

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



| | | | |
|-------|----------|------------------------------------|-------|
| 10 ES | 11 21 | NUMERO 469.173 | 10 A1 |
| | | FECHA DE PRESENTACION 26-4-1978 | |

Concedido el Registro ⁽¹⁹⁾ de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|------------------------------|-----------|---------|
| 30 PRIORIDADES: 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 798.671 | 19-5-1977 | EE.UU. |

| | | |
|------------------------|---|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 61 CLASIFICACION INTERNACIONAL A G I P | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|------------------------|---|--------------------------------------|

| |
|--|
| 54 TITULO DE LA INVENCION |
| "UN METODO PARA OBTENER UNA PROTESIS O INJERTO QUIRURGICO" |

| |
|---|
| 71 SOLICITANTE (S) |
| BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF FLORIDA (2 42005 CASE 5911) |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| 107 Gaines Street, Tallahassee, Florida, EE.UU. |
| 72 INVENTOR (ES) |
| Larry Leroy Hench y Paul John Buscemi |
| 73 TITULAR (ES) |
| |
| 74 REPRESENTANTE |
| DOÑ ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.819) |

jga

POOR
QUALITY

Se ha propuesto la utilización de metales para hacer prótesis artificiales y dispositivos ortopédicos y dentales. Sin embargo, la inactividad biológica de las superficies metálicas hace imposible lograr injertos sin cemento de prótesis metálicas, ya que el tejido óseo no se liga ni se desarrolla en ellas.

Recientemente se han introducido varios cristales biológicamente activos para preparar prótesis artificiales. Se sabe que el tejido óseo, y otros tejidos biológicos, se ligan a estos cristales biológicamente activos, o se desarrollan en ellos. No obstante, las características de resistencia de los cristales son de tal naturaleza que es imposible fabricar con ellos dispositivos ortopédicos o dentales suficientemente fuertes.

Se ha sugerido cubrir los substratos metálicos con cristales biológicamente activos para proporcionar dispositivos ortopédicos o dentales bastante fuertes, capaces de unirse al tejido óseo. Empero, numerosas dificultades presenta la unión de dichos cristales a superficies metálicas. Por ejemplo, los coeficientes térmicos de expansión del metal y de los cristales son tan distintos, en cuanto a las temperaturas de fusión y de reblandecimiento de los cristales, que el enfriamiento del substrato metálico cubierto redundaría en que se producen en las capas del cristal y del metal tensiones termo-mecánicas extremas que, al suavizarse, ocasionan grietas, etc., en el revestimiento de cristal.

Los métodos de la técnica anterior para revestir metales con cristales requiere, necesariamente, la utilización de cristales y metales que posean coeficientes térmicos

de expansión esencialmente idénticos, y que puedan soportar las temperaturas a las cuales fluye el cristal. Los métodos de la técnica anterior resultan particularmente inconvenientes cuando se desea revestir un metal particular con un cristal de alto punto de fusión específico, con el fin de obtener un producto que tenga propiedades específicas. Los problemas que surgen normalmente a este respecto son los siguientes:

1) Descamación excesiva del substrato metálico a las temperaturas elevadas.

2) Pérdida del control de la composición del cristal durante tiempos prolongados de cocción.

3) Difusión excesivamente grande de los iones metálicos dentro del volumen del cristal.

4) La imposibilidad virtual de que coincidan los coeficientes térmicos de expansión, en virtud de que la selección del cristal y del substrato metálico se establece basándose en la aplicación que convenga del producto.

Es posible revestir substratos metálicos con un cristal no acoplado (en cuanto a los coeficientes térmicos de expansión) mediante un rociamiento con metal fundido; sin embargo, este método da lugar a otros inconvenientes, que son: una gran volatilización y pérdida de los componentes del cristal; una selección limitada de las composiciones de cristal; temperaturas de operación extremadamente altas, y reacciones superficiales adversas en el substrato metálico.

Se ha propuesto la utilización de cristales biológicamente activos y de metales que tengan coeficientes de expansión térmica semejantes; no obstante, este método limi-

ta drásticamente el número y la variedad de las combinaciones permisibles.

