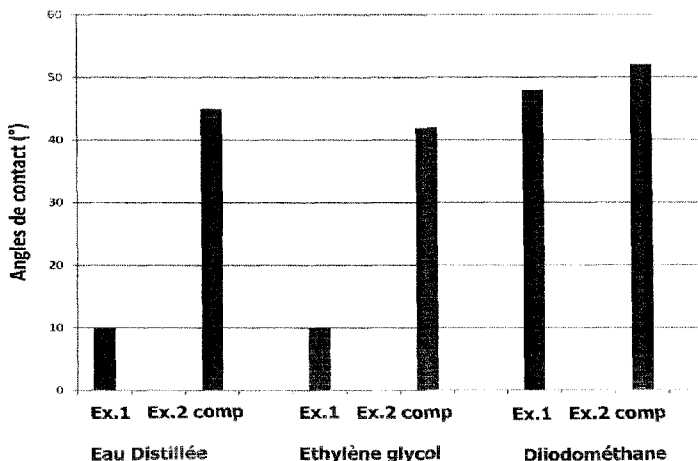




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2017/04/05
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2017/10/12
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2023/07/18
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2018/10/03
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2017/050795
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2017/174924
 (30) Priorité/Priority: 2016/04/08 (FR1653094)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C23F 1/26* (2006.01),
A61C 13/00 (2006.01), *A61L 27/00* (2006.01),
B24C 1/00 (2006.01), *B24C 11/00* (2006.01),
C23F 1/38 (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 RICHART, OLIVIER, FR;
 DEPERY, HERVE, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 SELENIUM MEDICAL, FR
 (74) Agent: LAVERY, DE BILLY, LLP

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN MATERIAU METALLIQUE BIOCOMPATIBLE ET IMPLANT
 TRAITÉ PAR LEDIT PROCÉDE
 (54) Title: METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF A BIOCOMPATIBLE METAL MATERIAL AND IMPLANT
 TREATED BY SAID METHOD



(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé de traitement de surface d'un matériau métallique biocompatible, tel qu'un implant, comprenant les étapes consécutives suivantes : i) traitement mécanique abrasif de la surface dudit matériau au moyen de grains abrasifs à base de phosphate de calcium, tels qu'un mélange d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique; ii) traitement à l'acide par trempage à chaud dudit matériau dans un bain comprenant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, suivi d'au moins un rinçage à l'eau déminéralisée; iii) traitement sodique par trempage à chaud dudit matériau dans un bain à base de soude suivi d'au moins un rinçage à l'eau déminéralisée et d'un séchage à l'air chaud. L'implant ainsi traité présente une surface à rugosité augmentée avec un triple niveau de porosité (macro-, micro-et nano-porosité) ainsi qu'un caractère hydrophile amélioré. Application aux implants en alliage en titane, tel qu'en alliage TA6V ELI.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/174924 A1(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2017 (12.10.2017)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C23F 1/26 (2006.01) A61C 13/00 (2006.01)
C23F 1/38 (2006.01) B24C 1/00 (2006.01)
A61L 27/00 (2006.01) B24C 11/00 (2006.01)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/050795(22) Date de dépôt international :
5 avril 2017 (05.04.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1653094 8 avril 2016 (08.04.2016) FR(71) Déposant : SELENIUM MEDICAL [FR/FR]; 40, rue
Chef de Baie, ZI de Chef de Baie, 17000 La Rochelle (FR).(72) Inventeurs : RICHART, Olivier; 7 rue Gaston Balande,
17140 Lagord (FR). DEPERY, Hervé; 15 rue G. Apollinaire,
74940 Annecy Le Vieux (FR).(74) Mandataires : LE CLOIREC, Claudine et al.; Ipsilon, 3,
rue Edouard Nignon, 44300 Nantes (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF A BIOCOMPATIBLE METAL MATERIAL AND IMPLANT TREATED BY SAID METHOD

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN MATÉRIAU MÉTALLIQUE BIOCOMPATIBLE ET IMPLANT TRAITÉ PAR LEDIT PROCÉDÉ

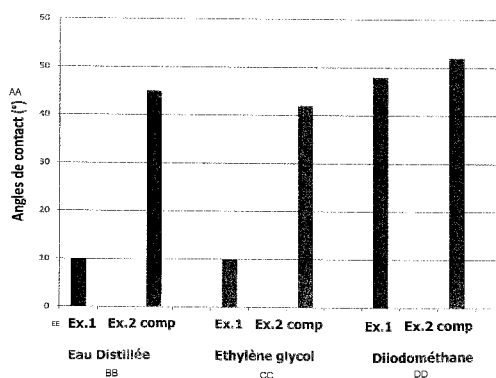


Fig. 6

AA Contact angles (°)
BB Distilled water
CC Ethylene glycol
DD Diodomethane

(57) Abstract : The invention relates to a method for surface treatment of a biocompatible metal material, such as an implant, which comprises the following consecutive steps: i) abrasive mechanical treatment of the surface of said material using abrasive calcium phosphate grains, such as a mixture of hydroxyapatite and tricalcium phosphate; ii) acid treatment by hot dipping of said material in a bath comprising sulphuric acid and hydrochloric acid, followed by at least one rinse with demineralised water; iii) sodic treatment by hot dipping of said material in a soda bath followed by at least one rinse with demineralised water and drying in hot air. The implant thus treated has a surface with increased roughness with a triple level of porosity (macro-, micro- and nano-porosity) as well as improved hydrophilic properties. The method can be used for implants made of titanium alloys, such as the TA6V ELI alloy.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2017/174924 A1

