



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 246 288 A1

4(51) C 03 C 10/02
A 61 F 2/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 282 380 0

(22) 01.11.85

(44) 03.06.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Berger, Georg, Dr.-Ing.; Spitzer, Andrea; Sauer, Renate, Dipl.-Chem.; Steinborn, Gabriele, Dipl.-Chem.;
Kunth, Peter-Olaf; Köhler, Steffen, Dr. sc. med.; Thieme, Volker, Dr. sc. med.; Hofmann, Herbert, Dr. sc.
med.; Radestock, Jutta, Dr. med., DD

(54) Glaskristallines bioaktives Material und Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Erfindungsbetreff sind bioaktive Glaskeramiken, die nach dem Urformgebungsprozeß, nach der in der Glasbranche herkömmlichen Endformgebung oder nach maschineller Bearbeitung direkt und/oder als Komposit- bzw. Verbundmaterial für prothetische Zwecke anwendbar sind. Erfindungsziel ist, die nachteiligen Eigenschaften von Al_2O_3 bei bioaktiven Glaskeramiken auszuschalten, unter Beibehaltung bisher erreichter günstiger Eigenschaften. Erfindungsaufgabe ist die Entwicklung eines neuen glaskristallinen bioaktiven Materials vom $CaO-P_2O_5-SiO_2$ -Typs, das infolge der Kombination der chemischen Bestandteile und der auftretenden Kristallphasen die erwünschten Eigenschaften aufweist, sowie dazu ein Herstellungsverfahren bereitzustellen. Das erfindungsgemäße Material enthält eine apatitische, amphibolische und/oder glimmerartige Kristallphase als Hauptkristallphasen und weist eine chemische Zusammensetzung (in Ma.-%) auf von 5 bis 45 CaO, 4 bis 34 P_2O_5 , 4 bis 24 MgO, 0,5 bis 12 F^- , 5 bis 22 Me_2O und 16 bis 68 $Me^{IV}O_2$, wobei Me^I Kalium oder Natrium bedeutet, und den Gehalt von K_2O zwischen 5 und 17 liegt und der Gehalt von Na_2O zwischen 0 und 10 liegt, und wobei Me^{IV} Silicium oder Zirkonium bedeutet, und der Gehalt von SiO_2 zwischen 16 und 60 und der von ZrO_2 zwischen 0 und 8 liegt. Das Herstellungsverfahren ist der Beschreibung zu entnehmen.

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 246 288 A1

4(51) C 03 C 10/02
A 61 F 2/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 282 380 0

(22) 01.11.85

(44) 03.06.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Berger, Georg, Dr.-Ing.; Spitzer, Andrea; Sauer, Renate, Dipl.-Chem.; Steinborn, Gabriele, Dipl.-Chem.; Kunth, Peter-Olaf; Köhler, Steffen, Dr. sc. med.; Thieme, Volker, Dr. sc. med.; Hofmann, Herbert, Dr. sc. med.; Radestock, Jutta, Dr. med., DD

(54) Glaskristallines bioaktives Material und Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Erfindungsbetreff sind bioaktive Glaskeramiken, die nach dem Urformgebungsprozeß, nach der in der Glasbranche herkömmlichen Endformgebung oder nach maschineller Bearbeitung direkt und/oder als Komposit- bzw. Verbundmaterial für prothetische Zwecke anwendbar sind. Erfindungsziel ist, die nachteiligen Eigenschaften von Al_2O_3 bei bioaktiven Glaskeramiken auszuschalten, unter Beibehaltung bisher erreichter günstiger Eigenschaften. Erfindungsaufgabe ist die Entwicklung eines neuen glaskristallinen bioaktiven Materials vom $CaO-P_2O_5-SiO_2$ -Typs, das infolge der Kombination der chemischen Bestandteile und der auftretenden Kristallphasen die erwünschten Eigenschaften aufweist, sowie dazu ein Herstellungsverfahren bereitzustellen. Das erfindungsgemäße Material enthält eine apatitische, amphibolische und/oder glimmerartige Kristallphase als Hauptkristallphasen und weist eine chemische Zusammensetzung (in Ma.-%) auf von 5 bis 45 CaO, 4 bis 34 P_2O_5 , 4 bis 24 MgO, 0,5 bis 12 F^- , 5 bis 22 Me^{II}_2O und 16 bis 68 $Me^{IV}O_2$, wobei Me^I Kalium oder Natrium bedeutet, und den Gehalt von K_2O zwischen 5 und 17 liegt und der Gehalt von Na_2O zwischen 0 und 10 liegt, und wobei Me^{IV} Silicium oder Zirkonium bedeutet, und der Gehalt von SiO_2 zwischen 16 und 60 und der von ZrO_2 zwischen 0 und 8 liegt. Das Herstellungsverfahren ist der Beschreibung zu entnehmen.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Zur PS Nr. 246.288.....