Asimismo, se ha propuesto el revestimiento de las superficies metálicas aplicándoles mezclas pulverizadas del cristal, y tiempos prolongados de cocción, así como revestimientos múltiples para obtener capas de transición entre el metal y el cristal, que posean coeficientes de expansión gradientes para suavizar las tensiones termo-mecánicas. Empero, es evidente que este procedimiento es costoso y prolongado y que, por su propia naturaleza, limita rigurosamente la obtención práctica del producto final. La patente alemana DT 2.326.100 B2 describe un metal recubierto con cristal, útil como dispositivo protético. La patente alemana requiere de una capa intermedia de un cristal de poca reactividad entre el substrato metálico y el cristal biológicamente activo.

El invento proporciona un método económico para unir un cristal biológicamente activo a un metal, con el fin de hacer prótesis artificiales y dispositivos ortopédicos y dentales.

El invento se refiere a un método para unir una capa de bio-cristal a un substrato metálico; dicho método consiste en:

1) Calentar un substrato metálico que tiene una superficie áspera y oxidada a una temperatura máxima T_1 , la cual se selecciona de manera que la expansión del volumen total del metal sea materialmente igual a la del bio-cristal, a la temperatura T_2 , a la cual, la termodependencia del volumen del biocristal se vuelve elineal.

2) Suministrar una masa de biocristal fundido a

una temperatura T_w , la cual es lo bastante alta para que el biocristal fluya lo suficiente para permitir la inmersión del metal calentado a la temperatura T_1 .

5 3) Sumergir la superficie metálica en el biocristal fundido por el tiempo mínimo necesario para permitir que una capa del biocristal, de espesor conveniente, se adhiera a dicha superficie al concluir la inmersión; el tiempo de la inmersión es de tal duración que la temperatura de la superficie metálica no supera considerablemente la temperatura T_1 .

10 4) Terminar la inmersión.

5) Dejar que el revestimiento se enfríe rápidamente, de la temperatura T_w a la T_s , con lo cual se suavizan prontamente las tensiones termomecánicas ejercidas en la capa del biocristal y

15 6) Dejar que el sustrato revestido se enfríe más a una temperatura inferior a la T_s , con lo cual, las tensiones termomecánicas que se ejercen en el revestimiento de biocristal y en la superficie metálica se atenúan en una proporción materialmente igual, debido a sus expansiones térmicas esencialmente lineales.

20 El revestimiento de biocristal se une a la superficie metálica mediante la difusión iónica que se efectúa a través de la superficie oxidada.

25 El invento se refiere también al producto que obtiene por medio del procedimiento antes citado.

30 El invento se basa en el descubrimiento de que la operación de revestimiento puede controlarse para proporcionar un revestimiento de cristal biológicamente activo sobre un sustrato metálico, de una manera sencilla, sin dar lu-

gar a tensiones termomecánicas cuya atenuación redundará en que aparezcan defectos, etc., en el revestimiento de cristal.

5 La aplicación de dispositivos revestidos de acuerdo con el invento se ha demostrado mediante una reposición total de la cadera en monos; la reposición de una sección del peroné en perros; la reposición de muñones en cabras y de secciones óseas experimentales en ratas. La experimentación mecánica de los injertos metálicos, revestidos conforme al invento, ha demostrado que la interfaz comprendida entre el revestimiento de cristal biológicamente activo y el hueso es tan fuerte como la que se forma entre el hueso y los injertos unitarios de biocristal. Además, la interfaz entre el metal y el cristal biológicamente activo es
10 resistente a los flúidos orgánicos y no se rompe por la aplicación de tensiones mecánicas, aun después de más de tres meses, en los primates. La presencia de revestimientos aplicados a metales, según el presente invento, ha demostrado que el metal revestido se protege contra la corrosión,
15 aun cuando la interfaz de metal y cristal se exponga a soluciones de cloruro por más de un año.

Como se indica antes, los procedimientos característicos de la técnica anterior utilizan revestimientos múltiples de cristal sobre substancias metálicas para obtener
25 una composición gradiente a través de la interfaz, con el fin de atenuar las tensiones termomecánicas.