WO 2017/174924 A1 

Procédé de traitement de surface d'un matériau métallique biocompatible, tel qu'un implant, comprenant les étapes consécutives suivantes : i) traitement mécanique abrasif de la surface dudit matériau au moyen de grains abrasifs à base de phosphate de calcium, tels qu'un mélange d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique; ii) traitement à l'acide par trempage à chaud dudit matériau dans un bain comprenant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, suivi d'au moins un rinçage à l'eau déminéralisée; iii) traitement sodique par trempage à chaud dudit matériau dans un bain à base de soude suivi d'au moins un rinçage à l'eau déminéralisée et d'un séchage à l'air chaud. L'implant ainsi traité présente une surface à rugosité augmentée avec un triple niveau de porosité (macro-, micro-et nano-porosité) ainsi qu'un caractère hydrophile amélioré. Application aux implants en alliage en titane, tel qu'en alliage TA6V ELI.

Procédé de traitement de surface d'un matériau métallique biocompatible et implant
traité par ledit procédé

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le domaine des matériaux biocompatibles, et plus
particulièrement le domaine des implants, notamment les implants dentaires ou
10 rachidiens

Elle concerne en particulier un procédé de la préparation et du traitement de la
surface d'un tel matériau.

15

ART ANTERIEUR

A l'heure actuelle, les implants dentaires, dispositifs destinés à être partiellement
insérés dans la mâchoire d'un patient en vue de remplacer une dent, sont
20 généralement réalisés à base d'alliages métalliques. Ces alliages renferment le plus
souvent du titane, pour des raisons de résistance. Il en est de même pour les implants
rachidiens.

En vue de favoriser l'ostéo-intégration d'un implant, ont été proposés soit l'application
25 de revêtements comprenant du phosphate calcique (sous forme par exemple
d'hydroxyapatite, de nature chimique proche de celle de l'os) soit des traitements de
surface pour augmenter à la fois leur rugosité de surface et leur caractère hydrophile.

Les traitements de surface actuels comprennent le plus souvent un sablage de ladite
30 surface au moyen de grains d'alumine, et/ou un traitement par une solution acide
(acides inorganiques tels que les acides fluorhydrique, chlorhydrique, sulfurique,
phosphorique, nitrique...ou un mélange de plusieurs de ces acides).

Un alliage à base de titane, d'aluminium et de vanadium, à usage médical a été
35 récemment mis dans le commerce : il s'agit du TA6V ELI (Extra Low Interstitial).

Cependant les traitements actuels de surface de cet alliage TA6V ELI, destinés à créer une macroporosité et une microporosité en surface, ne sont pas satisfaisants pour les raisons suivantes :

5

- Pour créer la macroporosité de surface, les traitements de sablage avec des particules d'alumine (particules bon marché et très dures) laissent des microbilles d'alumine incrustées à la surface du matériau,

10

- Un traitement ultérieur à l'acide fluorhydrique peut les éliminer, mais fragilise le matériau et dégrade ses propriétés mécaniques ;

- Pour créer la microporosité sont ensuite utilisées des attaques acides au moyen de solutions d'acide chlorhydrique, et/ou des solutions associant l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique, qui attaquent la surface du matériau en laissant saillants ou désincrustant des atomes de Vanadium.

15

Ni la présence d'impuretés d'alumine, ni les atomes de vanadium en surface ne sont souhaitées par les praticiens. En effet dans le domaine dentaire chaque impureté peut être une cause d'échec de l'ostéo-intégration d'un implant.

20

Ainsi l'inconvénient de l'alliage TA6V ELI est la présence de vanadium (4% en poids) et d'aluminium (6% en poids) dans sa composition. Ces deux éléments, qui ne sont pas biocompatibles, peuvent altérer les propriétés biologiques des implants réalisés dans ce matériau.

25

BUTS DE L'INVENTION

Un premier but de la présente invention est donc de pallier les inconvénients des procédés ci-dessus et de proposer un procédé de traitement de surface d'un matériau métallique biocompatible, tel qu'un implant, qui augmente la rugosité de surface sans laisser de résidus pouvant freiner l'ostéo-intégration dudit matériau.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de traitement de surface qui soit adaptable à l'alliage à base de titane, d'aluminium et de vanadium, à usage médical TA6V ELI.

