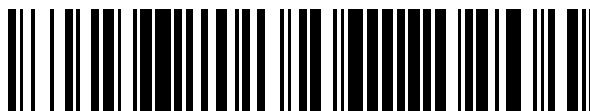


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 527**

51 Int. Cl.:

A61L 27/04 (2006.01)

A61L 27/06 (2006.01)

A61L 27/30 (2006.01)

A61L 27/54 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2009** **PCT/GB2009/050037**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009** **WO09095705**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2009** **E 09705362 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **22.02.2023** **EP 2240212**

54 Título: **Artículos recubiertos**

30 Prioridad:

31.01.2008 GB 0801725

12.02.2008 US 68844

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
09.06.2023

73 Titular/es:

WALLWORK CAMBRIDGE LIMITED (100.0%)
Buckingway Business Park Swavesey
Cambridge CB24 4UG, GB

72 Inventor/es:

HOUSDEN, JONATHAN;
SPAIN, ELLIOTT ASHLEY FIELDING y
AVELAR-BATISTA WILSON, JUNIA CRISTINA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 578 527 T5

DESCRIPCIÓN

Artículos recubiertos

CAMPO TÉCNICO

- 5 La invención se refiere a artículos biomédicos metálicos para su uso en contacto con tejido del cuerpo humano o animal interno, particularmente implantes protésicos, instrumentos y herramientas.

ANTECEDENTES

Los artículos metálicos se usan frecuentemente en contacto con tejido del cuerpo humano o animal interno para una amplia gama de usos. Sin embargo debe tenerse cuidado, particularmente si tales artículos se implantan en el cuerpo humano o animal, de que sean de larga duración, no corrosivos y no filtren iones metálicos en el cuerpo.

- 10 Los implantes ortopédicos (tales como una cadera de reemplazo) emplean convencionalmente una disposición de metal sobre polímero, pero conllevan la desventaja de la osteólisis inducida por el desgaste asociada a residuos de polietileno, incluso con polietilenos modernos mejorados. Las prótesis de metal sobre metal ofrecen una alternativa sin estas desventajas, proporcionando potencialmente resistencia a la dislocación enormemente elevada y una vida útil más larga, extendiendo la técnica a la categoría activa joven. Sin embargo, debido a las tensiones encontradas en
- 15 los implantes ortopédicos, particularmente en los implantes ortopédicos articulados, sería beneficioso usar recubrimientos para reducir el desgaste.

- Adicionalmente, el uso de implantes ortopédicos de metal sobre metal puede producir residuos de desgaste no deseables, a niveles tales que sean detectables en la sangre. Por ejemplo, se ha mostrado que el cobalto/cromo proporciona un aumento de diez veces en estos iones metálicos posiblemente carcinogénicos en la sangre de un
- 20 paciente, en comparación con sujetos sanos normales.

- Un recubrimiento para un implante ortopédico articulado debe cumplir varios requisitos exigentes adicionales, por ejemplo, debe ser duro, tener baja fricción superficial y también ser lo suficientemente resistente para resistir a fuerzas de impacto posiblemente altas durante un largo período de tiempo. Los recubrimientos que no son suficientemente resistentes (es decir, demasiado frágiles) o suficientemente duros al desgaste pueden tener una corta vida útil o
- 25 pueden incluso llegar a desprenderse, que podría ser catastrófico. Sería adicionalmente ventajoso si tales recubrimientos tuvieran propiedades antimicrobianas.