Sin embargo, se ha descubierto que a temperaturas relativamente bajas, o sea, inferiores a 700°C., la expansión térmica de la mayoría de los metales es prácticamente lineal, y que el tiempo necesario para la expansión del me-
30

tal es relativamente largo (de 15 a 30 minutos), en comparación con el tiempo que se requiere para que una capa superficial de cristal se enfríe de su estado fundido a alrededor de 700°C. (menos de 60 segundos, aproximadamente).

5 Así pues, las tensiones termomecánicas que pudieran producirse en una interfaz comprendida entre metales y cristales biológicamente activos de diferentes coeficientes de expansión térmica, pueden evitarse calentando el substrato metálico antes del revestimiento sólo a la temperatura T_1 , la
10 cual se selecciona de modo que la expansión del volumen total del metal sea materialmente igual a la del cristal a la temperatura T_s , que es la temperatura a la cual la expansión térmica del cristal se vuelve alineal. Si el substrato metálico calentado se sumerge en un cristal biológicamente activo fundido, que tiene una temperatura de T_w ,
15 por un período relativamente breve de tiempo, o sea, menor de 5 segundos, y el substrato se retira inmediatamente del cristal fundido, se proporciona una capa de cristal fundido sobre el substrato metálico, antes de que la temperatura
20 del metal haya tenido la oportunidad de sobrepasar la temperatura T_1 .

El revestimiento adherente de cristal fundido se enfría con rapidez a una temperatura T_s . La corriente del cristal fundido, a medida que se solidifica parcialmente,
25 atenúa cualesquier esfuerzos o tensiones termomecánicas rápidamente. En seguida, el material combinado se enfría con más lentitud a partir de la temperatura T_s hasta la temperatura ambiente, debido a la lenta proporción de enfriamiento del metal base. Dicho enfriamiento lento permite que el
30 substrato metálico y el revestimiento de cristal se contraí

gan gradualmente en una proporción materialmente igual, debido a las expansiones térmicas lineales que se efectúan a dicha temperatura. Dichas proporciones iguales de contracción favorecen la atenuación de los esfuerzos y tensiones termomecánicas, sin afectar la resistencia a la ligadura.

Los cristales biológicamente activos, que en lo sucesivo se denominarán biocristales, funden entre 1.250° y 1.550°C. La mayoría de los metales tienen un coeficiente de expansión térmica lineal de 700°C. El enfriamiento de la capa de cristal derretido, de la temperatura de fusión elevada a 700°C., puede ser rápido por el hecho de que las tensiones termomecánicas que se ejercen en ella se suavizan a medida que el cristal fundido fluye durante la solidificación.

En el presente invento puede emplearse cualquier biocristal adecuado, capaz de unirse a un hueso o a otro tejido vivo. Los biocristales, apropiados incluyen a los que tienen la siguiente composición, por peso:

| | | | |
|----|-------------------------------|---|--------|
| 20 | SiO ₂ | - | 40-60% |
| | Na ₂ O | - | 10-32% |
| | CaO | - | 10-32% |
| | P ₂ O ₅ | - | 0-12% |
| | CaF ₂ | - | 0-18% |
| 25 | B ₂ O ₃ | - | 0-20% |

Los biocristales específicos incluyen a los que tienen las composiciones siguientes:

Biocristal A

| | | |
|-------------------------------|---|-------|
| SiO ₂ | - | 45,0% |
| Na ₂ O | - | 24,5% |
| CaO | - | 24,5% |
| P ₂ O ₅ | - | 6,0% |

Biocristal B

| | | |
|-------------------------------|---|--------|
| SiO ₂ | - | 42,94% |
| Na ₂ O | - | 23,37% |
| CaO | - | 11,69% |
| P ₂ O ₅ | - | 5,72% |
| CaF ₂ | - | 16,26% |

Biocristal C

| | | |
|-------------------------------|---|-------|
| SiO ₂ | - | 40,0% |
| Na ₂ O | - | 24,5% |
| CaO | - | 24,5% |
| P ₂ O ₅ | - | 6,0% |
| B ₂ O ₃ | - | 5,0% |

Los metales adecuados incluyen a cualquier metal con el cual pueda fabricarse una prótesis artificial o un dispositivo ortopédico o dental. Los metales apropiados incluyen: aceros, como el acero inoxidable para usos quirúrgicos y el acero al carbono; aleaciones de cobalto y cromo; aleaciones de titanio y titanio; metales nobles como el platino, y aleaciones de metales nobles como las de platino (90%) y rodio (10%) (porcentajes por peso) y de molibdeno-níquel-cobalto-cromo.

