componenti di una protesi
articolare, per esempio la protesi del ginocchio,
dell'anca, del polso, del gomito, della spalla, della
caviglia, delle dita o della colonna vertebrale.

Inoltre, la presente invenzione si riferisce alle
componenti di un impianto ortopedico, in particolare

alle componenti di una protesi ortopedica, ottenute col metodo dell'invenzione ed il loro uso nella medicina ortopedica.

5 Gli impianti ortopedici, come le protesi articolari, sono dispositivi meccanici concepiti per sostituire, parzialmente o completamente un'articolazione, umana od animale, allo scopo di ripristinarne la funzionalità.

10 Sono note sul mercato protesi per tutte le articolazioni. La figura 1 riporta uno schema di alcuni esempi di protesi, in particolare: la protesi per il ginocchio (A), per l'anca (B), per il polso (C), per il gomito (D), per la spalla (E), per la caviglia (F), per le dita (G) e per la colonna vertebrale (H).

15 La protesi articolare del ginocchio (Fig.1 A) comprende generalmente un condilo femorale 1, un piatto tibiale 2 ed un inserto tibiale 3.

La protesi di anca (Fig.1 B) è composta essenzialmente da una coppa acetabolare 4 ed una componente femorale 5.

20 La protesi del polso (Fig.1 C) generalmente include due componenti, una componente 6 inserita nel radio per mezzo di uno stelo, mentre la seconda componente 7 è inserita nell'osso carpale per mezzo di steli singoli o multipli.

25 La protesi del gomito (Fig.1 D) è generalmente una protesi articolare a cerniera che include due parti. La componente omerale 8 sostituisce la parte distale dell'omero attraverso un lungo stelo; mentre la componente ulnare 9 sostituisce la parte prossimale dell'ulna, attraverso uno stelo più corto.

30 La protesi della spalla (Fig.1 E) di solito comprende una componente sferica 10 che rimpiazza la testa

dell'omero ed una cavità 11 che rimpiazza la cavità glenoidea (scapola).

La protesi della caviglia (Fig.1 F) normalmente include una componente tibiale 12 ed una componente talare 13.

5 La protesi delle dita (Fig.1 G) di solito include delle articolazioni metacarpofalangee 14 e/o interfalangee 15. Gli impianti articolari delle dita normalmente includono due piccole componenti che presentano una radice su entrambe le estremità e uno spaziatore in mezzo.

10 Le protesi utilizzate per la colonna vertebrale (Fig.1 H) sono solitamente protesi di disco intravertebrale, comprendenti le due componenti 16 e 17 ancorate su vertebre adiacenti e una componente spaziatrice sostituyente il disco.

15 I materiali utilizzati per la realizzazione delle componenti di una protesi, meglio definiti come biomateriali, possono essere: 1) metalli o leghe metalliche, per esempio titanio, cromo-cobalto-molibdeno, acciaio; 2) bioceramiche, per esempio
20 allumina o zirconia; o 3) materiale plastico, per esempio il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE, acronimo di Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene).

Tali materiali vengono utilizzati in questo settore
25 perché sono altamente biocompatibili e meccanicamente molto affidabili.

In generale, una protesi articolare è composta da due componenti (coppia articolare o accoppiamento articolare) che in accoppiamento permettono lo
30 scorrimento relativo, consentendo il movimento dell'articolazione. Per esempio, la protesi di anca -

schematizzata nella figura 2 - è costituita essenzialmente da una coppa o cotile 4 e da uno stelo femorale 17. Sullo stelo viene assemblata una testa protesica 5 che si articolerà con la superficie interna della coppa 18. La coppa e lo stelo vengono fissati rispettivamente all'acetabolo 19 e al femore 20. Il fissaggio può essere realizzato direttamente all'osso (in questo caso si parla di protesi ad ancoraggio biologico) oppure mediante utilizzo di speciali cementi acrilici (in questo caso si parla di protesi cementate). Con il passare del tempo, a causa dell'usura, ogni protesi libera del particolato (ovvero dei detriti) a livello dell'articolazione. I detriti possono essere di materiale plastico, metallico o ceramico a seconda del materiale con cui sono state realizzate le componenti in accoppiamento nella protesi. Queste particelle vengono considerate come corpi estranei dall'organismo e pertanto danno luogo ad una reazione infiammatoria a livello dell'interfaccia tra l'osso e la parete della protesi stessa. A causa di questo meccanismo locale, la protesi si mobilizza ovvero inizia a "staccarsi" dall'osso, spesso compromettendo pesantemente la vita del paziente a causa di forti dolori ed impossibilità di articolare.

L'usura di una protesi articolare è causata dallo sfregamento/scorrimento che si verifica tra le componenti della protesi, in particolare tra le componenti che risultano in accoppiamento.

L'entità dello sfregamento dipende dalla struttura e dalla natura delle componenti.

Per esempio, se le componenti in accoppiamento in una

protesi d'anca sono una testa metallica ed un cotile in polietilene, si assisterà all'usura veloce della componente plastica e quindi alla liberazione di detriti di grosse dimensioni che comprometteranno il fissaggio della protesi stessa.

Per cercare di risolvere questo problema, sono stati introdotti altri tipi di accoppiamento, per esempio accoppiamenti metallo-metallo o ceramica-ceramica che, usurandosi di meno, rilasciano una minor quantità di detriti. Quindi, il principale vantaggio di questi tipi di accoppiamento rispetto alle articolazioni con componente di materiale plastico, è una sostanziale riduzione della produzione di detriti e, parimenti, proprietà meccaniche molto alte.

Tuttavia, anche questa soluzione presenta dei grossi limiti correlati al fatto che questo tipo di componente usurandosi rilascia nei tessuti circostanti all'articolazione ioni metallici che risultano altamente tossici per i tessuti limitrofi.

Infatti, recentemente Guillaume (Guillaume, 2008) ha condotto uno studio su pazienti sottoposti ad artroplastica totale dell'anca (THA) con accoppiamento metallo-metallo ed ha dimostrato che gli ioni metallici, presenti in quantità elevate a livello locale e sistemico in questi pazienti, hanno effetti teratogeni. Anche uno studio condotto da Ladon (Ladon, 2004) ha riportato come, negli animali, le particelle di cobalto e cromo siano associate ad una maggiore predisposizione al carcinoma e ad aberrazioni cromosomiche.

Inoltre, è necessario tener presente che, quando si applica una protesi articolare con accoppiamento

metallo-metallo, sebbene il volume totale dei detriti metallici sia più basso di quello sviluppato dalla controparte plastica, le dimensioni medie dei detriti metallici risultano essere più piccole. Quindi il numero
5 totale delle particelle metalliche è effettivamente da 13 a 1000 volte più alto rispetto al numero delle particelle di plastica prodotte da una convenzionale superficie articolare con componente in materiale plastico.

10 L'usura di una protesi articolare non dipende solo dalla natura del materiale scelto per l'accoppiamento, ma anche dalla propria struttura. Per esempio, nella protesi d'anca l'usura dipende molto anche dalle dimensioni della testa femorale. Una testa femorale
15 piccola allunga la vita media di una protesi. Tuttavia, una testa piccola a livello del femore espone il paziente ad un alto rischio di lussazione della protesi e, quindi, limita notevolmente il movimento dell'individuo.

20 I problemi tecnici sopra esposti rendono molto sentita l'esigenza di disporre di impianti ortopedici, in particolare di protesi articolari, le cui componenti siano dotate di superfici di accoppiamento ad alte prestazioni. In altre parole è sempre molto sentita la
25 necessità di disporre di impianti ortopedici caratterizzati da una vita media sempre più lunga in grado sia di migliorare notevolmente la qualità della vita del paziente, sia di abbassare i costi a carico del servizio sanitario nazionale.

30 La Richiedente propone di risolvere i problemi tecnici sopra esposti con un metodo per rivestire la superficie

di almeno una delle componenti di un impianto ortopedico, con almeno un rivestimento di un materiale ceramico anti-usura, mediante almeno una fase di deposizione in vuoto di detto materiale su detta superficie.

In particolare, la Richiedente ha trovato che depositando detto materiale ceramico anti-usura mediante il metodo descritto nella presente domanda di brevetto è possibile aumentare la vita media di un impianto ortopedico, ad esempio di una protesi articolare. Infatti, una protesi articolare in cui almeno una componente è rivestita con il metodo della presente invenzione evidenzia una ridotta corrosione ed un basso rilascio di detriti o ioni metallici a livello dell'articolazione.