- Está siendo generalmente cada vez más aceptado que la plata en forma iónica tiene propiedades antimicrobianas. También partículas muy finas de plata, por ejemplo, nanopartículas, tienen una relación de área superficial con respecto a volumen tal que pueden oxidarse fácilmente para formar el compuesto iónico óxido de plata que proporciona un efecto antimicrobiano. Sin embargo, estructuras de plata más grandes tienden a ser antimicrobianos ineficaces. Por tanto, no es simplemente una cuestión de uso de plata como recubrimiento con el fin de proporcionar un efecto antimicrobiano. En cualquier caso, la plata es demasiado blanda para su uso como recubrimiento en aplicaciones en las que se encuentra una cantidad significativa de tensión, por ejemplo, en implantes ortopédicos articulados.
- 30

- El documento US 6.361.567 desvela un proceso de formación de un recubrimiento antimicrobiano sobre una superficie de un implante médico, que implica incorporar plata en un recubrimiento de carbono tipo diamante. Sin embargo, aunque el carbono tipo diamante es muy duro y tiene baja fricción, es frecuentemente un material frágil. Por tanto, no es ideal para su uso como recubrimiento, especialmente en implantes protésicos articulados.
- 35

El documento US 5.753.251 desvela una amplia gama de recubrimientos antimicrobianos que contienen un metal biocompatible. Recubrimientos preferidos incluyen óxidos metálicos.

- 40 S. M. Aouadi et al "Zirconium nitride/silver nanocomposite structures for biomedical applications" J. Vac. Sci. Technol. B, vol 22, no. 3, 2004, páginas 1134-1140, desvelan recubrimientos de nitruro de plata-circonio para implantes biomédicos.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 45 La presente invención se refiere a un artículo biomédico metálico para su uso en contacto con tejido del cuerpo humano o animal interno, que tiene un primer recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata encima, y un segundo recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata sobre la superficie externa del componente y que contiene una mayor cantidad de plata que el primer recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata.

- Se ha encontrado que tales recubrimientos de nitruro metálico de plata son duros, tienen bajo coeficiente de fricción y son suficientemente resistentes (es decir, no demasiado frágiles) para ser usados en una amplia gama de aplicaciones biomédicas y también proporcionan un efecto antimicrobiano.
- 50

Los artículos recubiertos de la presente invención son particularmente adecuados para su uso como implantes, instrumentos y herramientas para el cuerpo humano o animal interno, especialmente implantes ortopédicos (por

ejemplo, caderas, protésicas, rodillas, hombros, tobillos, prótesis espinales o partes de las mismas, y los instrumentos y herramientas utilizados, por ejemplo, durante cirugía de implante).

Los artículos recubiertos son especialmente adecuados para su uso como implantes ortopédicos articulados (por ejemplo, caderas protésicas o partes de las mismas). Como los recubrimientos de la presente invención son resistentes al desgaste, minimizan la filtración de iones metálicos y son auto-lubricantes, vencen los inconvenientes de los implantes ortopédicos articulados de metal sobre metal. Por tanto, permiten una mejora significativa en las operaciones de reemplazo de articulaciones, prolongando la vida útil y reduciendo las complicaciones posoperatorias.

Se cree que los recubrimientos de nitruro metálico de plata de los artículos de la presente invención derivan algunas de sus atractivas propiedades del hecho de que se ha encontrado que la plata es insoluble en materiales de nitruro metálico. Se cree que la plata forma nanopartículas y que la estructura del recubrimiento es de naturaleza columnar. Se cree que las propiedades antimicrobianas de los artículos según la invención surgen debido a que la plata existe en forma pequeña, frecuentemente de nanopartícula, sobre la superficie del artículo recubierto. Además, se cree que como las partículas de plata se desgastan o se disuelven lejos de la superficie, se renueva la capacidad antimicrobiana por partículas de plata que migran a la superficie del artículo recubierto.

La acción natural del movimiento de una cadera bajo carga producirá inevitablemente algunos residuos de desgaste, sin embargo, a una tasa mucho más lenta que para una cadera de metal sobre metal no recubierta. Se prevé que, además del efecto antimicrobiano resultante del propio recubrimiento, este residuo de desgaste también tendrá un efecto antimicrobiano importante. Se sabe y se informa que la eficacia antimicrobiana de las partículas de plata está influida por tanto el tamaño como la forma. Por tanto, el tamaño y la forma de las partículas de plata presentes en los residuos de desgaste tendrán un efecto significativo sobre la acción antimicrobiana.