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Erfindungsanspruch:

1. Glaskristallines bioaktives Material vom $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ -Typ, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Material neben einer apatitischen Kristallphase eine amphibolische und/oder glimmerartige Kristallphase enthält, wobei diese Phasen die Hauptkristallphasen darstellen und gegebenenfalls weitere Kristallphasen als Nebenkristallphasen auftreten können, und das Material folgende chemische Zusammensetzung aufweist (in Ma.-%):

5 bis 45 CaO
 4 bis 34 P_2O_5
 4 bis 24 MgO
 0,5 bis 12 F^-
 5 bis 22 Me_2O
 16 bis 68 $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$,

wobei Me^{I} Kalium oder Natrium bedeutet, und der Gehalt von K_2O zwischen 5 und 17 liegt und der Gehalt von Na_2O zwischen 0 und 10 liegt und wobei Me^{IV} Silicium oder Zirkonium bedeutet, und der Gehalt von SiO_2 zwischen 16 und 60 und der Gehalt von ZrO_2 zwischen 0 und 8 liegt.

2. Material nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die apatitische und glimmerartige Phase als Hauptkristallphasen auftreten.
3. Material nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die apatitische und amphibolische Phase als Hauptkristallphasen auftreten.
4. Material nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß apatitische, amphibolische und glimmerartige Phase als Hauptkristallphasen auftreten.
5. Material nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration von CaO im Bereich von 10 bis 30, insbesondere 10 bis 25 Ma.-% liegt.
6. Material nach einem der Punkte 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration von P_2O_5 im Bereich von 4 bis 30, insbesondere 4 bis 20 Ma.-% liegt.
7. Material nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration von MgO im Bereich von 8 bis 22, insbesondere 12 bis 20 Ma.-% liegt.
8. Material nach einem der Punkte 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration von F^- im Bereich von 0,5 bis 8, insbesondere 0,5 bis 5 Ma.-% liegt.
9. Material nach einem der Punkte 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration von K_2O im Bereich von 7 bis 15, insbesondere 7 bis 12 Ma.-% liegt.
10. Material nach einem der Punkte 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration von Na_2O im Bereich von 0,1 bis 8, insbesondere 1 bis 5 liegt.
11. Material nach einem der Punkte 1 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration von SiO_2 im Bereich von 16 bis 50, insbesondere 20 bis 47 Ma.-% liegt.
12. Material nach einem der Punkte 1 bis 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration von ZrO_2 im Bereich von 0,1 bis 5, insbesondere 0,5 bis 5 Ma.-% liegt.
13. Verfahren zur Herstellung eines glaskristallinen bioaktiven Materials durch Erschmelzen eines Gemenges bei 1300°C bis 1580°C, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Gemenge aus (in Ma.-% und auf Oxidbasis berechnet)

5 bis 45 CaO
 4 bis 34 P_2O_5
 4 bis 24 MgO
 0,5 bis 12 F^-
 5 bis 22 Me_2O
 16 bis 68 $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$

bereitet wird, wobei Me^{I} Kalium oder Natrium bedeutet, und der K_2O -Gehalt zwischen 5 und 17 und der Na_2O -Gehalt zwischen 0 und 10 liegt, und wobei Me^{IV} Silicium oder Zirkonium bedeutet, und der SiO_2 -Gehalt zwischen 16 und 60 und der ZrO_2 -Gehalt zwischen 0 und 8 liegt, das geschmolzene Gemisch in beliebiger Weise geformt und unter Spontankristallisation abgekühlt oder nach einem Ausformen der Glasformkörper auf eine Temperatur unter dem Erweichungspunkt abgekühlt und anschließend getempert wird.