Solitamente i trattamenti convenzionali utilizzati per rivestire la superficie delle componenti di un impianto ortopedico, come una protesi articolare, provocano alterazione delle proprietà dello strato superficiale o degli strati più profondi della componente stessa. Queste alterazione sono principalmente causate dalle alte temperature richieste per il procedimento di deposizione del rivestimento anti-usura (la temperatura alta garantisce in genere proprietà meccaniche ed adesione al substrato ottimali). A ciò si aggiunge il fatto che, durante i procedimenti di deposizione convenzionali, il substrato rivestito subisce un ulteriore stress termico e meccanico a causa del raffreddamento post-deposizione e dalla manipolazione meccanica.

Questo aspetto è molto limitante soprattutto quando si

vogliono utilizzare protesi le cui componenti articolari sono fatte di materiale sensibile alle alte temperatura che potrebbero subire danni irreversibili. Per esempio, i substrati di materiali plastico (cioè le componenti in
5 materiale plastico) non possono essere rivestiti tramite i processi di deposizione tradizionali.

Al contrario, il metodo della presente invenzione risulta particolarmente vantaggioso quando si vuole rivestire una componente di un impianto ortopedico fatta
10 di un materiale plastico, per esempio polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) e sue varianti. Infatti, il metodo di deposizione del rivestimento secondo la presente invenzione è realizzato anche a temperatura ambiente. In queste condizioni di
15 temperatura le componenti, anche se di materiale plastico, non subiscono alterazioni rilevanti delle proprietà meccaniche di base.

Pertanto, applicando il metodo della presente invenzione, è possibile ottenere componenti di impianti
20 ortopedici, in particolare componenti di protesi articolari, che, anche quando sono fatti di materiale plastico, risultano essere più resistenti nel tempo. Ciò comporta vantaggiosamente un alleggerimento dei costi per il servizio sanitario nazionale, ma soprattutto, un
25 miglioramento della qualità della vita dei pazienti.

Infatti, le componenti protesiche rivestite con il metodo della presente invenzione e le protesi articolari che le comprendono, evidenziano una aumentata durezza ed una migliorata resistenza alla frattura, all'usura ed
30 alla corrosione. Durante lo sfregamento/scorrimento le componenti dell'accoppiamento protesico generano una

minore quantità di detriti e quindi le protesi che li contengono sono meno soggette ad una mobilitazione legata a queste problematiche.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione riguarda
5 almeno una componente di un impianto ortopedico, preferibilmente almeno una componente di una protesi articolare, rivestita con il metodo dell'invenzione ed il suo uso nella medicina, in particolare nella medicina ortopedica.

10 Le forme di realizzazione preferite dei diversi aspetti della presente invenzione sono precisati nelle annesse rivendicazioni dipendenti.

Di seguito lo scopo e tutti i vari aspetti della presente invenzione saranno descritti più
15 dettagliatamente anche con l'ausilio delle annesse figure in cui:

- la Figura 1 mostra una sezione trasversale frontale (vista dall'alto) di esempi di protesi articolari che possono essere sottoposte al metodo secondo la
20 presente invenzione. In particolare si tratta di una protesi per: il ginocchio (A), l'anca (B), il polso (C), il gomito (D), la spalla (E), la caviglia (F), le dita (G) o la colonna vertebrale (H);
- 25 - la Figura 2 mostra uno schema di una protesi di anca;
- La Figura 3 mostra un dettaglio di una sezione trasversale dell'interfaccia di una coppia di superfici rivestite con il metodo secondo la
30 presente invenzione;
- la Figura 4 mostra uno schema di un dispositivo per

realizzare il metodo di rivestimento della presente invenzione con la tecnica di deposizione mediante plasma pulsato (PPD - acronimo di Pulsed Plasma Deposition);

5 - la Figura 5 mostra uno spettro di diffrazione a raggi X di un film di zirconia depositato su un substrato di UHMWPE in accordo con il metodo della presente invenzione;

10 - la Figura 6 mostra immagini acquisite al microscopio a scansione elettronica (SEM) di un film di zirconia depositato su UHMWPE in accordo al metodo della presente invenzione.

Il metodo della presente invenzione comprende la fase di rivestire la superficie, preferibilmente la superficie
15 più esterna, di almeno una componente di un impianto ortopedico, preferibilmente di almeno una componente di una protesi articolare, con almeno un rivestimento di un materiale ceramico anti-usura, mediante almeno una fase di deposizione in vuoto di detto di materiale su detta
20 superficie.

Il materiale ceramico anti-usura depositato col metodo della presente invenzione è scelto tra: ossido di alluminio (Al_2O_3), ossido di titanio (TiO_2), ossido di cerio (CeO_2), ossido di zirconio (ZrO_2) nitruro di
25 titanio (TiN), nitruro di zirconio (ZrN), nitruro di boro (BN), nitruro di silicio (Si_3N_4), carburo di silicio (SiC) ed i relativi materiali compositi o derivati.

Nel contesto della presente invenzione per materiale composito si intende un materiale composto da almeno due
30 o più fasi dello stesso materiale o di materiali diversi, in cui ciascuna fase può esibire

caratteristiche fisico-chimiche e proprietà meccaniche specifiche. Inoltre, nel contesto della presente invenzione per materiale derivato si intende un materiale derivato dai materiali precedentemente elencati, tramite modifica della composizione elementare di base.

Il materiale ceramico anti-usura particolarmente preferito ai fini della presente invenzione è l'ossido di zirconio o zirconia (ZrO_2).

Preferibilmente detto ossido di zirconio è stabilizzato con un ossido preferibilmente scelto tra: ossido di ittrio (Y_2O_3), ossido di cerio (CeO_2) e ossido di magnesio (MgO).

Più preferibilmente detto ossido è utilizzato ad una concentrazione che varia da 1 a 20% molare, più preferibilmente da 2 a 8% molare, ancora più preferibilmente al 3% molare.

Ciascuna componente di un impianto ortopedico presenta una superficie su cui può essere depositato almeno un rivestimento di materiale ceramico anti-usura in accordo con il metodo della presente invenzione. Per esempio, l'impianto ortopedico può essere una protesi articolare a due componenti. In questo caso le superfici delle due componenti possono essere entrambe rivestite col metodo dell'invenzione. Alternativamente solo una delle due superfici può essere rivestita.

Nel contesto della presente invenzione detto almeno un rivestimento è alternativamente definibile come almeno un film, preferibilmente almeno un film sottile, oppure è almeno un coating, o almeno uno strato.

Detto almeno un rivestimento ha uno spessore che varia

preferibilmente da 1 nanometro a 500 micrometri, più preferibilmente da 5 nanometri a 50 micrometri.

In alcune forme di realizzazione dell'invenzione, l'almeno un rivestimento è un rivestimento multiplo,

5 cioè comprendente più di un rivestimento. In questo caso i rivestimenti multipli possono essere depositati a partire dallo stesso materiale o da materiale diverso.

In altre parole, i rivestimenti multipli possono essere costituiti dello stesso materiale, preferibilmente in

10 differenti fasi cristalline, o di materiale differente.

In particolare, un rivestimento può essere fatto di un materiale in grado di aumentare l'adesione del/i successivo/i rivestimento/i.

Preferibilmente i rivestimenti multipli possono avere
15 uno spessore identico o diverso.

Secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione il rivestimento comprende più strati dello stesso materiale che, preferibilmente, presenta diverse microstrutture (o fasi cristalline).

20 Nella Figura 3 è mostrato un dettaglio delle superfici di una protesi articolare a livello dell'accoppiamento delle due componenti 21 e 22 entrambe rivestite col metodo dell'invenzione. Le componenti possono essere rivestite con uno strato di materiale ceramico anti-
25 usura - lo strato 23 o 24 - o con più strati - gli strati 23 e 24 - detto strati di materiale ceramico anti-usura essendo, eventualmente, anche di diversa natura.

Nel contesto della presente invenzione col termine
30 "deposizione" si intende genericamente un processo/metodo di deposizione fisica o chimica

realizzato in condizioni operative di vuoto, preferibilmente a temperatura ambiente.

Secondo una forma di realizzazione preferita dell'invenzione il metodo di deposizione con cui viene
5 realizzato il rivestimento è scelto tra: deposizione mediante plasma pulsato, deposizione tramite plasma spraying, deposizione tramite magnetron sputtering, deposizione tramite laser pulsato, deposizione da fascio elettronico pulsato, deposizione per ablazione da fascio
10 elettronico pulsato, deposizione da "channel spark discharge", deposizione tramite tecniche sol-gel e deposizione epitassiale.

La tecnica di deposizione particolarmente preferita ai fini della presente invenzione è effettuata con il
15 sistema di deposizione al plasma pulsato (PPD dall'Inglese Pulsed Plasma Deposition).

Nella Figura 4 è riportato uno schema semplificato del sistema PPD.