35

Un autre but de l'invention est également de proposer un procédé de traitement de surface d'un matériau biocompatible, tel qu'un implant qui augmente le caractère hydrophile de sa surface.

5

DESCRIPTION DETAILLEE

A cet effet, la présente invention concerne un procédé de traitement de surface d'un matériau métallique biocompatible, tel qu'un implant, comprenant les étapes consécutives suivantes :

10

i) traitement mécanique abrasif de la surface dudit matériau au moyen d'un mélange de grains abrasifs à base de phosphate de calcium, tels que l'hydroxyapatite et/ou le phosphate tricalcique ;

15 ii) traitement à l'acide par trempage, à une température supérieure à 40°C, dudit matériau dans un bain comprenant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, suivi d'au moins un rinçage, de préférence deux rinçages, à l'eau déminéralisée ;

iii) traitement sodique par trempage, à une température supérieure à 40°C, dudit matériau dans un bain à base de soude suivi d'au moins un rinçage, de préférence 20 deux rinçages, à l'eau déminéralisée et d'un séchage à l'air chaud.

Le principal avantage de ce procédé est d'utiliser pour l'étape dite de « sablage », c'est-à-dire l'étape de traitement mécanique abrasif, des grains constitués d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique, qui sont des matériaux constitutifs de la structure de l'os. Si des résidus restent présents à la surface, ceux-ci ne constituent pas des impuretés, mais peuvent au contraire participer à l'ostéo-intégration du matériau.

25

Jusqu'à présent un tel traitement mécanique au moyen de grains d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique n'avait été réalisé que pour des surfaces en matériau polymère (FR 2.906.147). Or, de manière surprenante, le traitement mécanique abrasif au moyen de grains de phosphate de calcium, tels qu'un mélange de grains d'hydroxy apatite et de phosphate tricalcique, effectué par projection sous haute pression desdits grains abrasifs, permet de créer, à la surface d'un matériau 35 métallique, tel qu'un matériau en alliage de titane, des macroporosités en surface

udit matériau sous la forme d'alvéoles de dimensions de l'ordre de 50 µm à 250 µm.

Les traitements à chaud, à une température supérieure à 40°C, en milieux respectivement acide et sodique permettent ensuite de créer une microporosité
5 (pores de l'ordre de 1 à 50 µm) ainsi qu'une nano-porosité (pores de taille inférieure au micromètre) dans lesdites premières alvéoles, de manière homogène sur l'ensemble de la surface traitée.

Le premier ancrage de l'implant s'effectue grâce à la macroporosité de surface du
10 matériau ; la microporosité contribue à favoriser la création de ponts ou tentacules d'ancrage secondaire, et enfin la nano-porosité produit un effet de succion (capillarité) augmentant la vascularisation de ce greffon, et donc son ostéo-intégration.

15 De préférence, le matériau biocompatible est un alliage de titane, plus particulièrement un l'alliage à base de titane, d'aluminium et de vanadium, tel que l'alliage dénommé TA6V ELI (selon la norme ASTM F136).

Il a en effet été constaté, de manière surprenante, que la combinaison des étapes du
20 procédé de traitement de surface, selon la présente invention, appliqué à l'alliage TA6V ELI permet de créer une surface très rugueuse et hydrophile sans faire apparaître de cristaux de vanadium détachables ou laissé des résidus de matériaux abrasifs indésirables à la surface des implants.

25 Selon des caractéristiques avantageuses de l'invention :

Le mélange des grains d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique comprend de 80 à 90 % d'hydroxyapatite et de 10 à 20 % de phosphate tricalcique.

La dureté de ces grains est de préférence supérieure à 350 Hv (dureté Vickers)

30

Les grains abrasifs de phosphate de calcium, notamment d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique présentent une granulométrie comprise entre 160 et 400 micromètres, de préférence comprise entre 200 et 360 micromètres.

35 Le bain d'acide comprend de 45 à 55 % volumique d'acide sulfurique à 95% et de 45

à 55 % volumique d'acide chlorhydrique à 37%.

Le traitement acide est effectué par trempage dudit matériau dans un bain à une température comprise entre 60 et 70°C pendant une durée de 18 à 30 minutes, de
5 préférence de 20 à 25 minutes.

Le traitement sodique est effectué par trempage dudit matériau dans de la soude à une concentration de 4 à 6 molaire et à une température de bain comprise entre 60 et 70°C pendant une durée comprise entre 18 et 30 minutes, de préférence entre 20 et
10 25 minutes.

Les traitements dans les bains acide et sodique sont avantageusement effectués sous agitation, et effectués immédiatement l'un à la suite de l'autre dans l'ordre indiqué ci-dessus.

15

La présente invention concerne également un implant ayant subi un traitement de surface au moyen du procédé décrit ci-dessus, caractérisé en ce que sa surface présente une macroporosité sous la forme d'alvéoles de dimensions de l'ordre de 50 µm à 250 µm, lesdites alvéoles comportant des pores de 1 µm à 50 µm, et des pores
20 de taille inférieure au micromètre, de manière homogène sur l'ensemble de la surface traitée, ladite surface traitée présentant une rugosité de surface Ra supérieure ou égale à 1,90 µm.