14. Verfahren nach Punkt 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Temperung bei einer Temperatur bis maximal 1000°C durchführt.
15. Verfahren nach Punkt 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Temperung bei einer Temperatur bis maximal 1200°C durchführt.
16. Verfahren nach Punkt 14 oder 15, **gekennzeichnet dadurch**, daß beim Tempern Haltestufen zwischengeschoben werden.
17. Verfahren nach einem der Punkte 13 bis 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Zeitdauer eventueller Haltestufen mindestens 5 Minuten, maximal 24 Stunden beträgt.
18. Verfahren nach Punkt 14, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Temperatur nach Erreichen der Höchsttemperatur bis zu 24 Stunden hält.
19. Verfahren nach Punkt 15, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperzeit nach Erreichen der Höchsttemperatur bis zu 5 Stunden beträgt.
20. Verwendung des glaskristallinen bioaktiven Materials nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es für den alloplastischen Knochenersatz eingesetzt wird.
21. Verwendung nach Punkt 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als Komposit- oder Verbundmaterial eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft bioaktive Glaskeramiken, die nach dem Umformungsprozeß, nach in der Glasbranche herkömmlicher Umformgebung oder nach maschineller Bearbeitung direkt und/oder als Komposit- bzw. Verbundmaterial für prothetische Zwecke angewendet werden können.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Es gilt allgemein als gesichert, daß die Synthetisierung der Mineralphase des Knochens durch glasige bzw. glaskristalline Materialien erfolgen kann, sofern genügend hohe Anteile an Calciumorthosphosphat-Strukturelementen in dem Material vorhanden sind, die letztlich die notwendige Voraussetzung für eine direkte Verbindung zwischen dem Knochen und dem Knochensubstitut schaffen.

Zur Erzielung höherer mechanischer Festigkeiten von aus solchen Materialien geformten Implantatkörpern wurde vorwiegend auf glaskristalline Materialien zurückgegriffen und unter diesem Aspekt der klinischen Anwendung traten die bioaktiven Gläser in den Hintergrund.

Während Glaskeramiken, die lediglich Hydroxylapatit als ausschließliche Hauptkristallphase aufweisen (DE-AS 2.326.100; DE-AS 2.349.859; DE-OS 2.606.540), eine gegenüber den Gläsern zwar verbesserte Festigkeit besitzen, werden höhere Festigkeiten in der Regel durch die kombinierte Ausscheidung mit weiteren (nicht bioaktiven) Kristallphasen erzielt.

Eine Reihe von Patentschriften beschreibt die Erzeugung von Glaskeramiken bzw. daraus hergestellten Formkörpern, die neben apatitischen Phasen auch wollastonitische als Hauptkristallphasenbestandteil enthalten (JP-PS 57/191.252; DD-PS CO3 C/ 255974/3; DE-OS 3305572).

Diese Materialien besitzen den Nachteil, daß infolge der Ausbildung von breiten Reaktionszonen zwischen Implantatwerkstoff und dem Knochen ihre Anwendungsbreite eingeschränkt ist und sie sich z. B. zur dünnen Beschichtung durch Flammenspritzen etc. nur bedingt eignen.

Auch treten hier komplizierte Wechselwirkungen bei der Gefügebildung zwischen der apatitischen, der wollastonitischen und der Restglasphase auf, so daß zur Erhaltung optimaler Glaskeramiken für den Knochenersatz relativ enge Toleranzen bei der Herstellung sowohl im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung als auch auf den Keramisierungsprozeß einzuhalten sind.

Es wurde weiterhin vorgeschlagen, durch bestimmte Zusätze die Reaktionsschicht zu stabilisieren und durch eine weitere Kristallphase die mechanische Festigkeit zu erhöhen. Dabei sind jedoch im Material auch bestimmte Anteile an Al_2O_3 enthalten, von denen in jüngster Zeit berichtet wurde, daß daraus resultierende Nebenwirkungen (z. B. Osteomalazie usw.) unter dem Aspekt des Langzeiteinsatzes der bioaktiven Materialien nicht auszuschließen sind (Gross, Strunz: J. Biomedical Materials Research, Bd. 19/1985/264).