Secondo il sistema PPD, il fascio elettronico pulsato
20 viene accelerato attraverso una differenza di potenziale. Preferibilmente il fascio elettronico pulsato è incanalato tramite il tubo di quarzo 26 e diretto verso il materiale da depositare 27 che definiremo target. Il materiale vaporizzato dal fascio
25 elettronico incidente forma una "piuma" (plume) di plasma 28 perpendicolare alla superficie del target e diretto verso la superficie del substrato 29, cioè della componente dell'impianto ortopedico da rivestire. Il substrato e/o il target sono disposti preferibilmente su
30 di un supporto rotante.

Andando un po' più nel dettaglio, il sistema PPD si basa

sull'ablazione dei primi strati della superficie del target da parte del fascio elettronico pulsato altamente energetico. Il materiale così vaporizzato, nelle condizioni di alto vuoto utilizzate, viene depositato sulla superficie di un substrato posto ad una data distanza.

In generale il metodo con cui lavora il sistema PPD della presente invenzione comprende le seguenti fasi:

- (i) generare un fascio di elettroni e/o plasma;
- 10 (ii) accelerare detto fascio di elettroni e/o plasma;
- (iii) colpire un target comprendente il materiale ceramico anti-usura con detto fascio di elettroni e/o plasma in modo che parte della
- 15 superficie del detto target vaporizzi; e
- (iv) depositare tale materiale vaporizzato sulla superficie di un substrato.

Le fasi i-iv sono realizzate in una camera di deposizione in condizioni di vuoto.

20 La fase (i) di generazione di un fascio di elettroni e/o plasma è realizzata preferibilmente estraendo gli elettroni da un plasma generato in un gas rarefatto, più preferibilmente tramite l'applicazione di una differenza di potenziale.

25 Detta estrazione è preferibilmente realizzata attraverso uno stretto canale dielettrico.

Nella fase (ii) le cariche negative del plasma vengono accelerate preferibilmente tramite l'applicazione di una differenza di potenziale tra il catodo cavo e l'anodo.

30 Detta differenza di potenziale varia preferibilmente da 3 a 25 kV, ancora più preferibilmente da 10 a 20 kV.

Nella fase (iii) il fascio di elettroni e/o plasma accelerati vengono fatti passare, preferibilmente attraverso un capillare o un tubo di quarzo o vetro o materiale ceramico, in una regione equipotenziale allo scopo di colpire il target. Detta regione equipotenziale è preferibilmente compresa tra l'anodo e la superficie del target.

A causa dell'impatto l'energia del fascio di elettroni e/o del plasma accelerati viene trasferita al target che conseguentemente vaporizza.

Nel contesto della presente invenzione col termine "vaporizzare" si vuole intendere che la parte della superficie del target colpita dal fascio di elettroni e/o plasma viene trasferita nella forma di plasma (nota anche come "piuma") nella direzione del substrato sulla cui superficie si depositerà (fase iv).

In una variante preferita del metodo in oggetto, la profondità di vaporizzazione è determinata dalla densità energetica del fascio di elettroni e/o plasma, e/o dalla durata dell'impulso, e/o dal calore di vaporizzazione. Alternativamente la profondità di vaporizzazione è determinata dalla conducibilità termica e dalla densità del materiale che costituisce il target.

Nel contesto della presente invenzione per profondità di vaporizzazione si intende la distanza dalla superficie del target interessata dal fenomeno di ablazione elettronica.

In una forma di realizzazione preferita dell'invenzione, nel percorso tra la superficie del target ed il substrato, il materiale della piuma interagisce con un gas di trasporto o di lavoro introdotto nella camera di

deposizione. In questo modo, in base al gas utilizzato, il materiale può essere ossidato, ridotto, drogato o lasciato inalterato.

Detto gas di lavoro è preferibilmente selezionato tra:

5 ossigeno, argon, azoto o miscele speciali come metano in argon, idrogeno in argon, borani, diborani o ammoniaca.

In una forma di realizzazione preferita dell'invenzione, la pressione del gas di lavoro nella camera di deposizione viene mantenuta preferibilmente tra 1×10^{-5} e

10 5×10^{-2} mbar, più preferibilmente tra 1×10^{-4} e 1×10^{-2} mbar.

L'ossidazione del materiale della piuma avviene preferibilmente con ossigeno. La riduzione del materiale della piuma avviene preferibilmente con azoto o argon.

Nel contesto della presente invenzione drogare il
15 materiale della piuma vuole significare, andare a modificare la composizione finale del materiale depositato.

In una ulteriore forma di realizzazione preferita dell'invenzione, la velocità di deposizione del
20 materiale (cioè velocità di crescita del rivestimento) è controllata mediante uno dei seguenti parametri: frequenza di pulsazione del fascio elettronico, e/o differenza di potenziale tra il catodo e l'anodo, e/o distanza tra la superficie del materiale da depositare e
25 quella del substrato.

Secondo un aspetto preferito della presente invenzione, il fascio di elettroni e/o plasma possiede una energia che varia preferibilmente da 1 keV a 500 keV, più preferibilmente da 5 keV a 25 keV.

30 Il fascio di elettroni e/o plasma usato nelle varianti preferite del metodo in oggetto, è preferibilmente un

fascio pulsato di elettroni e/o plasma generato ad una frequenza che varia preferibilmente da 0,1 a 100 Hz, più preferibilmente da 1 a 20 Hz.

5 Secondo una forma di realizzazione preferita dell'invenzione, il fascio pulsato di elettroni e/o plasma è generato usando una corrente media che varia preferibilmente da 0,1 a 50 mA, più preferibilmente da 1 a 5 mA.

10 Preferibilmente la distanza tra la superficie target e la superficie di deposizione (cioè la superficie del substrato) varia da 5 a 500 mm, più preferibilmente da 20 a 150 mm.

15 Secondo un ulteriore aspetto preferito dell'invenzione, il substrato, cioè la componente di un impianto ortopedico, viene mantenuto ad una temperatura che varia dalla temperatura ambiente a 550 °C, preferibilmente il substrato viene mantenuto alla temperatura ambiente.

20 In questo modo è possibile rivestire substrati sensibili alla temperatura fatti per esempio di UHMWPE o di PEEK (polietereterchetone), senza il rischio di modificarne o comprometterne negativamente le proprietà morfologiche, microstrutturali o meccaniche.

25 In una variante preferita del metodo in oggetto, il target e/o il materiale del substrato possono essere soggetti a movimenti multidimensionali durante il processo di deposizione in modo da ottenere una deposizione più uniforme su geometrie complesse del substrato.

30 Nel contesto della presente invenzione detta almeno una componente di una protesi ortopedica, è preferibilmente almeno una componente di una protesi articolare, più

preferibilmente una protesi di diartrosi o anfiartrosi.
Detta componente è preferibilmente almeno una delle due componenti in accoppiamento utilizzate in una protesi articolare.

- 5 Preferibilmente detta protesi articolare è scelta tra: protesi di ginocchio, protesi di anca, protesi di polso, protesi di gomito, protesi di spalla, protesi di caviglia, protesi di dita e protesi di colonna vertebrale.
- 10 Pertanto le componenti in accoppiamento in una protesi comprenderanno preferibilmente: almeno un condilo femorale, almeno un piatto tibiale ed eventualmente almeno un inserto tibiale per il ginocchio; almeno una coppa acetabolare, almeno una componente femorale ed
- 15 eventualmente alcuni rivestimenti opzionali per l'anca; almeno una componente per la parte distale del radio e almeno una componente per il carpo ed eventualmente una componente spaziatrice nella protesi di polso; almeno una componente per la parte distale dell'omero e una
- 20 componente per la parte prossimale dell'ulna o radio nella protesi di gomito; una componente per la parte prossimale dell'omero e una per la scapola (glenoide) nella protesi (o protesi inversa) di spalla; almeno una componente tibiale ed una componente talare nella
- 25 protesi di caviglia, ed eventualmente una componente spaziatrice; almeno due piccole componenti con steli per entrambe le estremità dei segmenti ossei nelle protesi per articolazioni metacarpofalangee e/o interfalangee (protesi delle dita); e almeno due componenti da
- 30 ancorare su vertebre adiacenti e almeno una componente spaziatrice sostituyente il disco intravertebrale nelle

protesi di disco intravertebrale (protesi di colonna vertebrale).

Detta componente è fatta di un materiale scelto tra:
almeno un metallo o almeno una lega metallica, almeno un
5 materiale plastico, almeno una ceramica e loro
combinazioni.

In alcune forme di realizzazione dell'invenzione, una
componente dell'accoppiamento articolare è fatta di un
materiale identico o diverso rispetto all'altra
10 componente.

Per cui in alcune forme di realizzazione le componenti
in accoppiamento sono realizzate in metallo/lega
metallica-metallo/lega metallica, ceramica-ceramica o
plastica-plastica.

15 In altre forme di realizzazione le componenti
nell'accoppiamento articolare sono metallo/lega
metallica-ceramica, metallo/lega metallica-plastica o
ceramica-plastica.