El presente invento permite que se forme una li-

gadura entre el biocristal y el metal, sin que se formen entre éstos capas intermedias de tensión o gradientes, para atenuar las tensiones termomecánicas.

5 Se ha encontrado que es necesario emplear una superficie metálica áspera oxidada para obtener una unión suficientemente fuerte entre la superficie metálica y la capa de biocristal. Por lo general, basta con una aspereza superficial de alrededor de 250 μm . Sin embargo, debe entenderse que cualquier grado de aspereza que aumente en
10 forma considerable el área superficial del substrato metálico, sin que resulte en una ligadura mecánica entre el metal y el cristal, es suficiente para los fines del invento. Si no se controla la aspereza, puede producirse una ligadura mecánica entre el cristal y el metal, provocándose así
15 tensiones en la capa de cristal al enfriarse.

Los biocristales favorecen la formación de uniones fuertes entre el cristal y los metales por la difusión de los iones. Por tanto, el cristal y el metal forman una ligadura química por difusión iónica en la interfaz. La
20 formación de una superficie oxidada refuerza el proceso de unión por difusión iónica.

Una superficie de oxidación relativamente gruesa se forma sobre la superficie metálica. Por lo general, resultan suficientes unas capas de oxidación que tengan de
25 0,5 μm a 2 μm de espesor. La oxidación de la superficie se acrecienta haciendo rugosa la superficie metálica. Sin embargo, la aspereza superficial del substrato metálico no debe ser de tal naturaleza que depare un enlazamiento mecánico entre el metal y el revestimiento de cristal definitivo.
30 Las superficies ásperas que no se controlan dan lugar

a tensiones y esfuerzos termomecánicos después del enfriamiento.

Para la oxidación puede emplearse cualquier atmósfera oxidante capaz de iniciar una reacción química que implique un procedimiento de transferencia de electrones entre el agente oxidante activo que hay en la atmósfera y el metal. Es evidente que el procedimiento de oxidación varía según el metal y la atmósfera oxidante que se empleen en particular. Sin embargo, se ha descubierto que si una superficie de acero inoxidable se somete al aire, a 800°C. durante 20 minutos, se produce una capa de oxidación lo bastante gruesa para reforzar apropiadamente la unión por difusión iónica del biocristal a la superficie metálica.

Como se indica antes, el metal debe calentarse a la temperatura a la cual la expansión volumétrica del metal se iguala a la del cristal a la temperatura T_s , a la cual la expansión volumétrica del cristal se vuelve alineal, y subsecuentemente se sumerge en un biocristal fundido durante un período relativamente corto de tiempo, o sea, menor de 5 segundos, para suministrar un revestimiento adherente sobre la superficie metálica, pero insuficiente para permitir un calentamiento considerable, superior a T_1 , del substrato metálico. El tiempo de la inmersión puede ser tan pequeño como de alrededor de 2 segundos.

La viscosidad de la composición del biocristal fundido se controla con facilidad, debido a su contenido alcalino, con sólo variar su temperatura en incrementos de 10°C. a 25°C. Al variar la viscosidad del biocristal fundido, puede controlarse efectivamente el espesor del revestimiento adherente sobre el substrato metálico. Por lo gene-

ral, el procedimiento se controla de modo de preparar un espesor de 0,2 mm a 2 mm del revestimiento de biocristal sobre el substrato metálico, según la aplicación particular del substrato revestido.

5 Las prótesis artificiales y los dispositivos ortopédicos o dentales que se construyen con los substratos metálicos revestidos con un biocristal, a que se refiere el invento, son aplicables como injertos exentos de cemento, los cuales son extremadamente resistentes y resistentes a los flúidos orgánicos.