Der Nachteil eines erheblich hohen Al_2O_3 -Anteils trifft auch auf die maschinell bearbeitbare bioaktive Glaskeramik der DE-OS 3.306.648 zu, die Apatit und insbesondere Phlogopit als Hauptkristallphase enthält. Von anderen Al_2O_3 -freien Glaskeramiken (z. B. DE-OS 2.2208.236; US-PS 3.839.056; DE-OS 2.432.662) ist nichts über bioaktive Eigenschaften bekannt, vielmehr stehen dort werkstofftechnische Eigenschaften im Vordergrund.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die nachteiligen Eigenschaften von Al_2O_3 bei bioaktiven Glaskeramiken auszuschalten, unter Beibehaltung bisher erreichter günstiger Eigenschaften.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues glaskristallines bioaktives Material vom $CaO-P_2O_5-SiO_2$ -Typ zu entwickeln, das infolge der Kombination der chemischen Bestandteile und der auftretenden Kristallphasen die erwünschten Eigenschaften aufweist, sowie dazu ein entsprechendes Herstellungsverfahren bereitzustellen.

Erfindungsgemäß weist das glaskristalline bioaktive Material neben einer apatitischen Kristallphase eine amphibolische und/oder glimmerartige Kristallphase auf, wobei diese Phasen die Hauptkristallphasen darstellen, und das Material enthält (in Ma.-% und auf Oxidbasis berechnet)

5 bis 45 CaO
4 bis 34 P_2O_5
4 bis 24 MgO
0,5 bis 12 F^-
5 bis 22 Me_2O
16 bis 68 $Me^{IV}O_2$.

Me^I bedeutet darin Kalium oder Natrium, wobei der K_2O -Gehalt zwischen 5 und 17 liegt und der Na_2O -Gehalt zwischen 0 und 10 Ma.-%.

Me^{IV} bedeutet Silicium oder Zirkonium, wobei der SiO_2 -Gehalt zwischen 16 und 60 und der ZrO_2 -Gehalt zwischen 0 und 8 Ma.-% liegt.

Vorzugsweise können als Hauptkristallphasen die apatitische und amphibolische, die apatitische und glimmerartige oder die apatitische und amphibolische und glimmerartige Phase auftreten. Hierdurch und in Kombination mit den entsprechenden chemischen Bestandteilen sind die werkstofftechnischen und Bioeigenschaften des Materials, d. h. hydrolytische Beständigkeit,

Korrosionsschicht an der Oberfläche des Implantates wie körpereigenes Hartgewebe behandelt wird und bei dem aus der Reaktionszone keine Stoffe hervortreten können, die zu mindermineralisiertem Knochen führen oder anderweitige nachteilige Reaktionen induzieren.

Die bevorzugten Bereiche für die chemischen Bestandteile des erfindungsgemäßen glaskristallinen bioaktiven Materials liegen für

CaO zwischen 10 und 30, insbesondere 10 und 25,
 P_2O_5 zwischen 4 und 30, insbesondere 4 und 20,
MgO zwischen 8 und 22, insbesondere 12 und 20,
 F^- zwischen 0,5 und 8, insbesondere 0,5 und 5,
 K_2O zwischen 7 und 15, insbesondere 7 und 12,
 Na_2O zwischen 0,1 und 8, insbesondere 1 und 5,
 SiO_2 zwischen 16 und 50, insbesondere 20 und 47,
 ZrO_2 zwischen 0,1 und 5, insbesondere 0,5 und 5.
die Angaben erfolgen in Ma.-%.

Wie bereits ausgeführt, enthält das glaskristalline bioaktive Material bestimmte Hauptkristallphasen. Das schließt nicht aus, daß weitere Nebenkristallphasen enthalten sind, die jedoch auf die erwünschten Wirkungen keinen oder nur unwesentlichen Einfluß ausüben.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Herstellungsverfahren des glaskristallinen bioaktiven Materials durch Aufbereiten eines erfindungsgemäßen Gemenges, bestehend aus (in Ma.-% auf Oxidbasis berechnet)

5 bis 45 CaO
4 bis 34 P_2O_5
4 bis 24 MgO
0,5 bis 12 F^-
5 bis 22 Me_2O
16 bis 68 $Me^{IV}O_2$,

worin Me^I Kalium oder Natrium bedeutet und der K_2O -Gehalt zwischen 5 und 17 und der Na_2O -Gehalt zwischen 0 und 10 liegt, und worin Me^{IV} Silicium oder Zirkonium bedeutet, und der SiO_2 -Gehalt zwischen 16 und 60 und der ZrO_2 -Gehalt zwischen 0 und 8 liegt (alle Angaben sind in Ma.-%),

Schmelzen des Gemenges bei 1300 bis 1580°C, Formen des geschmolzenen Gemisches und Abkühlen unter Spontankristallisation oder Abkühlen des ausgeformten Glasformkörpers auf eine Temperatur unter dem Erweichungspunkt und anschließendes Tempern.