Preferibilmente detto metallo è scelto tra: ferro,
20 cobalto, cromo, titanio, zirconio e tantalio.

Preferibilmente detta lega metallica è scelta tra: Ti-
6Al-4V, acciaio inossidabile e CoCrMo.

Preferibilmente detta ceramica è scelta tra: ossido di
alluminio, ossido di zirconio, nitrato di titanio,
25 nitrato di zirconio, nitrato di boro, nitrato e carburo
di silicio.

Preferibilmente detto materiale plastico è scelto tra:
polietilene ad ultra alto peso molecolare (ultra high
molecular weight polyethylene - UHMWPE) e sue varianti;
30 PEEK, poliarileterechetone, poliolefine, poliuretani,
polimide, resine fenoliche, polimeri coniugati, gomme

siliconiche e biopolimeri.

Particolarmente preferita ai fini della presente invenzione è una componente fatta di un materiale plastico. Preferibilmente il materiale plastico è UHMWPE o PEEK.

Costituisce ulteriore oggetto della presente invenzione una componente di un impianto ortopedico, in particolare una componente di una protesi articolare caratterizzata da almeno un rivestimento ottenibile/ottenuto con il metodo descritto nella presente invenzione.

Detto almeno un rivestimento ha uno spessore che varia da 1 nanometro a 500 micrometri, preferibilmente tra 5 nanometri e 50 micrometri.

Preferibilmente detto rivestimento è nanostrutturato, cioè composto da grani di dimensione dell'ordine della decina o centinaia di nanometri, per esempio da 1 a 1000 nm, preferibilmente da 10 a 500 nm.

Detta componente di un impianto ortopedico è preferibilmente caratterizzata da almeno un rivestimento di un materiale ceramico anti-usura preferibilmente scelto tra: ossido di alluminio (Al_2O_3), ossido di titanio (TiO_2), ossido di cerio (CeO_2), ossido di zirconio (ZrO_2) nitrato di titanio (TiN), nitrato di zirconio (ZrN), nitrato di boro (BN), nitrato di silicio (Si_3N_4), carburo di silicio (SiC) ed i relativi materiali compositi e derivati.

Detta componente di un impianto ortopedico è preferibilmente caratterizzata da almeno un rivestimento di ossido di zirconio o zirconia (ZrO_2).

In alcune forme di realizzazione dell'invenzione, detto rivestimento, in particolare detto rivestimento di

zirconia, ha preferibilmente una struttura colonnare ad alta densità di grani.

Detti grani hanno una dimensione che varia da 1 a 1000 nm, preferibilmente da 10 a 500 nm.

5 La durezza di detto almeno un rivestimento varia preferibilmente da 5 a 150 GPa, preferibilmente tra 10 e 50 GPa.

Inoltre, detto almeno un rivestimento è caratterizzato un modulo di Young che varia preferibilmente da 50 a 500
10 GPa, preferibilmente tra 100 e 350 GPa.

Detto almeno un rivestimento è caratterizzato da un grado di adesione classificabile come 5B secondo il test ASTM No D3359 "Test methods for measuring adhesion by
tape test" corrispondente alla mancanza totale di
15 delaminazione del film.

Detto almeno un rivestimento è caratterizzato da un tasso di usura inferiore a $1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, preferibilmente inferiore a $1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$.

La componente di protesi articolare ottenuta/ottenibile
20 col metodo della presente invenzione è preferibilmente scelta tra: protesi di ginocchio, protesi di anca, protesi di polso, protesi di gomito, protesi di spalla, protesi di caviglia, protesi di dita e protesi di colonna vertebrale.

25 Pertanto l'almeno una componente di una protesi articolare è almeno una componente dell'accoppiamento che costituisce una protesi articolare. In particolare: almeno un condilo femorale, almeno un piatto tibiale ed eventualmente almeno un inserto tibiale per il
30 ginocchio; almeno una coppa acetabolare, almeno una componente femorale ed eventualmente alcuni rivestimenti

5 opzionali per l'anca; almeno una componente per la parte
distale del radio e almeno una componente per il carpo
ed eventualmente una componente spaziatrice nella
protesi di polso; almeno una componente per la parte
10 distale dell'omero e una componente per la parte
prossimale dell'ulna o radio nella protesi di gomito;
una componente per la parte prossimale dell'omero e una
per la scapola (glenoide) nella protesi (o protesi
inversa) di spalla; almeno una componente per la tibia o
15 il complesso tibia-perone e almeno una componente per ed
eventualmente una componente spaziatrice nella protesi
di caviglia; almeno una componente tibiale ed una
componente talare nella protesi di caviglia; almeno due
componenti con steli per entrambe le estremità dei
20 segmenti ossei nelle protesi per articolazioni
metacarpofalangee e/o interfalangee; almeno due
componenti da ancorare su vertebre adiacenti ed almeno
una componente spaziatrice sostituyente il disco
intravertebrale nelle protesi di disco intravertebrale
(protesi per colonna vertebrale).

Costituisce ulteriore oggetto della presente domanda di
brevetto una componente di un impianto ortopedico, in
particolare una componente di una protesi articolare,
ottenibile/ottenuto con il metodo descritto nella
25 presente invenzione per uso nella medicina,
preferibilmente la medicina ortopedica, più
preferibilmente applicata all'uomo o all'animale.

Preferibilmente detta componente di una protesi
articolare, e quindi la protesi articolare che la
30 contiene, è utilizzata come dispositivo meccanico atto a
sostituire, parzialmente o completamente,

un'articolazione umana od animale.

Preferibilmente le articolazioni sostituibili completamente o parzialmente con la protesi articolare comprendente almeno una componente rivestita con il metodo della presente invenzione è scelta tra: ginocchio, anca, polso, gomito, spalla, caviglia, dita e colonna vertebrale.

Il processo di deposizione descritto nella presente invenzione produce sulla superficie del substrato, ovvero sulla superficie di ciascuna componente dell'impianto ortopedico, un rivestimento sottile e nanostrutturato. Pertanto il rivestimento è definibile anche come rivestimento nanostrutturato.

La nanostruttura del rivestimento consente di minimizzare la formazione di fratture (crack) all'interno del rivestimento stesso responsabili della delaminazione, della propagazione della frattura e dei processi corrosivi.

La delaminazione, la propagazione della frattura e i processi corrosivi sono la causa del rilascio di detriti e/o di ioni metallici (se il componente è fatto di metallo) a livello dell'impianto ortopedico e conseguentemente, sono la causa del prematuro fallimento dell'impianto.

Infine, la componente dell'impianto ortopedico rivestita col metodo della presente invenzione evidenzia una migliorata resistenza ai danni indotti dai raggi gamma durante la procedura di sterilizzazione.

Ciò è molto vantaggioso per le componenti di una protesi articolare dal momento che questa caratteristica consente la sterilizzazione della superficie dei

materiali dell'impianto senza rischiare il danneggiamento delle proprietà meccaniche dei materiali utilizzati per l'impianto stesso.

5 Ulteriormente il metodo della presente invenzione può essere applicato allo scopo di ottenere i ricoprimenti anti-usura/corrosione ad alta resistenza per una protesica dentaria, oppure per rivestire un dispositivo per la veicolazione di farmaci (drug delivery).

10 Inoltre, il metodo della presente invenzione può essere applicato allo scopo di rivestire uno stent per la cardiochirurgia vascolare.

Di seguito riportiamo un'applicazione preferita del metodo sopra descritto come esempio non limitativo della presente invenzione.

15 **ESEMPIO**

Deposizione di un sottile film di ossido di zirconio (ZrO_2) su polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE).

20 La deposizione di film sottili di ossido di zirconio stabilizzato con ittrio (3% mol), è stata realizzata mediante deposizione a plasma pulsato (PPD - Pulsed Plasma Deposition).

Per il procedimento di deposizione sono stati utilizzati i seguenti parametri:

- 25
- voltaggio dell'accelerazione degli elettroni pulsati e del plasma (V) pari a 17,5 kV;
 - tempo di deposizione (t) pari a 10 h;
 - frequenza di deposizione (f) pari a 4 Hz;
 - distanza tra il bersaglio ed il substrato (d) pari
- 30 a 50 mm;

- pressione di ossigeno (pO_2) pari a 4×10^{-3} mbar;
- temperatura ambiente.

Durante la deposizione, il substrato è stato fatto ruotare a 0,25 Hz, così da ottenere una deposizione omogenea in morfologia e spessore.

La velocità di crescita del film è pari a circa 250 nm/h.

Analisi del rivestimento mediante raggi X.

La struttura dello strato depositato è stata analizzata mediante diffrazione a raggi X.

Lo spettro ha evidenziato la presenza della sola fase cubica di zirconia, oltre che dei picchi relativi alla fase cristallina del substrato UHMWPE (Figura 5).