L'implant selon l'invention ayant subi un traitement de surface au moyen du procédé
25 décrit ci-dessus est également caractérisé en ce que l'angle de contact de la surface traitée est inférieur ou égal à 10° en présence d'eau distillée ou d'éthylène glycol en tant qu'agent mouillant. Ce caractère hydrophile de la surface augmente ainsi la capillarité dans les pores de la surface du matériau, en particulier pour les liquides physiologiques.

30

L'implant selon l'invention peut aussi être un implant en alliage de titane, d'aluminium et de vanadium, tel que l'alliage dénommé TA6V ELI, caractérisé en ce qu'il a subi un traitement de surface au moyen du procédé décrit ci-dessus, sa surface traitée présentant des teneurs réduites en aluminium et vanadium d'au moins 30 % par
35 rapport à l'alliage de départ, mesurées par analyse EDS (Energy Dispersive

6

Spectroscopy).

Le traitement de surface selon l'invention est adapté aux implants comportant une surface extérieure fileté.

5

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention sera bien comprise à la lecture de la description suivante d'un exemple de réalisation, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

10

- la figure 1 est une image en microscopie électronique à balayage, avec un grossissement de 500, de la surface d'un implant traitée selon le procédé de la présente invention ;

15

- la figure 2 est une image de la surface de l'implant la figure 1 avec un grossissement de 2 000 ;

20

- la figure 3 est une image de la surface de l'implant la figure 1 avec un grossissement de 5 000 ;

- la figure 4 est une image de la surface de l'implant la figure 1 avec un grossissement de 10 000 ;

25

- la figure 5 est une image de la surface de l'implant la figure 1 avec un grossissement de 30 000 ;

- la figure 6 est un diagramme comparant les angles de contact des surfaces d'implant des exemples 1 et 2 mesurées avec différents agents mouillants.

30

EXEMPLES

Exemple 1 selon l'invention

35 Le traitement de surface d'un implant en alliage TA6V ELI (selon la norme ASTM

7

F136 alliage à base de titane, renfermant 6 % massique d'aluminium et 4 % massique de vanadium : voir tableau 1) est effectué selon un traitement dénommé « Nano-mordançage » en trois étapes consécutives, détaillées ci-après.

Fe	O	N	C	H	Al	V
% max.	% max.	% max.	% max.	% max.	%	%
0,25	0,13	0,05	0,08	0,012	5,50 – 6,50	3,50 – 4,50

5

Tableau 1

Étape 1 : Traitement mécanique

Les implants sont sablés avec un abrasif composé d'hydroxyapatite (85 ± 5 %) et de phosphate tricalcique (15 ± 5 %) de dureté Vickers égale à 532 Hv, avec un diamètre des grains de la poudre compris entre 160 et 400 µm, avec une prédominance des grains de taille entre 200 et 360 µm de diamètre.

Cette étape consiste à créer des porosités de taille allant jusqu'à 250 µm de diamètre. La projection des grains d'abrasifs est réalisée au moyen d'une buse disposée à environ 10 à 20 cm de la surface de l'implant sous une pression de 5 à 7 bar pendant 60 ± 10 secondes.

Étape 2 : Traitement acide

Cette étape consiste à créer des porosités de quelques dizaines de microns de diamètre et de profondeur de façon homogène sur toute la surface traitée.

Le traitement est réalisé dans un mélange composé de deux acides. La composition d'acide et les paramètres de traitement sont décrits ci-dessous :

25

- Composition du bain : 50% ± 5% en volume d'acide sulfurique à 95% et 50% ± 5% en volume d'acide chlorhydrique à 37%.

- Température de traitement : 67 ± 2,5 °C,

- Durée du traitement : 22 ± 1 min,

30

- Sous agitation du bain.

Une durée de traitement supérieure ou une température au-dessus de la gamme

indiquée conduit à une attaque de la macro-rugosité créée à l'étape 1.

Étape 3 : Traitement sodique

5 Ce traitement a pour but de créer un tissu de porosité de taille nanométrique à la surface de l'implant.

Cette étape est réalisée dans un bain d'hydroxyde de sodium, comme suit :

- Composition du bain : hydroxyde de sodium à $5 \pm 0,5$ M ($5 \pm 0,5$ mol/L)
- 10 - Température du bain : $67 \pm 2,5$ °C,
- Durée du traitement : 22 ± 1 min,
- Agitation du bain.

15 Un traitement sodique insuffisant (concentration en NaOH insuffisante, par exemple inférieurs à 4 mol/L, température plus faible ou durée de traitement plus courte) conduit à des surfaces moins hydrophiles avec des angles de contact en présence d'eau distillée, d'éthylène glycol ou de diiodométhane supérieurs à 50°, voire supérieurs à 70°, ainsi qu'à une nano-porosité insuffisante.