Das Tempern kann erfindungsgemäß bei einer Temperatur bis maximal 1000°C erfolgen, wobei gegebenenfalls auch Temperatur-Haltestufen zwischengeschaltet sein können.

Die Zeitdauer etwaiger Haltestufen sollte mindestens 5 Minuten betragen, jedoch erfahrungsgemäß unter 24 Stunden. Nach Erreichen der Endtemperatur im Falle von 1000°C kann diese Temperatur ebenfalls bis 24 Stunden gehalten werden. Danach tritt keine merkliche Änderung des Gefügebau mehr ein.

Das Tempern kann aber auch erfindungsgemäß bei einer Temperatur bis maximal 1200°C erfolgen. Auch hier können Haltestufen von 5 Minuten bis 24 Stunden eingeschaltet werden. Nach Erreichen der Endtemperatur von maximal 1200°C kann diese Temperatur sinnvollerweise bis 5 Stunden gehalten werden, da längeres Halten bei dieser Temperatur keine die Eigenschaften des Materials wesentlich beeinflussende Wirkung erzielt.

Durch die erfindungsgemäße Wahl der Temperbedingungen ist u. a. der Anteil von wenigstens zwei Kristallphasen im erwünschten Maße variierbar.

Unter dem hier verwendeten Begriff „Bioaktivität“ wird die Fähigkeit des Implantatmaterials verstanden, mit dem Knochen einen direkten, bindegewebsfreien Verbund einzugehen.

Die Verwendung des glaskristallinen bioaktiven Materials kann in erster Linie als Knochenersatz erfolgen, wobei es auch als Komposit- oder Verbundmaterial z. B. mit organischen Materialien wie beispielsweise dafür geeigneten Polyurethanen eingesetzt werden kann. Besonders vorteilhaft ist es, daß das erfindungsgemäße Material zum großen Teil mit normalen Werkzeugstählen maschinell bearbeitbar ist und daß die Möglichkeit der Abgabe von Aluminiumionen in das Körpergewebe völlig entfällt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei sie jedoch nicht allein auf diese Beispiele beschränkt ist.

Es wird ein Gemenge entsprechend der in Tab. 1 angegebenen chemischen Zusammensetzung von glaskristallinen Endprodukten hergestellt. Dabei finden folgende Komponenten eine Verwendung:

Tricalciumphosphat, p. a.; 2 h bei 1300°C vorgeglüht
Siliciumdioxid (Weferlinger Quarzsand, gemahlen, opt. Qualität)
Natriumcarbonat, p. a.
Kaliumcarbonat, p. a.
Magnesiumoxid, p. a.; 2 h bei 1300°C gegläht
Magnesiumfluorid, rein
Calciumfluorid, rein
Zirkoniumoxid, rein.

Die in Tab. 1 enthaltenen Gehalte an Natrium- und Kaliumoxid werden mit Hilfe bekannter Umrechnungstabellen auf die entsprechenden Anteile in Carbonaten umgerechnet und als solche eingesetzt. Nach genügender Homogenisierung des Gemenges, z. B. mittels Kugelmühle, werden die Gemenge im Pt-Tiegel je nach Zusammensetzung bei einer Temperatur zwischen 1350°C und 1550°C 3 bis 10 Stunden lang geschmolzen und anschließend zu Formkörpern verarbeitet oder in Wasser gefrittet. Das Gießen der Schmelze erfolgt in Stahlformen. Die Gußkörper werden in einem Kühllofen (600°C) auf Raumtemperatur abgekühlt. Daran schließt sich die Keramisierung an, die nach unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Programmen erfolgt, wobei ein Teil der Ergebnisse für die Ausführungsbeispielzusammensetzungen nach Tab. 1 und Tab. 2 dargestellt sind und zum Teil im folgenden einzeln erläutert werden.