También se cree que la concentración de plata en el recubrimiento afectará la nano/microestructura del recubrimiento: A bajas concentraciones de Ag la plata existirá como nanopartículas entre las columnas de nitruro que crecen aproximadamente perpendiculares a la superficie del sustrato. A mayores concentraciones de Ag, la plata encierra granos de nitruro a medida que crecen, produciendo un nitruro nanocristalino con Ag continua en los límites de grano.

Por tanto, cabe esperar que la nano/microestructura del recubrimiento controle no solo la concentración de Ag en los residuos de desgaste, sino que también tenga una fuerte relevancia sobre el tamaño y la forma de las partículas de plata en los residuos de desgaste y, por tanto, en la eficacia antimicrobiana.

Los artículos metálicos pueden prepararse a partir de una amplia gama de materiales, por ejemplo, titanio y sus aleaciones, circonio y sus aleaciones, aleaciones basadas en cobalto/cromo o acero inoxidable.

Los recubrimientos de nitruro metálico preferidos son de la forma $(A_x B_y C_z)Q - Ag$, en la que Q está seleccionado de N, CN, BN, CBN, NO, CNO, BNO, CBNO y A, B y C están seleccionados independientemente de Ti, Al, Cr, Ta, Y, W, Pt, Au, Cu, Si, Nb y B y en la que $0,25 < x + y + z < 4,0$. Preferentemente, Q está seleccionado de N, CN, BN, NO y A, B y C están seleccionados independientemente de Ti, Cr, Si y Al. Más preferentemente, Q está seleccionado de N, CN, NO y A, B y C están seleccionados independientemente de Ti y Cr. Actualmente, los más preferidos son $Cr_xN - Ag$ y $Cr_xNO - Ag$.

Se ha encontrado que la presencia de plata en el recubrimiento reduce su dureza, y puede proporcionar una superficie auto-lubricante. Por tanto, la cantidad de plata puede seleccionarse con el fin de adaptar las propiedades mecánicas del recubrimiento y se ha encontrado que niveles en el intervalo del 0,1 al 99 % de átomos, del 0,5 al 35 % de átomos, o incluso del 1,0 al 25 % de átomos, proporcionan un buen equilibrio de las propiedades.

Los recubrimientos de la presente invención pueden formarse sobre los artículos metálicos por una amplia gama de técnicas conocidas para el experto en la materia. Se favorece particularmente la deposición del recubrimiento usando un método de deposición física de vapor (PVD) y/o una deposición química de vapor (CVD). La PVD asistida por plasma de haz de electrones es actualmente el proceso más preferido. Procesos de PVD adecuados incluyen evaporación con haz de electrones, pulverización catódica con magnetrón y evaporación con arco.

Así, en otro aspecto, la presente invención se refiere a un método de recubrimiento de un artículo biomédico metálico para su uso en contacto con tejido del cuerpo humano o animal interno, depositando un nitruro metálico que contiene plata sobre su superficie.

Los artículos metálicos de la presente invención tienen más de un recubrimiento sobre su superficie, que incluye dos recubrimientos de nitruro metálico que contienen plata que tienen diferentes cantidades de plata, en los que el recubrimiento más externo contiene una mayor cantidad de plata que el recubrimiento inferior. Una disposición tal proporciona un fuerte efecto antimicrobiano en la superficie y proporciona buenas propiedades de auto-lubricación y auto-conformado, que son particularmente ventajosas durante la fase inicial tras el implante de un implante ortopédico articulado.

También es posible que el recubrimiento sea un recubrimiento en gradiente con la plata u otro contenido elemental que aumenta o disminuye hacia la superficie, provocando un cambio progresivo en la composición de la capa, por

ejemplo, por un ajuste continuo o escalonado. Por ejemplo, puede ser particularmente ventajoso un recubrimiento en el que el contenido de plata aumenta hacia la superficie del recubrimiento.