20 Résultats des observations MEB :

Les images obtenues sous observation au microscope électronique à balayage, présentées sur les figures 1 à 5 sous différents grossissements (respectivement 500, 2000, 5000, 10 000, et 30 000), montrent une surface très accidentée et très rugueuse.

25 La surface présente, en effet, un aspect avec des porosités de quelques dizaines de microns de diamètre qui elles-mêmes comportent des porosités de quelques microns de diamètre et de profondeur. Ces mêmes microporosités comportent également des porosités de diamètre et de profondeur inférieures au micron, à savoir quelques
30 centaines de nanomètres. La présence de ce triple niveau de porosité à la surface du matériau constitue un avantage important pour l'ostéointégration de l'implant.

Nous pouvons même observer sur l'image MEB avec un grossissement 30 000 un
35 tissu de fibres très fines qui recouvre toute la surface traitée.

Les analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, réalisées sous vide avec un appareil FEI QUANTA 200) de cette surface montrent une forte présence de titane et d'oxygène (donc probablement d'oxyde de titane), comme présenté dans le tableau 2 ci-après qui compare la composition chimique de la surface traitée et celle de l'alliage

5 brut avant traitement.

Éléments	Composition massique (%)	
	Alliage à surface traitée	Alliage brut
Titane	66,15	86,95 – 89,20
Oxygène	26,11	0,5
Aluminium	3,50	5,5 – 6,75
Vanadium	1,92	3,5 – 4,5
Carbone	1,44	0,08
Sodium	0,11	-
Fer	-	0,4
Hydrogène	-	0,015

Tableau 2

La surface de l'alliage traitée selon l'invention présente des teneurs en aluminium et en vanadium plus basses que celles présentes à la surface d'un alliage de titane grade 23 (TA6V ELI) brut. Ces analyses mettent également en évidence la forte présence d'oxygène à la surface de l'implant traité, ce qui signifie qu'il y a formation d'une couche d'oxyde de titane.

Exemple 2 comparatif

15 Un traitement de surface d'un implant en alliage à base de titane Straumann SLA® est effectué selon les mêmes trois étapes et dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1 ci-dessus.

Mesures de rugosité :

20 Les résultats des mesures de rugosité Ra et Rz (effectuées au moyen d'un appareil MITOTOYO, référence SJ400) comparant les surfaces des implants traités selon

l'exemple 1 et l'exemple comparatif 2 sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

Les significations de Ra et Rz sont les suivantes :

« Ra » : écart moyen. C'est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts,
5 entre les pics et les creux. « Ra » mesure la distance entre cette moyenne et la
« ligne centrale ».

« Rz » : régularité. C'est la moyenne de la dénivellation la plus importante entre le
plus haut sommet d'un pic et le fond le plus bas d'un creux, observés sur 5 longueurs.

Surfaces testées	Ra	Rz	Commentaires
Exemple 1	1,90 μm	10,46 μm	La surface de l'implant de l'exemple 1 est plus rugueuse que celle de l'implant de l'exemple 2
Exemple 2 (Comp.)	1,83 μm	10,03 μm	

10

Tableau 3

Mesures d'angle de contact :

15 Des mesures d'angle de contact ont été réalisées avec trois liquides différents (eau distillée, éthylène glycol et diiodométhane) pour les implants des exemples 1 et 2. Les résultats, présentés sur la figure 6, montrent des différences significatives lorsque l'agent mouillant est, soit l'eau distillée, soit l'éthylène glycol, prouvant un caractère hydrophile bien supérieur pour la surface traitée selon le procédé de la présente
20 invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de surface d'un matériau métallique biocompatible ou un implant, comprenant les étapes consécutives suivantes :
 - i) traitement mécanique abrasif de la surface dudit matériau au moyen de grains abrasifs à base de phosphate de calcium;
 - ii) traitement à l'acide par trempage, à une température supérieure à 40°C, dudit matériau dans un bain comprenant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, suivi d'au moins un rinçage à l'eau déminéralisée; et
 - iii) traitement sodique par trempage, à une température supérieure à 40°C, dudit matériau dans un bain à base de soude suivi d'au moins un rinçage à l'eau déminéralisée et d'un séchage à l'air chaud.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les grains abrasifs comprennent un mélange d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans le traitement à l'acide est suivi de deux rinçages à l'eau déminéralisée.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 ou 3, dans lequel le traitement sodique est suivi de deux rinçages à l'eau déminéralisée.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le matériau métallique biocompatible est un alliage de titane.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le matériau métallique biocompatible est un alliage de titane, d'aluminium et de vanadium.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le matériau métallique biocompatible est un alliage de titane, d'aluminium et de vanadium, l'alliage étant dénommé TA6V ELI.
8. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le mélange des grains d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique comprend de 80 à 90 % d'hydroxyapatite et de 10 à 20 % de phosphate tricalcique.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les grains abrasifs d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique présentent une granulométrie comprise entre 160 et 400 micromètres.