EJEMPLO 1

Una estructura destinada a reponer una articulación total de cadera en un mono, formada por un acero inoxidable que tenía la siguiente composición:

| | % por Peso | |
|-------|------------|-----------------------|
| C | 0,03 | Impurezas (P,S) < 0,3 |
| Mn | 1,5 | Fe - el resto |
| Si | 0,5 | |
| 20 Cr | 18 | |
| Ni | 13 | |
| Mo | 2,25 | |

se limpió totalmente con chorros de arena, con una alúmina de grano 180, a una presión de 5,6 atmósferas, para eliminar costuras extrañas y hacer rugosa la superficie hasta darle un acabado de 150 μ m. La rugosidad aumentó el área superficial del substrato metálico, proporcionando así una mayor área para establecer una ligadura por fusión entre el cristal y el metal.

En seguida, el dispositivo se limpió ultrasónicamente por completo en acetona, por tres veces (ciclos de 10 minutos, cuando menos). El dispositivo se suspendió luego en el centro de un horno tubular de oxidación, abierto a la atmósfera y que se mantuvo a 800°C. (T₁). El dispositivo se dejó en el horno por 20 minutos, para permitir la expansión lineal completa, y para dar un acabado de óxido en la superficie metálica áspera de alrededor de 1-2 μ m de espesor.

Un cristal biológicamente activo, que tenía la composición del Biocristal A, antes descrito, se fundió en un crisol de platino durante un lapso de 1 hora, a 1325°C. El volumen del cristal fundido fué suficiente para permitir la inmersión completa del dispositivo de acero. El cristal es muy flúido a esta temperatura y tiene una viscosidad de alrededor de 2 poises.

El dispositivo metálico y el crisol que contenía al biocristal se retiraron simultáneamente de sus hornos respectivos. El dispositivo metálico se sumergió inmediatamente en el biocristal fundido con un movimiento suave y rápido, y se retiró a razón de 2 centímetros por segundo, lo cual produjo un revestimiento de cristal flúido de 1 mm de espesor en la superficie del dispositivo. Todo el procedimiento ocupó de 3 a 5 segundos. Es evidente que pueden hacerse variaciones en el espesor de la capa del biocristal si se controla la viscosidad del cristal, la duración del tiempo de permanencia del dispositivo en el cristal fundido, y la proporción con que el dispositivo se retire del cristal.

El dispositivo revestido de cristal se sostiene

en el aire de 20 a 30 segundos, para permitir que la temperatura superficial del cristal llegue a 800°C. Durante este período el cristal fluye, atenuando así cualesquier tensiones inducidas. Asimismo, durante este período, ocurre la
5 difusión del metal de la delgada capa de óxido a los primeros (5) micrómetros del cristal.

Después de que la temperatura de la superficie del cristal ha disminuido a 700°C, el dispositivo revestido se coloca en un horno de enfriamiento en donde se le
10 deja enfriar a la temperatura ambiente, permitiendo así la contracción uniforme del cristal y del metal.

Opcionalmente, el dispositivo revestido puede volver a calentarse a 500-700°C, o se le deja permanecer a
15 500-700°C, después del revestimiento, durante un lapso pre-determinado, para favorecer la cristalización parcial o total del cristal.

EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento anterior, empleando un
20 dispositivo semejante formado por el mismo acero inoxidable y por un biocristal que tiene la composición del Biocristal B, antes citado. La temperatura del cristal fundido es de alrededor de 1150°C. El dispositivo revestido que
25 resulta es adecuado para usarse como dispositivo protético.

EJEMPLO 3

Se emplea el procedimiento anterior, utilizando
30 la composición del biocristal del Ejemplo 1 y un dispositivo metálico de titanio. El dispositivo metálico se calien-

ta inicialmente a 900°C en una atmósfera de argón, con una pequeña presión parcial (< 1 mm) de oxígeno, antes de la inmersión. La composición de la atmósfera se controla de manera de evitar que se vuelva demasiado gruesa la capa de óxido sobre el metal.

Las superficies pulidas de las interfaces comprendidas entre los substratos metálicos y los revestimientos de cristal, de los Ejemplos 1, 2 y 3, se analizaron mediante rayos X dispersores de la energía, lo cual reveló que había madurado una verdadera ligadura química o difusional entre el cristal y el metal.