El espesor del recubrimiento o recubrimientos puede variar ampliamente según la aplicación, pero normalmente está dentro del intervalo de 1,0 a 100 micrómetros, preferentemente de 2,0 a 50 micrómetros, más preferentemente de 5,0 a 20 micrómetros.

Pueden estar presentes otras capas y recubrimientos, por ejemplo, una capa interna para mejorar la resistencia a la corrosión y así reducir la filtración de iones metálicos, que pueden ser nitruro metálico puro, por ejemplo, nitruro de cromo, o metal puro, por ejemplo, cromo.

La invención se ilustrará ahora a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es un diagrama que muestra las áreas promedio de las zonas de inhibición producidas por el recubrimiento de CrN-Ag en contacto directo con tres microorganismos diferentes: Staphylococcus aureus (MRSA), Staphylococcus aureus y Staphylococcus epidermis.

La Figura 2 es un diagrama que muestra la tasa de desgaste, k , y el coeficiente de fricción para recubrimientos de CrN-Ag.

La Figura 3 es un diagrama que muestra la micro-dureza superficial de Knoop a una carga de 50 gf para recubrimientos de CrN-Ag.

Procedimiento experimental

Se llevan a cabo experimentos según el siguiente procedimiento.

Se usan discos de prueba de 20 y 30 mm de diámetro de pulido especular y de acero AISI M2 endurecido como artículos a recubrir. Los artículos se limpian primero ultrasónicamente en disolución alcalina y a continuación se disponen en una cámara de deposición de haz de electrones doble Tecvac IP90. El ciclo de deposición de recubrimiento consiste en cinco etapas secuenciales:

1) Bombeo y calentamiento con calentadores radiantes

2) Limpieza por pulverización catiónica en cualquier descarga luminiscente inerte de diodo (preferentemente argón)

3) Calentamiento del plasma en cualquier descarga luminiscente inerte (preferentemente argón) asistida por fuente termoiónica para calentar la pieza de trabajo (artículos) hasta la temperatura de procesamiento

4) Deposición de nitruro metálico de plata

5) Enfriamiento en cualquier gas inerte, nitrógeno o mezcla de gas inerte y nitrógeno sin ayuda de descarga luminiscente.

Bombeo y calentamiento

Con los calentadores radiantes encendidos la cámara se bombea hasta presiones inferiores a 5×10^{-3} Pa, con lo que la temperatura de los artículos va a ser superior a 280 °C.

Limpieza por pulverización catiónica

Los artículos que van a tratarse se someten a una etapa de limpieza por pulverización catiónica usando cualquier descarga de gas inerte (preferentemente argón) en configuración de diodo durante 5-15 minutos (preferentemente 5 minutos). Se usa una fuente de alimentación de CC para polarizar negativamente el artículo, aunque pueden usarse R.F. o fuentes de energía microondas. La cámara se rellena a una presión de argón de 1,0 - 5,0 Pa (normalmente 2,0 Pa) y la tensión de polarización oscila de -600 V a -2000 V (normalmente -1000 V).

Calentamiento del plasma

Se establece la presión del gas inerte (normalmente argón) entre 0,1 - 1,0 Pa (preferentemente 0,3 Pa). La polarización de la pieza de trabajo durante el calentamiento del plasma va a establecerse entre -600 V y -2000 V (normalmente -1000 V). Se utiliza un filamento de tungsteno negativamente polarizado como tercer electrodo para emitir electrones en la descarga luminiscente. Se usa una fuente de alimentación de baja tensión de alta corriente para calentar el filamento de manera que los electrones sean termoiónicamente emitidos en la descarga luminiscente. El filamento también se polariza negativamente usando una fuente de alimentación de baja tensión de alta corriente CC de manera que los electrones abandonen el filamento con energía apreciable para potenciar los niveles de ionización en la descarga. La corriente del calentador del filamento puede variar de 40 A a 150 A dependiendo del nivel de ionización requerido. La polarización del filamento puede variar entre -50 V y -200 V (normalmente -100 V). Opcionalmente se

utilizan calentadores radiantes para ayudar a alcanzar la temperatura de tratamiento, normalmente entre 280 °C y 500 °C, normalmente 350 °C.

