



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 737 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 61 F 2/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 61 F / 338 640 1	(22)	13.03.90	(44)	12.03.92
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Technische Universität Chemnitz, PSF 964, O - 9010 Chemnitz, DE
(72) Berger, Georg, Dr. sc. nat. Dipl.-Ing.; Hein, Werner, Prof. Dr. sc. med.; Hutschenreuther, Peter, Dipl.-Phys.; Krysmann, Waldemar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kurze, Peter, Doz. Prof. Dr. sc. nat.; Morgenstern, Rainer, Dr. med.; Neumann, Gert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rabending, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Roth, Wolfgang, Dr. sc. med., DE
(73) Technische Universität Chemnitz, O - 9010 Chemnitz; Karl-Marx-Universität Leipzig, O - 7010 Leipzig; Bezirkskrankenhaus, O - 9091 Chemnitz; Akademie der Wissenschaften, O - 1199 Berlin; Keramische Werke Hermsdorf, O - 6530 Hermsdorf, DE

(54) Einteilige zementfrei implantierbare Gelenkpfanne

(55) zementfrei implantierbare Gelenkpfanne; Endoprothese; Reinsttitanium; Titaniumoxidhaut; Titanium-Kompositwerkstoff-Verbund; Polymermatrix; glasigkristallines anorganisches Biomaterial; Polyurethan; Epoxidharz

(57) Die Erfindung betrifft einteilige zementfrei implantierbare Gelenkpfannen bestehend aus einem Grundkörper aus Titanium oder einer Titaniumlegierung, welcher allseitig mit einer Titaniumoxidhaut bedeckt ist. Die Lauffläche für das konvexe Gegenstück wird gebildet von einem Kompositwerkstoff bestehend aus einer Polymermatrix mit eingelagerten glasigkristallinen anorganischen Biomaterialien, der im Kontakt mit dem titaniumoxidbedeckten Grundkörper durch Polyaddition entsteht. Die Erfindung kann in der Humanmedizin Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Einteilige, zementfrei implantierbare Gelenkpfanne, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie aus einem unlösbaren, dichten biokompatiblen Titanium-Kompositwerkstoff-Verbund besteht, wobei der Gelenkpfannengrundkörper (1) aus reinem Titanium oder einer biokompatiblen Titaniumlegierung allseitig mit einer festhaftenden 3 µm bis 10 µm starken Titaniumoxidhaut (5) bedeckt ist, die Calcium und Phosphat enthält und deren gelenkseitige Oberfläche stoffschlüssig mit dem Kompositwerkstoff (2), bestehend aus vernetzten Polymeren, die die Polymermatrix (3) bildet und eingelagerten glasigkristallinen anorganischen Biomaterialien (4) verbunden ist.
2. Einteilige, zementfrei implantierbare Gelenkpfanne nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die den Titaniumgrundkörper (1) allseitig umschließende Titaniumoxidhaut (5) teilkristallin ist, mindestens je 20% Rutil und/oder Anatas sowie röntgenamorphe Bestandteile enthält, mindestens 10^4 Poren größer 1 µm pro Quadratmillimeter mit einer Porentiefe von $\frac{2}{3}$ der Titaniumoxidschichtdicke aufweist und daß als Polymermatrix Polyurethane oder Epoxide Verwendung finden.
3. Einteilige, zementfrei implantierbare Gelenkpfanne nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Kompositwerkstoff (2) als Lauffläche für das konvexe Gegenstück ausgebildet ist, 20 bis 70% glasigkristalline anorganische Biomaterialien (4) enthält und deren Polymermatrix durch Polyaddition im Kontakt mit der Titaniumoxidhaut (5) des Titaniumgrundkörpers (1) entsteht.
4. Einteilige, zementfrei implantierbare Gelenkpfanne nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die glasigkristallinen anorganischen Biomaterialien (4) eine hydrolyse stabile Glaskeramik und/oder Keramik und/oder Sinterglaskeramik ist, deren chemische Zusammensetzung jeweils dem Grundsystem $P_2O_5-CaO-SiO_2$ mit Zusätzen entspricht.
5. Einteilige, zementfrei implantierbare Gelenkpfanne nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Polymermatrix (3) vernetzte Polyurethane oder Epoxidharze eingesetzt werden, deren Gehalt an funktionellen Gruppen mindestens 10% beträgt und deren Glasatemperatur oberhalb der Körpertemperatur liegt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine einteilige zementfrei implantierbare Gelenkpfanne hoher Biokompatibilität, die im Knochen form- und kraftschlüssig verankert wird und als Endoprothese in der Humanmedizin Verwendung findet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Als zementfrei verankerbare Gelenkpfannen kommen bisher vor allem mehrteilige Systeme zum Einsatz. Meist besteht ein solches System aus einer biokompatiblen metallischen Schale, welche form- und kraftschlüssig im Knochenbett verankert wird und einem Polymerinlay vorzugsweise aus hochmolekularem Polyethylen als den konkaven Gleitpartner im Gelenk, der wiederum nur form- und kraftschlüssig mit der metallischen Schale verbunden ist. Im Falle der Hüftgelenkendoprothesenschalen gibt es viele technische Lösungen, um die Lockerung sowohl der Metallschale im Knochenbett als auch des Inlays in der Schale infolge großer Scherkräfte zu begegnen. So werden z. B. in der PS WO 85/02535 zur Verankerung der Schale im Knochenbett ein perforiertes einseitig geöffnetes zylindrisches Verankerungsteil sowie zur Verankerung des Polymerinlays ineinander einrastbare Rastmittel (Rastelemente) vorgeschlagen. In der OS DE OS 3630276 wird eine zementfrei implantierbare Gelenkpfanne beschrieben, die die in der Praxis auftretenden Pfannenlockerungen durch eine Selbstspanneinrichtung beheben soll und bei der die formschlüssig eingebaute Innenpfanne durch Vortrieb in die Außenpfanne letztere aufweitet und an das Knochenlager preßt.