En los dibujos: En las figuras 1 y 2 en ordenadas se representa expansión y en abscisas temperaturas.

La figura 1 representa una gráfica que muestra la forma en que dos metales de composición diferentes, denominados 1 y 2, pueden revestirse con el mismo cristal representado por la línea de trazo continuo. Véanse los Ejemplos 1 y 3. La inmersión tiene lugar a la temperatura de operación T_w (temperatura del biocristal fundido). El cristal se enfría rápidamente a una temperatura cercana al punto de reblandecimiento T_s . Las temperaturas T_1 de los metales se seleccionan de manera que la expansión volumétrica, tanto del cristal como del metal, sean materialmente igual.

La figura 2 representa una gráfica que muestra la forma en que un metal (línea de trazo discontinuo) puede revestirse con biocristales de composiciones diferentes 1 y 2. Véanse los Ejemplos 1 y 2. El metal se calienta a las temperaturas T_1 ó T_1' , de modo que la expansión volumétrica coincida con los cristales 1 y 2, a las temperaturas T_{s1} y T_{s2} , respectivamente.

En dichas figuras 1 y 2 la flecha horizontal representa la región de enfriamiento rápido.

Como se ve en la figura 1, las temperaturas T_1 se seleccionan haciendo coincidir la expansión volumétrica del cristal, cuando llega a T_s .

La figura 3 representa una gráfica que muestra el grado de difusión de los elementos del metal y el cristal a través de la interfaz, en virtud del procedimiento de revestimiento y de unión por difusión, siguiendo el procedimiento que se describe en el Ejemplo 1. En ordenadas se representa la intensidad integrada relativa y en abscisas la distancia a través de la interfase en micras.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método para obtener una prótesis o injerto quirúrgico, adecuado para unirse sin cemento a un hueso y que comprende un substrato metálico de resistencia suficiente para el uso previsto, recubierto, al menos en las partes del mismo que van a unirse al hueso del receptor, con un revestimiento de un cristal biológicamente activo o un compuesto de cristal-cerámica de composición y coeficiente 15 térmico de expansión sustancialmente uniformes, y sustancialmente exento de defectos resultantes de la liberación de tensiones termomecánicas; caracterizado por: 1) calentar un substrato metálico que tiene una superficie áspera y oxidada a una temperatura máxima T_1 , la cual se selecciona de 20 manera que la expansión volumétrica total del metal sea materialmente igual a la del biocristal, a la temperatura T_s , a la cual la termodependencia del volumen del biocristal se vuelve alineal; 2) proporcionar una masa de biocristal fundido, a una temperatura T_w , la cual es lo bastante alta para que el biocristal fluya lo suficiente para permitir la 25 inmersión del metal calentado a la temperatura T_1 ; 3) sumergir la superficie metálica en el biocristal fundido, durante el tiempo mínimo necesario para que una capa de espesor conveniente del biocristal se adhiera a la superficie, des-

30

pués de concluir la inmersión; el tiempo de la inmersión es de tal duración que la temperatura de la superficie metálica no sobrepasa considerablemente la temperatura T_1 ; 4) terminar la inmersión; 5) dejar que el revestimiento se enfríe rápidamente, de la temperatura T_w a la T_s , con lo cual, las tensiones termomecánicas ejercidas en la capa del biocristal se atenúan con rapidez; y 6) dejar que el substrato revestido se enfríe más, a una temperatura inferior a la T_s , con lo cual, las tensiones termomecánicas que se ejercen en el revestimiento de biocristal y en la superficie metálica se atenúan en una proporción materialmente igual, debido a sus expansiones térmicas esencialmente lineales; el revestimiento de biocristal se une a la superficie metálica mediante una difusión de iones que se efectúa a través de la superficie oxidada.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado en que, antes de la inmersión, se mantiene una viscosidad predeterminada del biocristal fundido, mediante un ajuste de la temperatura, con el fin de controlar el espesor conveniente de la capa de biocristal adherida a la superficie metálica.