Analisi del rivestimento mediante microscopia elettronica a scansione (SEM).

Lo strato depositato è stato analizzato mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) che ha evidenziato come il film di zirconia sia cresciuto con una struttura colonnare ad alta densità di grani (Figura 6-A1, vista laterale).

La superficie del film di zirconia è composta da grani con una dimensione che varia da 50 a 500 nm (Figura 6-A2, vista dall'alto).

Analisi meccanica e tribologica del rivestimento.

Le proprietà meccaniche e tribologiche del film sottile di zirconia sono state analizzate mediante test di nanoindentazione, tribologici e di adesione.

Il film sottile di zirconia sviluppatosi secondo le condizioni di deposizione prima specificate esibisce uno spessore di circa 2,5 μm , una fase cubica e una distribuzione della dimensione dei grani che varia da 50

a 500nm.

Inoltre, i film di zirconia presentano un alto valore di durezza (≈ 17 GPa) e di modulo di Young (≈ 150 GPa).

Il grado di adesione dello strato di zirconia depositato sulla plastica è stato classificato come 5B secondo il test ASTM No D3359 "Test methods for measuring adhesion by tape test" corrispondente alla mancanza totale di delaminazione del film.

Inoltre, il film di zirconia depositato su UHMWPE, ha evidenziato un tasso di usura di circa $1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ dopo 20000 metri di test scorrimento contro una sferetta di allumina in un setup tribologico ball-on-disk (1N, 1Hz, modalità "reciprocating", 21°C, a secco) con un coefficiente di attrito medio di 0,6.

La Figura 6-B mostra la formazione del cosiddetto tribolayer, in seguito allo scorrimento contro la sfera di allumina dopo 20000 metri di test, responsabile del basso tasso di usura riscontrato.

L'inserito nella Figura 6-B è l'immagine ottica della superficie del tribofilm che sottolinea la bassa rugosità dello stesso.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per rivestire la superficie di almeno una
componente di un impianto ortopedico con almeno un
rivestimento di un materiale ceramico anti-usura
5 detto metodo comprendente almeno una fase di
deposizione in vuoto su detta superficie di un
materiale ceramico anti-usura scelto tra: ossido di
alluminio (Al_2O_3), ossido di titanio (TiO_2), ossido
di cerio (CeO_2), ossido di zirconio (ZrO_2) nitruro
10 di titanio (TiN), nitruro di zirconio (ZrN),
nitruro di boro (BN), nitruro di silicio (Si_3N_4),
carburo di silicio (SiC) ed i relativi materiali
compositi o derivati.
2. Il metodo in accordo con la rivendicazione 1, in
15 cui detta componente è la componente di una protesi
articolare preferibilmente scelta tra: protesi di
ginocchio, protesi di anca, protesi di polso,
protesi di gomito, protesi di spalla, protesi di
caviglia, protesi di dita e protesi di colonna
20 vertebrale.
3. Il metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui
detta componente è scelta tra: almeno un condilo
femorale, almeno un piatto tibiale ed eventualmente
almeno un inserto tibiale per la protesi di
25 ginocchio; almeno una coppa acetabolare e almeno
una componente femorale per la protesi di anca;
almeno una componente per la parte distale del
radio e almeno una componente per il carpo per la
protesi di polso; almeno una componente per la
30 parte distale dell'omero e almeno una componente
per la parte prossimale dell'ulna o radio per la

protesi di gomito; almeno una componente per la parte prossimale dell'omero e almeno una componente per la scapola nella protesi di spalla; almeno una componente tibiale e almeno una componente talare nella protesi di caviglia; almeno due componenti con steli per le estremità dei segmenti nella protesi delle dita; almeno due componenti da ancorare su vertebre adiacenti ed almeno una componente spaziatrice sostituyente il disco intravertebrale nelle protesi colonna vertebrale.

4. Il metodo in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, in cui detta almeno una componente è fatta di un materiale scelto tra: almeno un metallo o almeno una lega metallica, preferibilmente detto metallo essendo scelto tra: ferro, cobalto, cromo, titanio, zirconio e tantalio, preferibilmente detta lega metallica essendo scelta tra: Ti-6Al-4V, acciaio inossidabile e CoCrMo; almeno un materiale plastico preferibilmente scelto tra: polietilene ad ultra alto peso molecolare e varianti, PEEK, poliarileterechetone, poliolefine, poliuretani, polimmide, resine fenoliche, polimeri coniugati, gomme siliconiche e biopolimeri; almeno un materiale ceramico, preferibilmente scelto tra: ossido di alluminio, ossido di zirconio, nitrato di titanio, nitrato di zirconio, nitrato di boro, nitrato e carburo di silicio; e loro combinazioni.

5. Il metodo in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, in cui detta almeno una componente è fatta di un materiale plastico

preferibilmente scelto tra: polietilene ad ultra alto peso molecolare, PEEK e loro varianti.

5 6. Il metodo in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5, in cui detta fase di deposizione in vuoto è realizzata ad una temperatura variabile tra 550°C e la temperatura ambiente, preferibilmente detta fase di deposizione in vuoto è realizzata a temperatura ambiente.

10 7. Il metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6, in cui almeno una fase di deposizione in vuoto è realizzata mediante un metodo scelto tra: deposizione plasma pulsato, deposizione tramite plasma spraying, deposizione tramite magnetron sputtering, deposizione tramite laser pulsato, deposizione da fascio elettronico pulsato, deposizione per ablazione da fascio elettronico pulsato, deposizione da "channel spark discharge", deposizione tramite tecniche sol-gel e deposizione epitassiale.

20 8. Il metodo in accordo con la rivendicazione 7, in cui almeno una fase di deposizione in vuoto è realizzata mediante deposizione plasma pulsato.

25 9. Il metodo in accordo con la rivendicazione 8, in cui detta deposizione plasma pulsato comprende le seguenti fasi:

(i) generare un fascio di elettroni e/o plasma;

(ii) accelerare detto fascio di elettroni e/o plasma;

30 (iii) colpire un target comprendente il materiale ceramico anti-usura con detto

fascio di elettroni e/o plasma in modo che parte della superficie del detto target vaporizzi; e

(iv) depositare tale materiale vaporizzato sulla superficie di un substrato.

10. Componente di un impianto ortopedico caratterizzata da almeno un rivestimento ottenibile con il metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-9.

11. La componente di impianto ortopedico secondo la rivendicazione 10, in cui detto almeno un rivestimento ha uno spessore che varia da 1 nanometro a 500 micrometri, preferibilmente da 5 nanometri a 50 micrometri.

12. La componente di impianto ortopedico secondo la rivendicazione 10 o 11, in cui detto almeno un rivestimento è più di un rivestimento.

13. La componente di impianto ortopedico in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni 10-13, in cui detta componente è una componente di una protesi articolare preferibilmente scelta tra: protesi di ginocchio, protesi di anca, protesi di polso, protesi di gomito, protesi di spalla, protesi di caviglia, protesi di dita e protesi di colonna vertebrale.

14. Uso di una componente di impianto ortopedico in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni 10-14 nella medicina, preferibilmente nella medicina ortopedica.

15. Uso di una componente di impianto ortopedico in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni 10-14 per rivestire: una protesi dentaria; un

5

dispositivo per la veicolazione di farmaci; uno
stent per la cardiocirurgia vascolare.

5

IL MANDATARIO

D.ssa Cristina BIGGI
(Albo iscr. n. 1239 B)

CLAIMS

1. Method for coating the surface of at least one component of an orthopedic implant with at least one coat of an anti-wear ceramic material said method comprising at least one vacuum deposition phase on said surface of an anti-wear ceramic material selected from: aluminium oxide (Al_2O_3), titanium oxide (TiO_2), cerium oxide (CeO_2), zirconium oxide (ZrO_2) titanium nitride (TiN), zirconium nitride (ZrN), boron nitride (BN), silicon nitride (Si_3N_4), silicon carbide (SiC) and related composite materials or derivatives.
2. The method according to claim 1, wherein said component is the component of a joint prosthesis preferably selected from: knee prosthesis, hip prosthesis, wrist prosthesis, elbow prosthesis, shoulder prosthesis, ankle prosthesis, finger prosthesis and spine prosthesis.
3. The method according to claim 1 o 2, wherein said component s selected from : at least one femoral condilus, at least one tibial plateau and eventually at least one tibial instert for knee prosthesis; at least one acetabula cup and at least one femoral component for hip prosthesis; at least one component for the distal part of radius and at least one carpal component for wrist prosthesis; at least one component for the distal part of humerus and at least one component for the ulnar or radial proximal part for elbow prosthesis; at least one component for the humeral proximal part and at least one scapular component for shoulder

prosthesis; at least one tibial component and at least one talar component for ankle prosthesis; at least two components with bone extremity stems for finger; at least two components for connecting adjacent vertebrae and at least one spacing component substituting the intervertebral disc for the spine prosthesis.