Deposición de nitruro metálico de plata

Se establece la presión del gas inerte (normalmente argón) entre 0,1 - 1,0 Pa (preferentemente 0,3 Pa). La polarización de la pieza de trabajo durante la deposición se reduce a entre -25 y -100 V. Continúa utilizándose el filamento negativamente polarizado durante el proceso de deposición. Su corriente de calentador puede variar de 40 A a 150 A dependiendo del nivel de ionización requerido. La polarización del filamento sigue igual que la seleccionada para la etapa de calentamiento del plasma. Se hacen crecer nitruros metálicos de plata usando plata, otro metal o combinación de metales, y otros elementos no metálicos, por ejemplo, titanio, cromo, silicio, aluminio y combinaciones de los mismos y gas reactivo, nitrógeno o cualquier combinación de nitrógeno más gases reactivos (por ejemplo, CN, BN, CBN, NO, CNO, BNO o CBNO). El metal preferido es cromo, aunque puede usarse cualquier combinación de metales y elementos no metálicos.

Se hacen crecer delgadas películas de nitruro metálico de plata usando deposición física de vapor asistida por plasma de haz de electrones. La película está constituida de varias capas. En primer lugar se deposita una capa de unión metálica, por ejemplo titanio o cromo (normalmente cromo), sobre el artículo por medio de evaporación por haz de electrones. Para potenciar adicionalmente la adhesión de la capa de unión, los crisoles en los que se mantienen los materiales fuente se polarizan positivamente entre + 25 y + 100 V. La tasa de deposición de la capa de unión se controla por espectroscopía de emisión óptica. Se monitoriza una longitud de onda elegida y se mantiene un nivel de recuento definido. El tiempo de deposición para esta capa de unión puede variar de 3 a 15 minutos, normalmente 5 minutos.

La siguiente capa es la primera capa de nitruro metálico; se admite gas nitrógeno reactivo o combinación de nitrógeno más otros gases reactivos en la cámara a un caudal de 10 a 200 ml/min (normalmente 60 ml/min). Como la adición de gas(es) reactivo(s) aumentará la presión de la cámara, la nueva presión está controlada por el nivel de metal evaporado por la pistola de haz de electrones y se mantiene a un valor elegido. El tiempo de deposición para esta capa puede variar de 5 a 100 minutos.

La siguiente capa implica la calibración de la plata a una relación de metal con respecto a plata elegida. La cantidad de plata depositada está controlada por evaporación por haz de electrones; para llegar a la relación de metal con respecto a plata elegida, la corriente del haz de electrones se altera gradualmente. La relación de metal con respecto a plata se monitoriza por espectroscopía de emisión óptica. Cada metal tiene una longitud de onda seleccionada diferente, de manera que la relación se calcula dividiendo el número de recuentos en longitud de onda seleccionada de metal particular entre el número de recuentos en la longitud de onda seleccionada de la plata. El tiempo de deposición para esta calibración puede variar de 1 a 10 minutos, normalmente 5 minutos. Mientras que se calibra la plata a la relación elegida, la presión de la cámara se mantiene al valor elegido alterando los niveles de evaporación de metal. La siguiente capa es la capa superior final y es una capa de nitruro metálico de plata. Se deposita usando la presión de la cámara y la relación de metal con respecto a plata elegida en la etapa de capa de calibración. El tiempo de deposición para esta capa puede variar de 5 a 1200 minutos, preferentemente 120 minutos.

La relación de metal con respecto a plata puede alterarse mediante la deposición de la capa final. Esto se logra repitiendo el proceso de capa de calibración. La relación puede cambiarse un número indefinido de veces durante toda la deposición de la capa.