10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les grains abrasifs d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique présentent une granulométrie comprise entre 200 et 360 micromètres.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le bain d'acide comprend de 45 à 55 % volumique d'acide sulfurique à 95% et de 45 à 55 % volumique d'acide chlorhydrique à 37%.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel traitement acide est effectué par trempage dudit matériau dans un bain à une température comprise entre 60 et 70°C pendant une durée de 18 à 30 minutes.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel traitement acide est effectué par trempage dudit matériau dans un bain à une température comprise entre 60 et 70°C pendant une durée de 20 à 25 minutes.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le traitement sodique est effectué par trempage dudit matériau dans de la soude à une concentration de 4 à 6 molaire et à une température de bain comprise entre 60 et 70°C pendant une durée comprise entre 18 et 30 minutes.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le traitement sodique est effectué par trempage dudit matériau dans de la soude à une concentration de 4 à 6 molaire et à une température de bain comprise entre 60 et 70°C pendant une durée comprise entre 20 et 25 minutes.

16. Implant ayant subi un traitement de surface au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel sa surface présente une macroporosité sous la forme d'alvéoles de dimensions de l'ordre de 50 µm à 250 µm, lesdites alvéoles comportant des pores de 1 µm à 50 µm, et des pores de taille inférieure au micromètre, de manière homogène sur l'ensemble de la surface traitée, ladite surface traitée présentant une rugosité de surface Ra supérieure ou égale à 1,90 µm.

17. Implant selon la revendication 16, dans lequel un angle de contact de la surface traitée est inférieur ou égal à 10° en présence d'eau distillée ou d'éthylène glycol en tant qu'agent mouillant.

18. Implant selon la revendication 16 ou 17, en alliage de titane, d'aluminium et de vanadium, dans lequel l'implant a subi un traitement de surface au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, sa surface traitée présentant des teneurs réduites en aluminium et vanadium d'au moins 30 % par rapport à l'alliage de départ, mesurées par analyse EDS.