4. The method according to any one of the claims 1-3, wherein said at least one component is made of a material selected from: at least one metal or at least one metal alloy, said metal being preferably selected from: iron, cobalt, chromium, titanium, zirconium and tantalum, said metal alloy being preferably selected from: Ti-6Al-4V, stainless steel and CoCrMo; at least one plastic material preferably selected from: ultra high molecular weight polyethylene and variants, PEEK, polyaryletherketone, polyolefines, polyurethanes, polyimide, phenolic resins, conjugated polymers, silicone rubbers and biopolymers; at least one ceramic material, preferably selected from: aluminum oxide, zirconium oxide, titanium nitride, zirconium nitride, boron nitride, silicon nitride and carbide; an combination thereof.

5. The method according to any one of claims 1-4, wherein said at least one component is made of plastic material preferably selected from: ultra high molecular weight polyethylene and variants, PEEK and variants thereof.

6. The method according to any one of claims 1-5, wherein said vacuum deposition phase is performed

at a temperature ranging from 550°C and room temperature, preferably said vacuum deposition phase is performed at room temperature.

5 7. The method according to any one of claims 1-6, wherein said vacuum deposition phase is performed by a method selected from: pulsed plasma deposition, plasma spraying deposition, magnetron sputtering deposition, pulsed laser deposition, pulsed electron deposition, pulsed electron
10 ablation, channel spark discharge deposition, sol-gel technique and epitaxial deposition.

8. The method according to claim 7, wherein said vacuum deposition phase is performed by pulsed plasma deposition.

15 9. The method according to claim 8, wherein said pulsed plasma deposition comprises the following phases:

(i) Generating an electron and/or plasma ray;

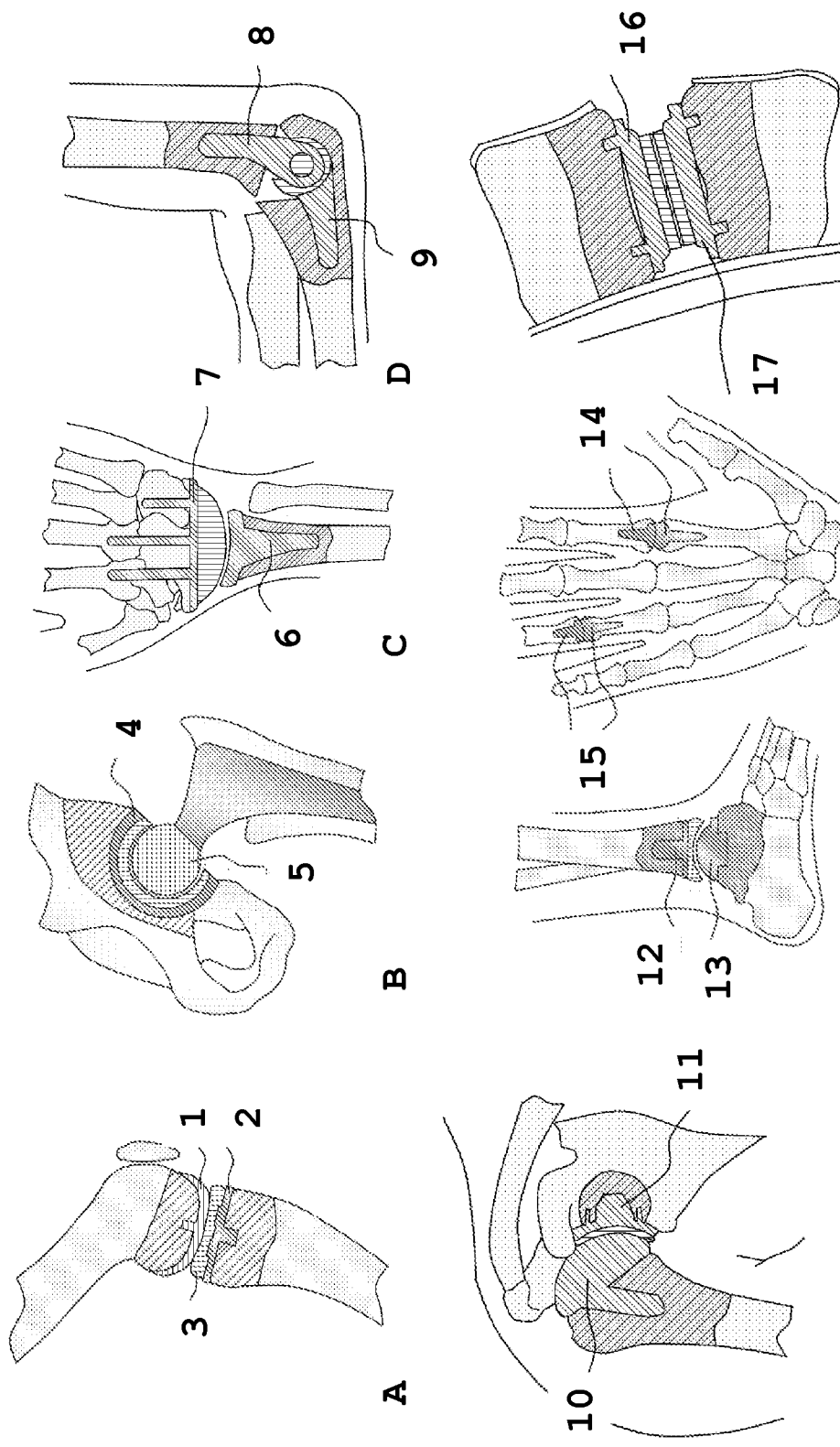
20 (ii) Accelerating said electron and/or plasma ray;

(iii) Shooting a target comprising the anti-wear ceramic material with said electron and/or plasma ray in order to
25 allow the ablation of a portion of the target surface; and

(iv) Depositing said ablated material on the surface of a substrate.

30 10. Component of an orthopedic implant characterized by at least one coat obtainable with the method according to any one of claims 1-9.

11. The component of an orthopedic implant according to claim 10, wherein said at least one coat has a thickness ranging from 1 nanometers to 500 micrometers, preferably from 5 nanometers to 50 micrometers.
12. The component of an orthopedic implant according to claim 10, o 11, wherein said at least one coat is more than one coat.
13. The component of an orthopedic implant according to any one of claims 10-13, wherein said at least one coat is a component of a joint prosthesis preferably selected from: knee prosthesis, hip prosthesis, wrist prosthesis, elbow prosthesis, shoulder prosthesis, ankle prosthesis, finger prosthesis and spine prosthesis.
14. Use of a component of an orthopedic implant according to any one of claims 10-14 in medicine, preferably in orthopedic medicine.
15. Use of a component of an orthopedic implant according to any one of claims 10-14 for coating: a dental prosthesis; a device for drug delivering; a stent for vascular cardio surgery.