Enfriamiento

Después de la deposición del recubrimiento, se admite un gas de relleno (cualquier gas inerte, nitrógeno o mezcla de gas inerte y nitrógeno) en la cámara hasta una presión 10^2 Pa. Cuando la temperatura del artículo esté por debajo de 200 °C, el gas de relleno se admite adicionalmente en la cámara hasta que se alcance la presión atmosférica.

Ejemplo 1: Deposición de CrN-Ag: Efecto de la relación de metal con respecto a plata

Se depositó CrN-Ag sobre discos de prueba de acero AISI M2 a 9 relaciones diferentes de cromo con respecto a plata de altura de pico de OES relativa (2,0, 1,75, 1,5, 1,25, 1,0, 0,75, 0,5, 0,25, 0,1). También se depositaron CrN puro y recubrimiento de plata puro para comparación. Discos de prueba de acero AISI M2 de pulido especular y endurecidos se limpiaron ultrasónicamente en una disolución alcalina y se pusieron dentro de la cámara de deposición Tecvac IP90. Después de alcanzar una presión máxima inferior a $5,0 \times 10^{-3}$ Pa y una temperatura de la pieza de trabajo superior a 330 °C, la cámara se llenó con argón a una presión de 2,0 Pa para llevar a cabo la etapa de limpieza por pulverización catódica. Los discos de prueba se polarizaron a -1000 V y se limpiaron por pulverización catódica durante 5 minutos. El calentamiento del plasma se realizó durante 5 minutos a una presión de la cámara de 0,3 Pa siguiendo la misma polarización de la pieza de trabajo. El filamento de tungsteno se polarizó a - 100 V y la corriente del calentador del filamento se aumentó a 55 A.

La siguiente etapa fue la deposición de la película de nitruro metálico de plata. Esto se desglosa en varias etapas: En primer lugar la pieza de trabajo polarizada se redujo -50 V, la corriente del calentador del filamento se aumentó a 71 A y la polarización del crisol se estableció a 50 V.

Se calentó la posta de cromo con el haz de electrones hasta que empezó a sublimar. El espectrómetro de emisión óptica registró el cromo dentro del plasma y un valor numérico para el número de recuentos de cromo se presenta con su software. La corriente del haz de electrones se aumentó para aumentar la tasa de sublimación y, por tanto, aumentar la cantidad de cromo dentro del plasma; el nivel de cromo se estableció a un recuento de OES fijo de aproximadamente 8000 y se mantuvo durante 5 minutos para garantizar la deposición de una capa de unión metálica adecuadamente gruesa. Después de 5 minutos de deposición de cromo, la cámara se rellenó con nitrógeno a un caudal de 60 ml/min. La presión de la cámara aumentó a medida que se introdujo el nitrógeno. Después de 10 minutos de deposición de CrN, la posta de plata se calentó por un segundo haz de electrones y se calibró lentamente durante 5 minutos hasta la relación de cromo (metal) con respecto a plata requerida. La relación y la presión total se mantuvieron durante el resto del ciclo de recubrimiento. Finalmente, los discos tratados se enfriaron como se ha descrito anteriormente. Este proceso se repitió para todas las relaciones elegidas, produciendo 11 conjuntos de discos de prueba (incluyendo CrN puro y plata pura).

El efecto de las concentraciones de plata sobre el comportamiento antimicrobiano del recubrimiento de nitruro metálico de plata se muestra en la Figura 1. Esta figura muestra los resultados de la zona de inhibición: prueba de contacto directo usando 3 microorganismos diferentes, *Staphylococcus aureus* resistente a meticilina (MRSA), *Staphylococcus aureus* y *Staphylococcus epidermis*. Los valores en el diagrama son las zonas promedio de inhibición medidas una vez se habían evaluado las probetas, puede observarse claramente que tanto el CrN puro como la plata pura no tienen efectos antimicrobianos. El efecto de añadir plata al nitruro metálico produce algo de comportamiento antimicrobiano para la mayoría de las concentraciones en al menos uno de los microorganismos.