Es ist ersichtlich, daß die Ausscheidung von apatitischen, amphibolischen und/oder glimmerartigen Kristallphasen und die damit verbundenen werkstofftechnischen und Bioeigenschaften der Materialien sowohl über die Zusammensetzung als auch über die Temperaturbehandlung steuerbar sind. In nahezu allen Proben treten neben den bekannten Hauptkristallphasen bekannte Nebenkristallphasen bzw. Fremdinterferenzen auf. Eine nennenswerte Beeinflussung der werkstofftechnischen und Bioeigenschaften der Materialien durch Nebenkristallphasen, z. B. durch Forsterit, ist nicht zu beobachten.

Für die tierexperimentellen Untersuchungen wurden Probekörper verschiedener Abmessungen gefertigt. Teilweise wurde das kristalline Material mit normalen Werkzeugstählen maschinell bearbeitet. Für eine gesteuerte Kristallphasenausscheidung wurden folgende Temperprogramme benutzt:

T1: Aufheizen auf eine Endtemperatur von 1000°C und Einschalten von Haltestufen unterhalb der Endtemperatur.

F2: Aufheizen auf eine Endtemperatur von 1100°C und Haltestufe bei 1100°C.

T3: Aufheizen auf eine Endtemperatur von 1200°C und Haltestufe bei 1200°C.

Tabelle 1: Zusammensetzungen von Proben der Ausführungsbeispiele

Ausführungs- beispiele	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	K ₂ O	Gehalt in Ma.-%		CaF ₂	Na ₂ O	ZrO ₂
					MgO	MgF ₂			
1	9,75	8,25	37,02	13,96	11,95	18,47	—	0,60	0,0
1 a	9,75	8,25	37,02	13,96	11,95	14,47	4,0	0,60	0,0
2	14,63	12,37	32,66	12,22	10,46	16,16	—	0,90	0,60
2 a	14,63	12,37	46,54	7,85	6,72	10,39	—	0,90	0,60
2 b	14,63	12,37	32,66	12,22	10,46	15,00	1,16	0,90	0,60
3	17,07	14,43	37,63	9,16	7,84	12,12	—	1,05	0,70
4	19,51	16,49	28,72	10,47	8,96	13,85	—	1,20	0,80
4 a	19,51	16,49	28,72	6,00	8,96	13,85	—	1,20	5,27
5	24,40	20,60	24,77	8,72	7,47	11,54	—	1,50	1,00
6	29,26	24,74	20,81	6,98	5,97	9,24	—	1,80	1,20

Tabelle 2: Eigenschaften von Proben der Ausführungsbeispiele

Ausf.- bsp.	Bioeigenschaften		hydrolyt. Beständigkeit ³⁾		Temperprogramm
	Biokompati- bilität ¹⁾	Bioaktivi- tät ²⁾	WBK (ml. 0,01 n HCl)	Vitrokeram (T 1)	
1	+++	+++	3 (0,666)	5 (12,46)	T 2 T 3
1 a	+++	+++	3 (0,656)	5 (12,27)	T 2
2	+++	+++	3 (0,616)	5 (10,51)	T 2
2 a	+++	+++	3 (0,320)	3 (0,55)	T 1 T 2
2 b	+++	+++	3 (0,330)	3 (0,54)	T 1
3	+++	+++	3 (0,588)	5 (9,81)	T 1 T 2
4	+++	+++	3 (0,516)	5 (8,81)	T 2
4 a	+++	+++	3 (0,316)	3 (0,45)	T 2
5	+++	+++	n. b.	n. b.	T 3
6	+++	+++	n. b.	n. b.	T 3

1) Zelltoxikologische Untersuchungen u. Überprüfung in vitro

2) Knochenkontakt nach 3 Mon. Liegezeit 70 %

3) nach TGL 14809

Ausf.- bsp.	apatitische Phase	Kristallisationsprodukte glimmerähnliche Phase z. B. $\text{KMg}_{3,25}\text{Si}_{3,625}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	amphibol. Phase z. B. $\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})$	Orthosilicat z. B. $2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
1	++	+	++	(+)
	++	+++	(+)	
1 a	++	+	++	(+)
2	++	++	-	(+)
2 a	++	+	-	(+)
	++	+++	-	-
2 b	++	+	+	+
3	+++	+	+	-
	+++	++	-	-
4	+++	+	+	(+)
4 a	+++	+	+	(+)
5	++++	(+)	(+)	-
6	++++	(+)	(+)	-