E

F

G

H

Fig. 1

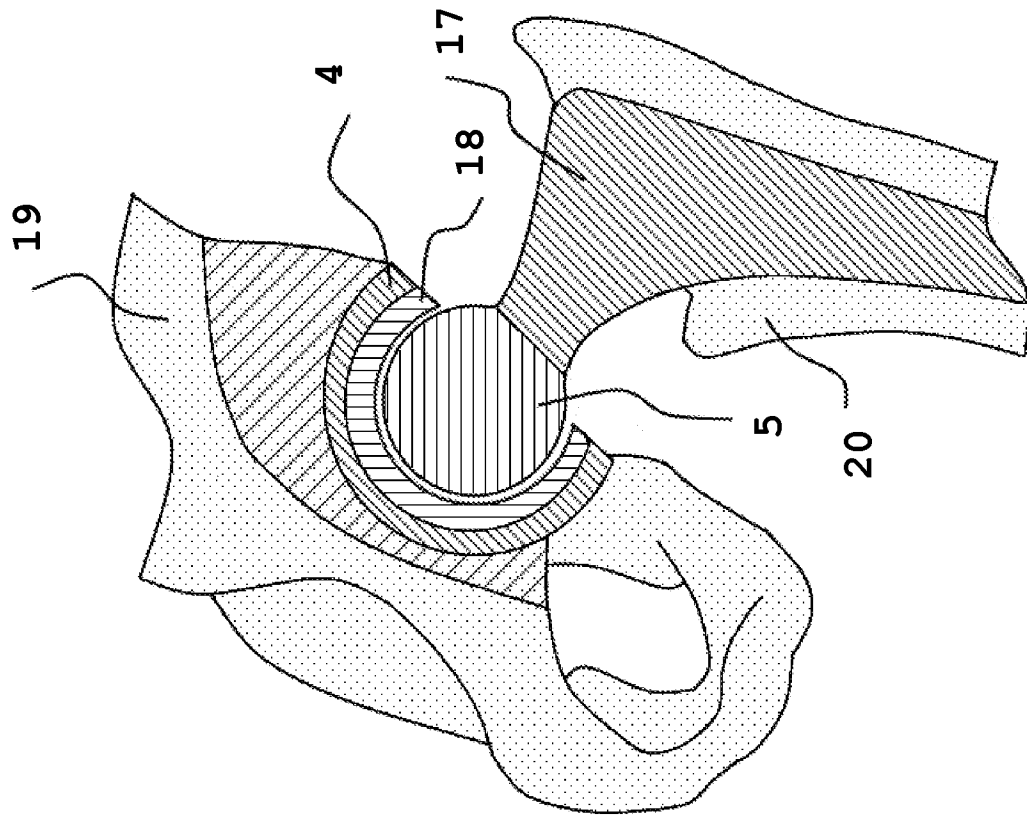


Fig. 2

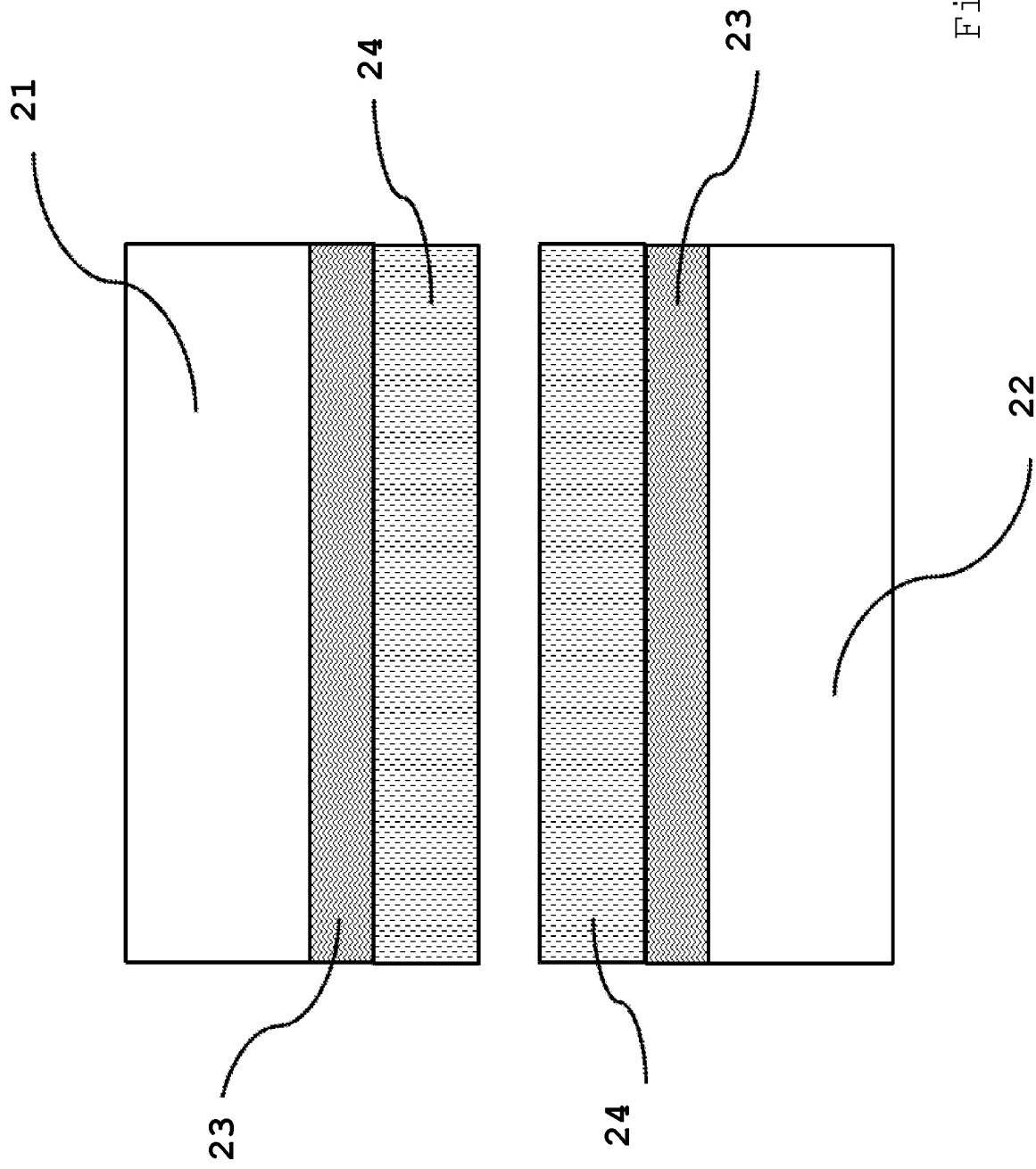


Fig. 3

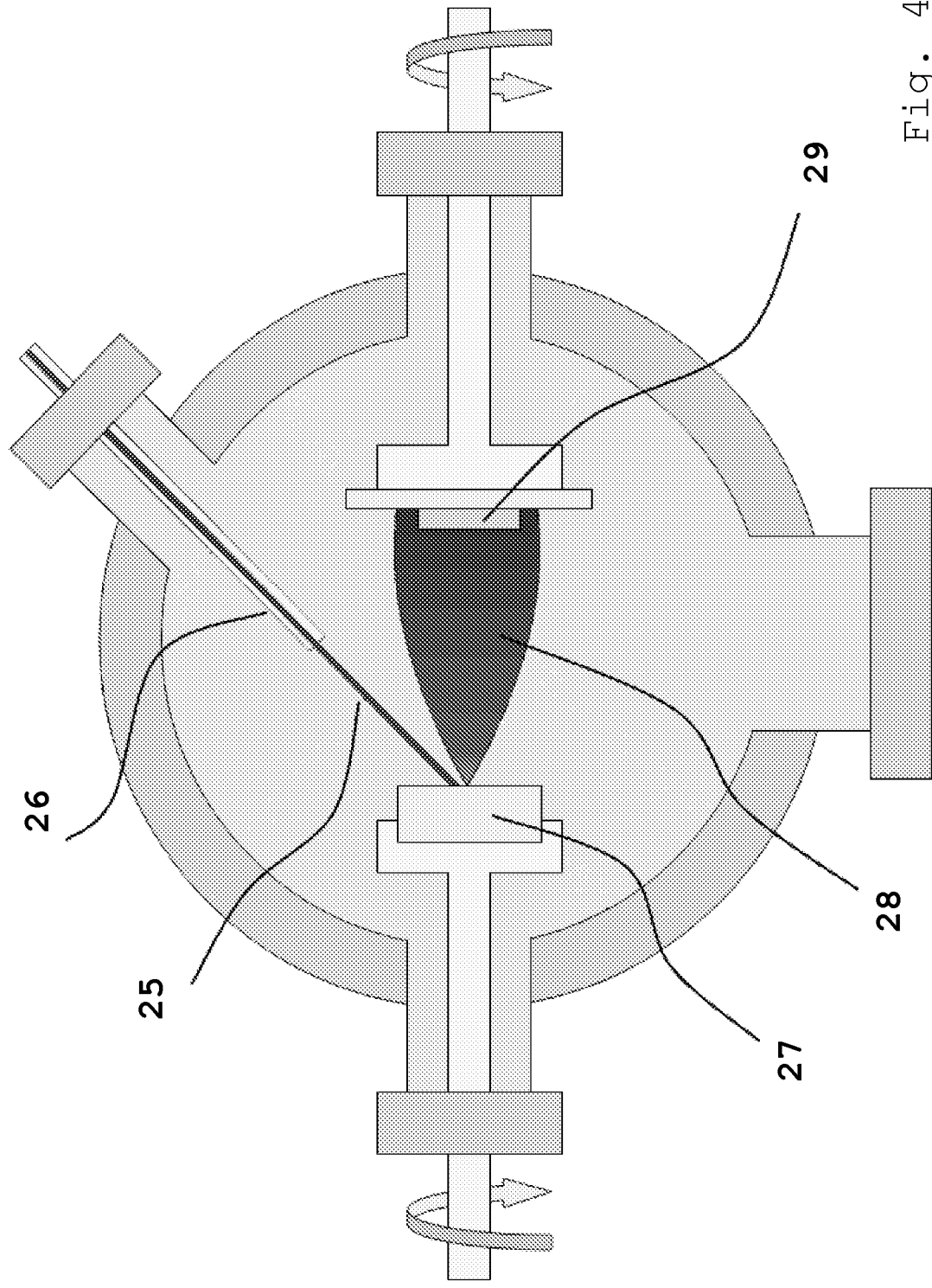


Fig. 4