El efecto de las concentraciones de plata sobre el comportamiento de desgaste y de fricción de nitruros metálicos de plata se muestra en la Figura 2. La figura muestra que, a medida que aumenta el porcentaje atómico de plata, el coeficiente de desgaste k se reduce al menos 1 orden de magnitud hasta un mínimo al 7,29 % de átomos de plata. A medida que el porcentaje atómico de plata aumenta adicionalmente, el coeficiente de desgaste aumenta y entonces disminuye al nivel superior al 34,38 % de átomos de plata. La plata pura muestra una tasa de desgaste inferior a la del CrN puro, pero es ligeramente superior a la de CrN-Ag con 7,29, 34,38 y 35,93 % de átomos de plata. Estos resultados muestran que la adición de plata a nitruros metálicos reduce el coeficiente de desgaste hasta 1 orden de magnitud, que sugeriría que a medida que el recubrimiento se desgasta, la plata actúa de lubricante sólido, produciendo una superficie auto-lubricante. El coeficiente de fricción también aumenta a medida que aumentan los niveles de plata hasta un máximo del 3,28 % de átomos de plata, a medida que el nivel de plata aumenta adicionalmente disminuye el coeficiente de fricción.

El añadir plata a nitruro de cromo produce la reducción de la dureza superficial, esto se ilustra en la Figura 3. Esta figura muestra el efecto sobre la microdureza superficial a medida que aumenta el porcentaje atómico de plata. Muestra que a niveles de plata inferiores al 10 % de átomos el recubrimiento sigue siendo relativamente duro en comparación con CrN puro. Sin embargo, a medida que el nivel de plata aumenta más allá del 10 % de átomos, la dureza superficial disminuye a niveles próximos a la dureza en bloque del sustrato.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo biomédico metálico para su uso en contacto con tejido del cuerpo humano o animal interno, que tiene un primer recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata encima, y un segundo recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata sobre la superficie externa del componente y que contiene un mayor cantidad de plata que el primer recubrimiento inferior de nitruro metálico que contiene plata.
2. Un artículo biomédico metálico según la reivindicación 1, en el que el recubrimiento de nitruro metálico es de la forma (A_x B_y C_z) Q - Ag, en la que Q está seleccionado de N, CN, BN, CBN, NO, CNO, BNO, CBNO y en la que A, B y C están seleccionados independientemente de Ti, Al, Cr, Ta, Y, W, Pt Au, Cu, Si, Nb y B, y en la que 0,25 < x + y + z < 4,0.
3. Un artículo biomédico metálico según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende titanio, aleaciones de titanio, circonio, aleaciones de circonio, aleaciones basadas en cobalto/cromo, acero inoxidable o mezclas de los mismos.
4. Un artículo biomédico metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es un implante, instrumento o herramienta.
5. Un artículo biomédico metálico según la reivindicación 4, que es un implante ortopédico.
6. Un artículo biomédico metálico según la reivindicación 5, en el que el implante es un implante ortopédico articulado.
7. Un artículo biomédico metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata se ha depositado por un método de PVD y/o CVD.
8. Un artículo biomédico metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata comprende del 0,5 al 35 % en peso de plata.
9. Un artículo biomédico metálico según la reivindicación 8, en el que el recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata comprende del 1 al 25 % en peso de plata.
10. Un artículo biomédico metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, a la 11, en el que el primer recubrimiento es un recubrimiento en gradiente con el contenido de plata incrementado o reducido hacia la superficie.
11. Un artículo biomédico metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recubrimiento o recubrimientos tienen un espesor de 1,0 a 100 micrómetros.
12. Un artículo biomédico metálico según la reivindicación 11, en el que el recubrimiento o recubrimientos tienen un espesor de 2,0 a 50 micrómetros.
13. Un artículo biomédico metálico según la reivindicación 12, en el que el recubrimiento o recubrimientos tienen un espesor de 5,0 a 20 micrómetros.
14. Un método de recubrimiento de un artículo biomédico metálico para su uso en contacto con tejido del cuerpo humano o animal interno, depositando un recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata sobre su superficie, y un segundo recubrimiento más externo de nitruro metálico que contiene plata sobre su superficie, y que contiene una mayor cantidad de plata que el primer recubrimiento de nitruro metálico que contiene plata.
15. Un método según la reivindicación 14, en el que el recubrimiento inferior de nitruro metálico que contiene plata se deposita por un método de PVD y/o CVD.