3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado en que la temperatura del biocristal fundido se mantiene, aproximadamente, entre 1250°C y 1550°C.

4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado en que la temperatura T_1 es superior a 700°C.

5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado en que la superficie metálica tiene un grado de aspereza inferior a aquel al cual

ocurre el enlazamiento mecánico entre la superficie metálica y el revestimiento de biocristal.

6ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque incluye la etapa que consiste en oxidar la superficie metálica áspera.

7ª.- Un método según la reivindicación 6ª, caracterizado en que la superficie metálica se oxida exponiéndola a una atmósfera oxidante, a temperatura elevada.

8ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado en que el metal es un acero, una aleación de cobalto y cromo, titanio o una aleación de titanio, un metal noble o una aleación de metal noble, o una aleación de molibdeno, níquel, cobalto y cromo.

9ª.- Un método según la reivindicación 8ª, caracterizado en que el acero es acero inoxidable.

10ª.- Un método según la reivindicación 8ª, caracterizado en que el acero es acero al carbono.

11ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado en que el biocristal tiene un contenido alcalino moderadamente elevado y es materialmente invertido con respecto al contenido en sílice.

12ª.- Un método según la reivindicación 11ª, caracterizado en que el biocristal contiene, por peso: SiO_2 - 40-62%; Na_2O - 10-32%; CaO - 10-32%; P_2O_5 - 0-12%; CaF_2 - 0-18%; y B_2O_3 - 0-20%.

13ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado en que el cristal biológicamente activo contiene, por peso: SiO_2 - 45,0%; Na_2O - 24,5%; CaO - 24,5%; y P_2O_5 - 6,0%.

14ª.- Un método según cualquiera de las reivindi-

caciones 1ª a 11ª, caracterizado en que el cristal biológicamente activo contiene, por peso: SiO_2 - 42,94%; Na_2O - 23,37%; CaO - 11,69%; P_2O_5 - 5,72%; y CaF_2 - 16,26%.

5 / 15ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado en que el cristal biológicamente activo contiene, por peso: SiO_2 - 40,0%; Na_2O - 24,5%; CaO - 24,5%; P_2O_5 - 6,0%; y B_2O_3 - 5,0%.

10 16ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado en que el espesor del revestimiento de biocristal varía, aproximadamente, de 0,2 mm a 2 mm.

17ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado en que el tiempo de inmersión es menor de 5 segundos, aproximadamente;

15 18ª.- Un método según la reivindicación 6ª, caracterizado en que el metal es un acero, y en que se oxida exponiéndolo al aire, a alrededor de 800°C, durante 20 minutos, aproximadamente.

20 19ª.- Un método para obtener una prótesis o injerto quirúrgico.

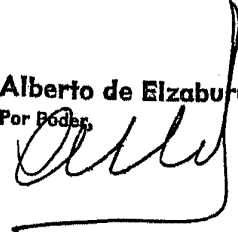
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte Hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23.FEB.1979