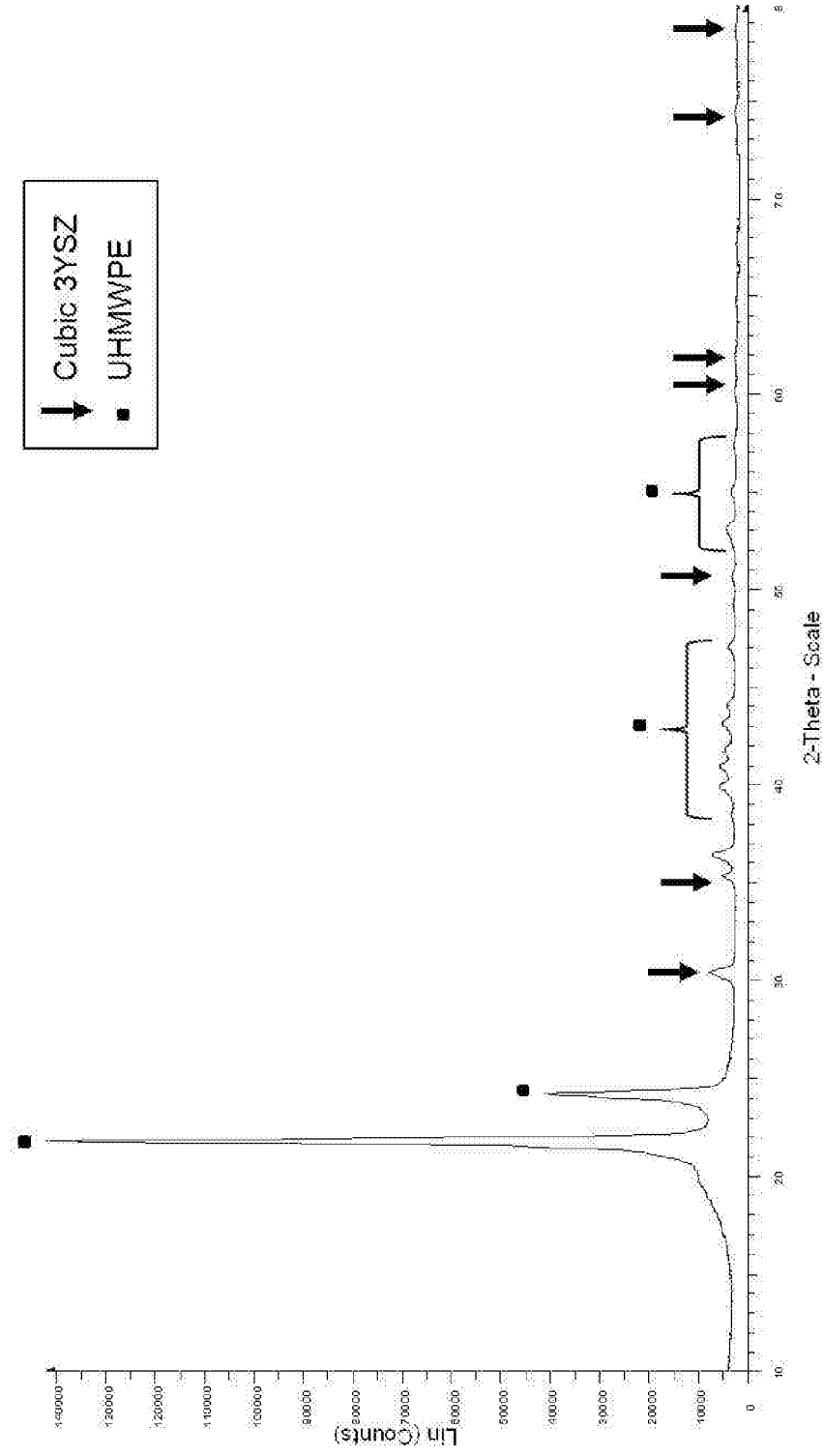
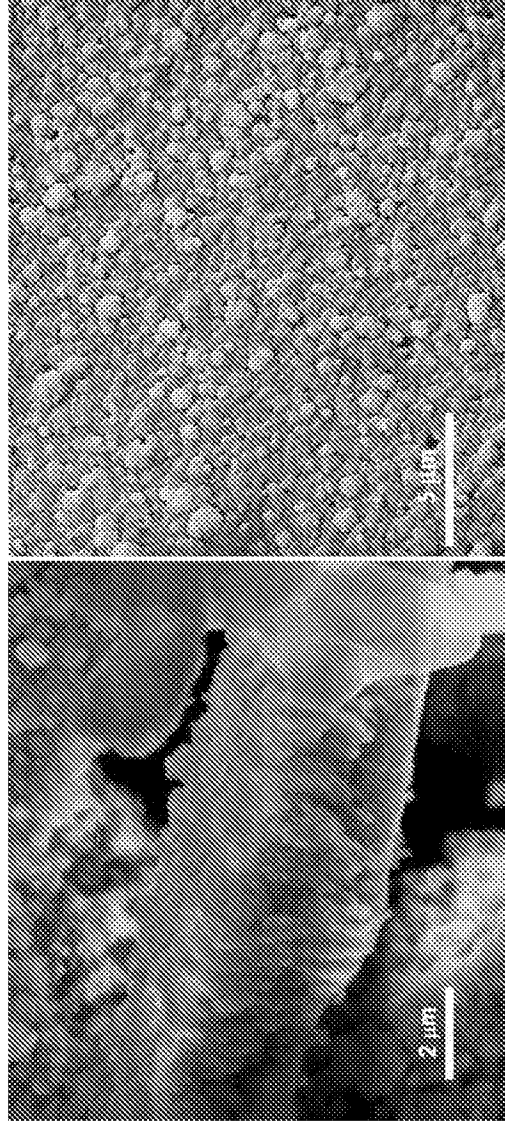
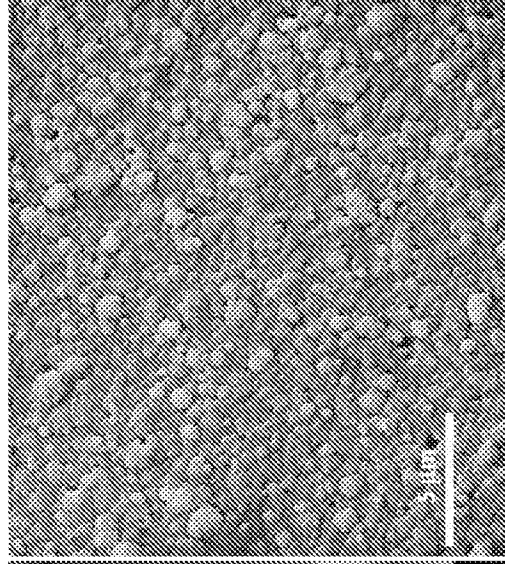


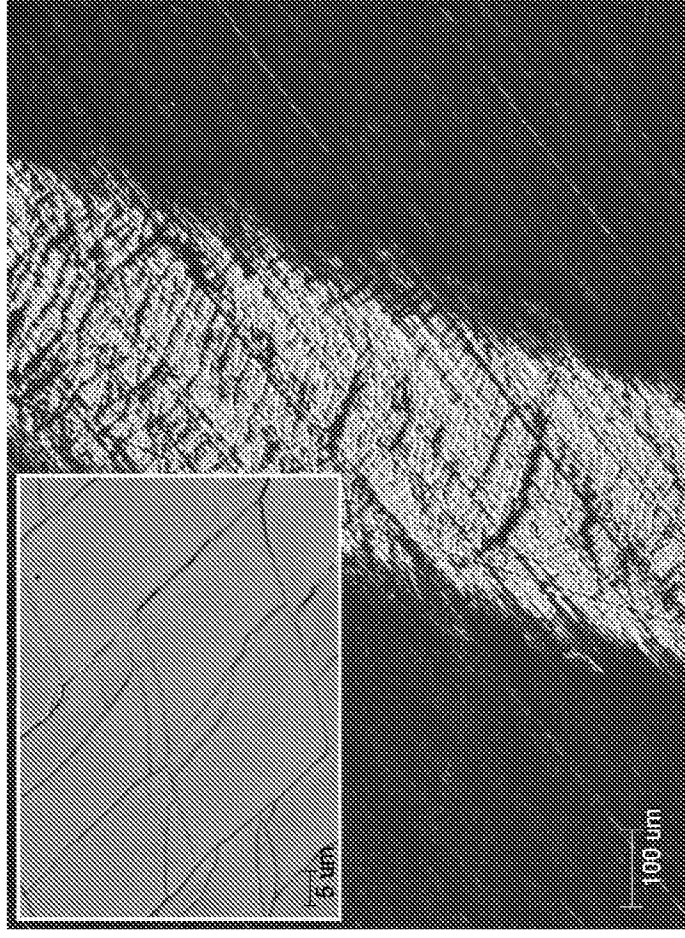
Fig. 5



A1



A2



B Fig. 6