19. Implant selon la revendication 18, dans lequel l'alliage est dénommé TA6V ELI.

1/3

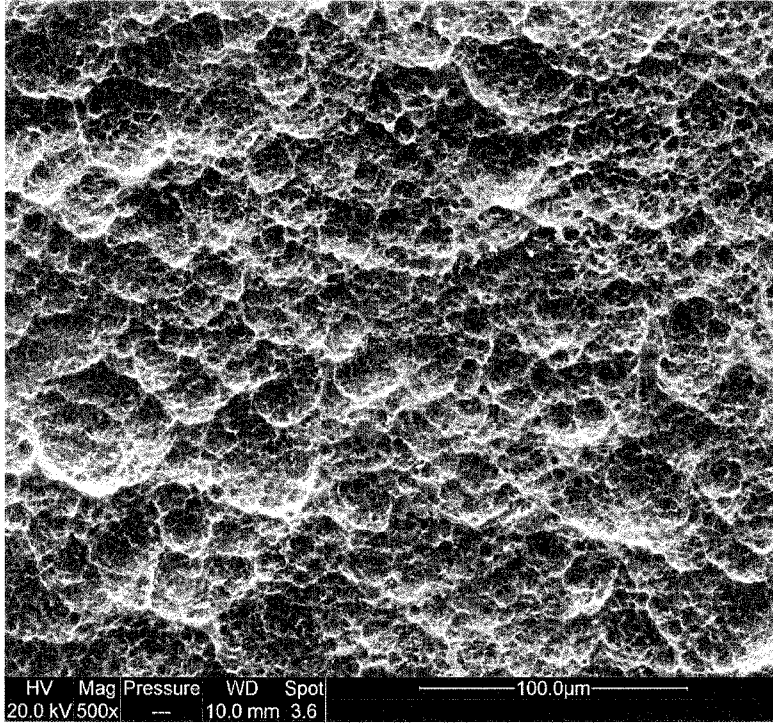


Fig. 1

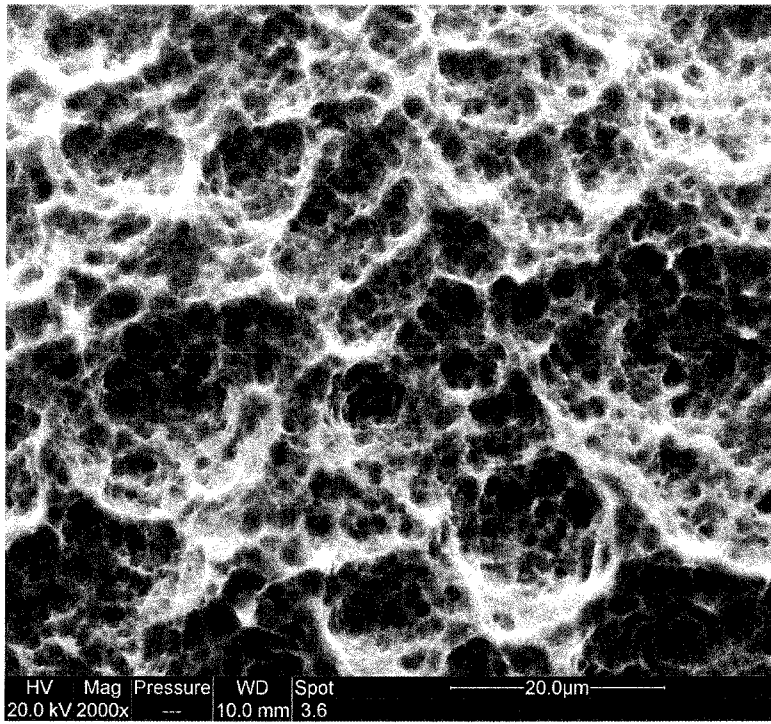


Fig. 2

2/3