Fig. 1

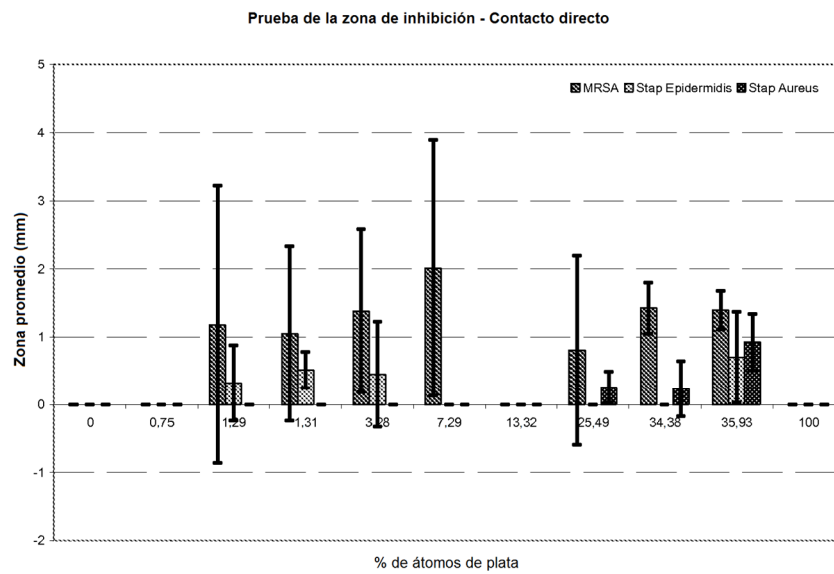


Fig. 2

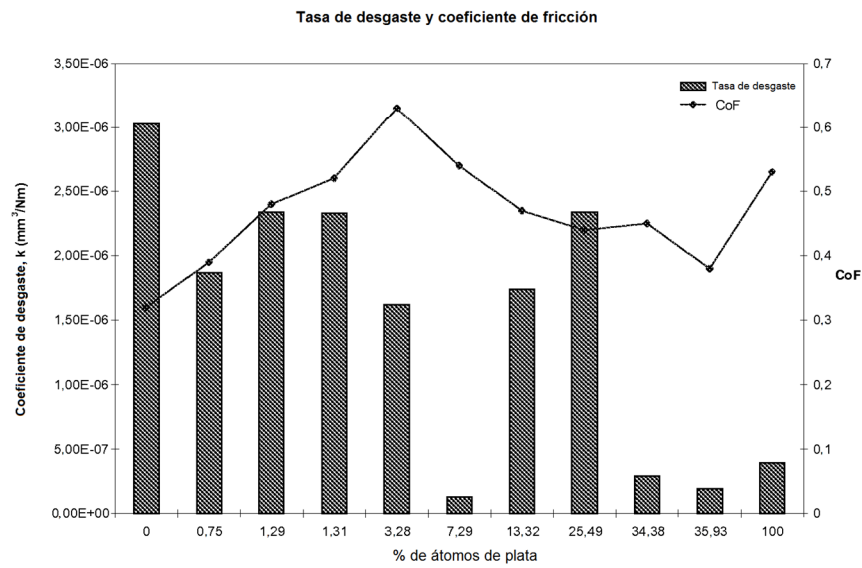


Fig. 3