Ausführungsbeispiel 1:

Ausführungsbeispiel 1 zeichnet sich durch einen relativ geringen Gemeengeanteil an Tricalciumphosphat und einen relativ hohen Gehalt an Siliciumdioxid aus. Das geschmolzene Gemenge gibt ein klares Glas mit guter Wasserbeständigkeit (siehe Tabelle 2). Wird das Glas einer Wärmebehandlung nach T2 unterworfen, enthält das resultierende kristalline Produkt apatitische Kristallphasen neben einem geringen Anteil einer glimmerähnlichen Phase, die nicht texturierbar ist, sowie eine amphibolische Kristallphase. Bei einer Wärmebehandlung nach T3 nimmt der Anteil der glimmerartigen Phase stark zu und wird texturierbar. Der Anteil der amphibolischen Phase nimmt dagegen stark ab. Bei einer Implantation der nach T2 kristallisierten Proben konnte nach dreimonatiger Liegedauer ein sehr hoher Knochenkontaktgrad ohne nennenswerte bindegewebige Abkapselungen gefunden werden.

Ausführungsbeispiel 2:

Mit zunehmendem Gehalt an Tricalciumphosphat nimmt die Glasigkeit der Schmelze ab. Die chemische Beständigkeit, sowie das Kristallisationsverhalten und die Bioeigenschaften entsprechen denen des Ausführungsbeispiels 1. Eine nach T2 getemperte Glasprobe enthält apatitische und glimmerähnliche Phasen, wobei letztere wie in Ausführungsbeispiel 1 nicht texturierbar ist.

Durch eine Erhöhung des SiO_2 -Gehaltes entsprechend Ausführungsbeispiel 2 b ist es möglich, die Wasserbeständigkeit des kristallinen Produktes von HK5 auf HK3 zu verbessern. Nach einer Wärmebehandlung nach T1 findet man neben der apatitischen Hauptkristallphase nur sehr geringe Mengen einer glimmerähnlichen Phase sowie geringe Mengen einer amphibolischen Phase.

Bei einer Temperaturbehandlung nach T2 tritt Apatit auf, neben einer ebenfalls erheblichen Menge einer texturierbaren glimmerähnlichen Phase, deren Interferenzen sich den Literaturwerten von $\text{KMg}_{3,25}\text{Si}_{3,625}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ nähern. Implantierte Proben zeigen nach dreimonatiger Liegezeit sehr guten Knochenkontakt.

Ausführungsbeispiel 3:

Ausführungsbeispiel 3 verhält sich hinsichtlich des Schmelz- u. Kristallisationsverhaltens, sowie hinsichtlich seiner Bioeigenschaften ähnlich wie Ausführungsbeispiel 2. In Proben, die nach T1 wärmebehandelt werden, kann eine apatitische sowie eine amphibolische und glimmerähnliche Phase nachgewiesen werden. Bei einer Temperaturbehandlung nach T2 verschwindet der Anteil der amphibolischen Phase zu Gunsten der glimmerähnlichen.

Ausführungsbeispiel 4:

Die Fähigkeit zur Glasbildung nimmt mit zunehmendem Anteil an Tricalciumphosphat weiterhin ab und man erhält in diesem Zusammensetzungsbereich ein bereits stark getrübt Glas. Es kann eine leichte Verbesserung der Wasserbeständigkeit sowohl der glasigen als auch der entsprechenden kristallinen Produkte beobachtet werden. Als Kristallphase wurden Apatit (ca. 60%) sowie geringe Mengen der glimmerähnlichen Phase sowie Richterit und Forsterit gefunden. Zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit dieser Variante, die sich durch ein extrem gutes bioaktives Verhalten in Folge des hohen Anteils an Apatit auszeichnet, wird ein weiteres Ausführungsbeispiel 4 a mit einem erhöhten ZrO_2 -Anteil untersucht. Hierbei wird eine beträchtliche Verbesserung der Wasserbeständigkeit insbesondere des kristallisierten Produktes erzielt, wobei eine grundsätzliche Veränderung hinsichtlich der ausgeschiedenen Kristallphasen nicht zu beobachten ist.