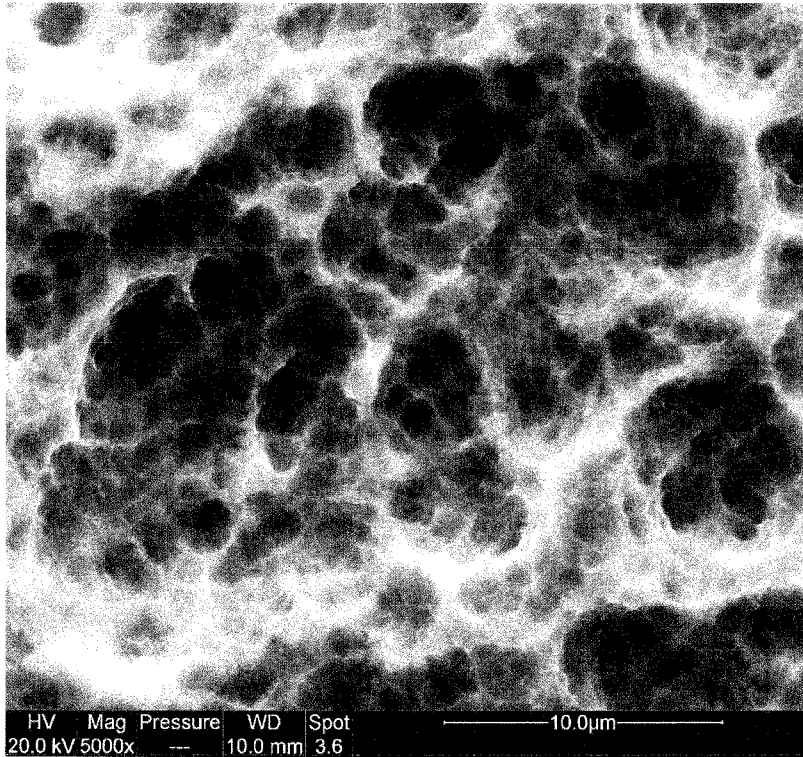


Fig. 3

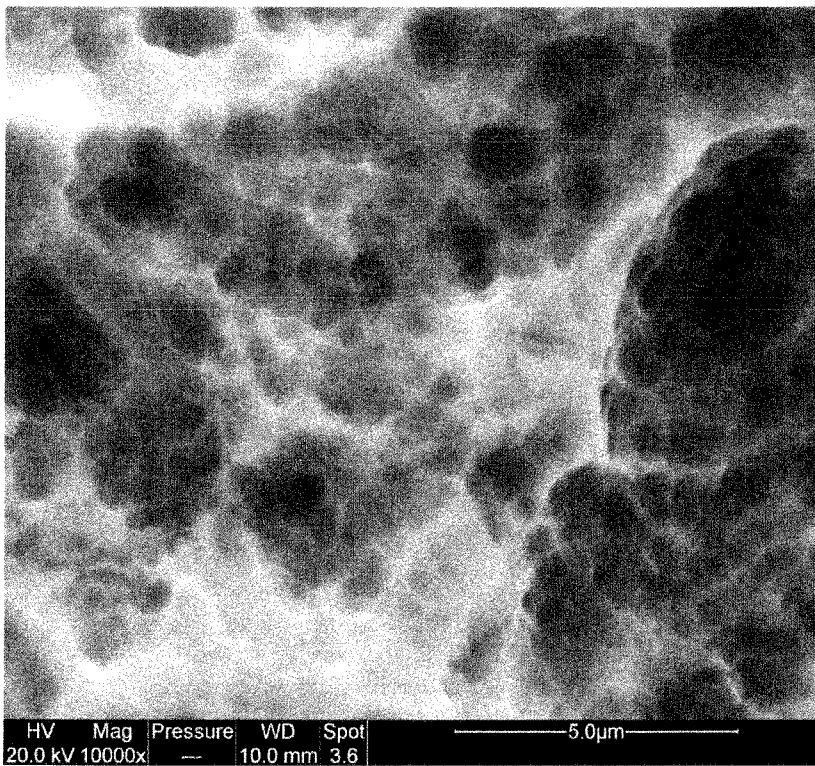


Fig. 4

3/3

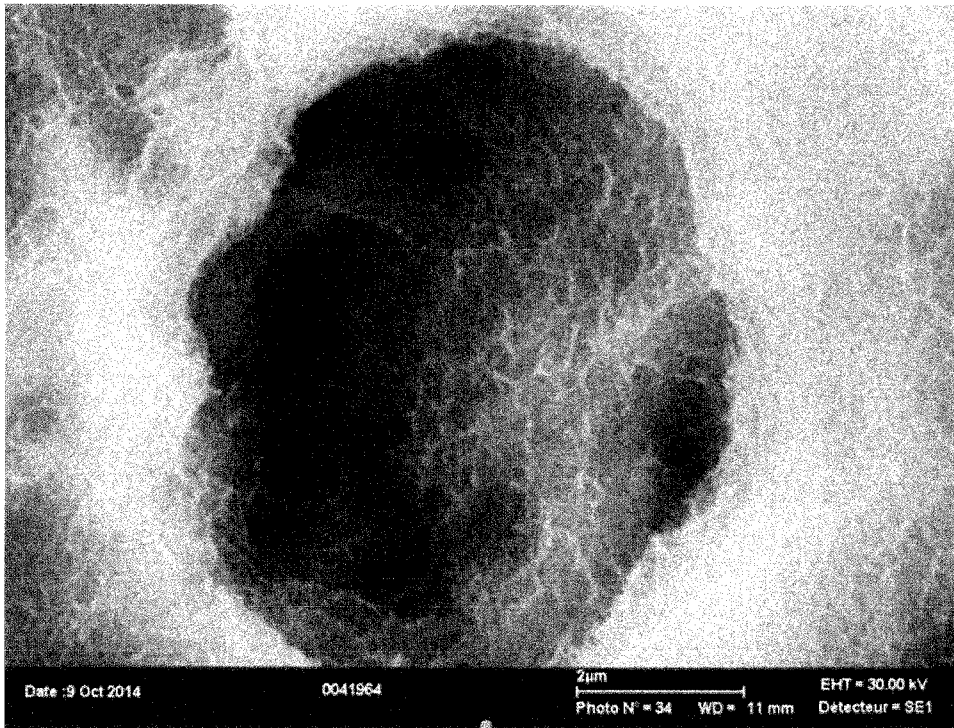


Fig. 5

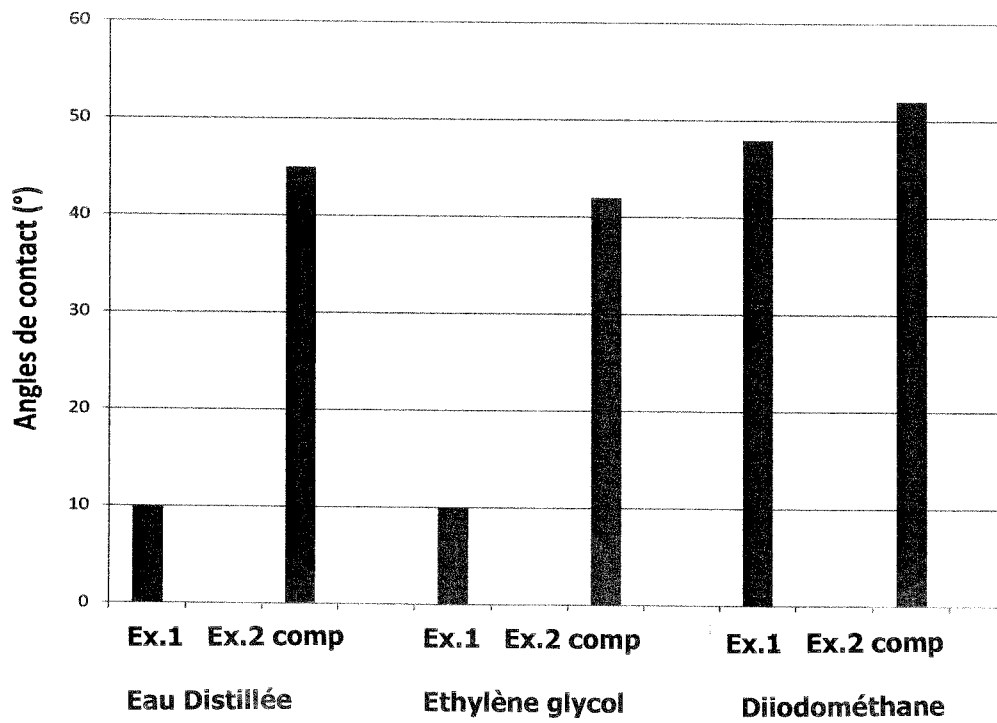


Fig. 6