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



68819

Fig. 1

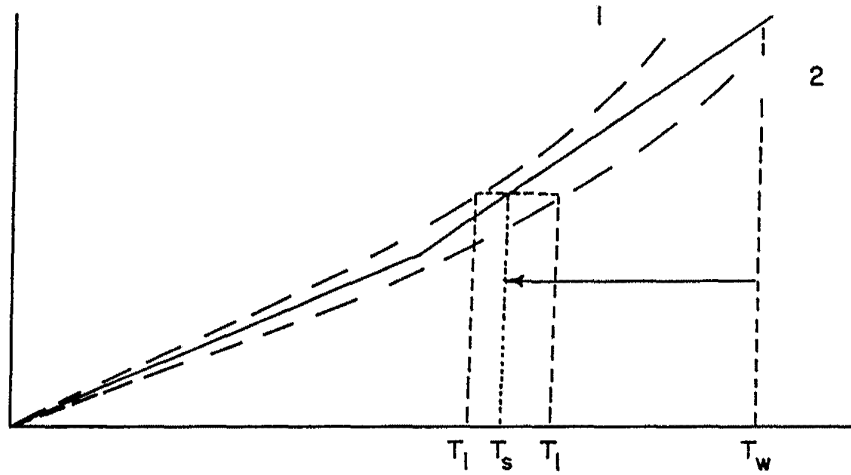
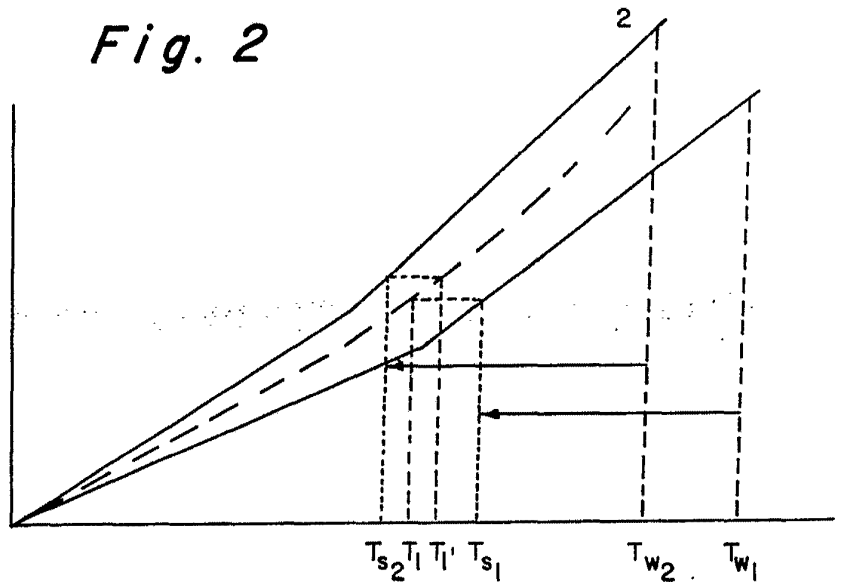
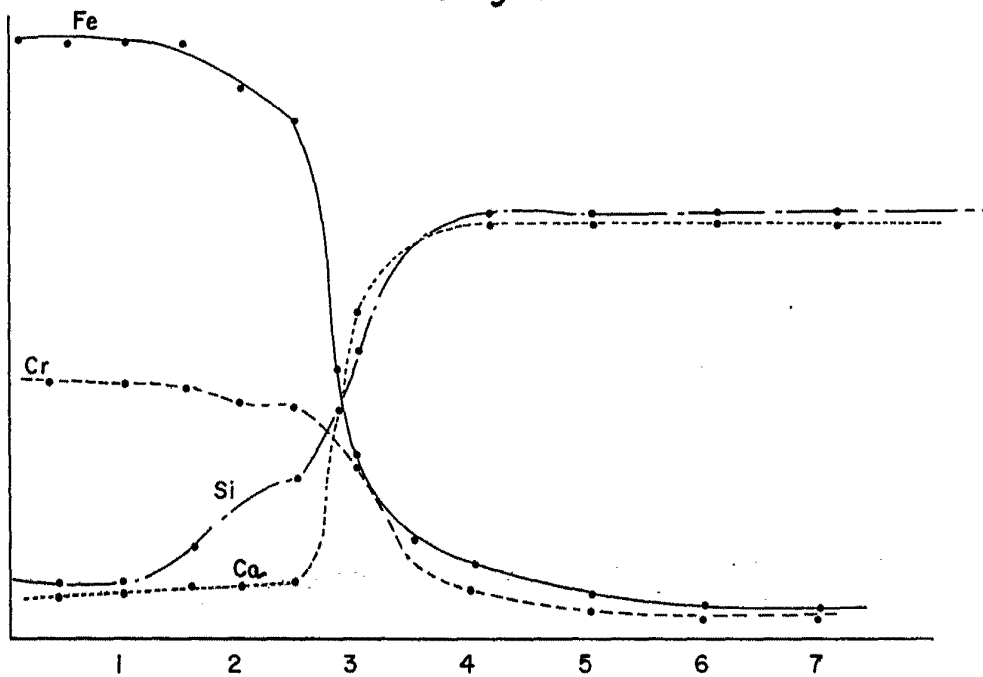


Fig. 2



Robert G. Elzsbury
For Pledge

Fig. 3



Alberto de Blas
Dir. Dept.