Bei den Tibiaplateaus von Kniegelenkschlietenprothesen wird die Polymerlauffläche ebenfalls nur form- und kraftschlüssig auf der meist gegossenen aus einer Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierung bestehenden Metallunterlage befestigt (Schlietenprothese der Firma Link).

Die Nachteile all dieser Lösungen sind vor allem darin begründet, daß zwischen dem Polymerteil und dem Metallteil Spalten vorhanden sind, die als potentielle Brutstätte für Infektionen anzusehen sind und zwar unabhängig davon, ob das System bereits vor der Operation komplettiert ist, oder während der Operation zusammengesetzt wird. Außerdem können fertigungsbedingte Paßungenauigkeiten zu einem lockeren Sitz des Inlays im Metallgehäuse oder auf der Metallunterlage führen, was zu einer röntgenologisch schlecht kontrollierbaren Relativbewegung Inlay-Metallmantel mit Abrieb und Luxationsneigung des Inlays und der Metallschale führen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einteilige zementfrei implantierbare Gelenkpfannen zu entwickeln, die eine lange Liegedauer garantieren, die Reprationsrate herabsetzen und auf relativ unkomplizierte Weise hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einteilige zementfrei implantierbare Gelenkpfannen mit hoher Biokompatibilität und mechanischer Stabilität sowie Verschleißfestigkeit der Gleitflächen zu entwickeln, die eine Relativbewegung von Teilen der Pfannen untereinander ausschließt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein spanend oder spanlos hergestellter Grundkörper aus Reinstitanium oder einer biokompatiblen Titaniumlegierung allseitig eine mittels anodischer Funkentladung hergestellte Oxidhaut aus teilkristallinem Titaniumoxid trägt, welche als Kontaktfläche sowohl knochenseitig als auch zu einem die Lauffläche bildenden Kompositwerkstoff, bestehend aus einer Polymermatrix mit eingelagerten glasigkristallinen anorganischen Biomaterialien, dient und dadurch ein unlösbarer, dichter biokompatibler Titanium-Komposit-Verbund aufgebaut ist.

Die Oxidhaut hat eine Dicke von 3 µm bis zu 10 µm, besteht aus mindestens 20% Rutil und/oder Anatas, sowie mindestens 20% röntgenamorpher Bestandteile.

Ein weiteres Merkmal dieser Titaniumoxidhaut ist, das mittels der anodischen Oxidation unter Funkenentladung (ANOF-Verfahren) erzeugte typische Oberflächenprofil mit mindestens 10^4 Poren pro Quadratmillimeter, die einen Durchmesser größer 1 µm und eine maximale Porentiefe von $\frac{2}{3}$ der Titaniumoxidhautdicke aufweisen.

Sowohl für die Ausbildung eines möglichst festen knochenseitigen Verbundes des Implantates als auch für den Verbund mit dem Kompositwerkstoff erweist es sich als vorteilhaft, daß die Titaniumoxidhaut Calcium- und Phosphationen enthält.

Diese Ionen stammen aus dem ANOF-Elektrolyten und werden während der Bildung der Titaniumoxidhaut bis zu 20% in die Oxidhaut mit eingebaut.

Erfindungsgemäß ist die Kontaktfläche des titaniumoxidbeschichteten Titaniumgrundkörpers zu dem Kompositwerkstoff ausgebildet, in dem eine Polyaddition im Kontakt mit der ANOF-Titaniumoxidhaut und in Gegenwart von 20 bis 70% eines glasigkristallinen anorganischen Biomaterials, bezogen auf die Polymerkomponente, mit einer Körnung von 50 bis 500 µm, vorzugsweise 63 bis 200 µm stattfindet.

Das glasigkristalline anorganische Biomaterial gehört in seiner chemischen Zusammensetzung zum Grundsystem $P_2O_5-CaO-SiO_2$. Es versteht sich von selbst, daß natürlich noch weitere Zusätze enthalten sein können insbesondere Stoffe, die die Hydrolysestabilität des Biomaterials verbessern wie Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 etc. Untersuchungen haben ergeben, daß es sich als vorteilhaft erweist, wenn das Biomaterial nicht rein glasig, sondern in glasigkristalliner Form vorliegt. Als kristalline Hauptphasen werden in diesem Fall Apatit und/oder Wollastonit mit Vorteil eingesetzt. Mehr oder weniger bedingt durch die, die Hydrolysestabilität heraufsetzenden Substanzen, treten Nebenkristallphasen auf, die bis zu einem Mengengehalt von 25% toleriert werden können.

Untersuchungen zeigten, daß es gleichgültig ist, auf welchem Verfahrensweg das glasigkristalline Biomaterial hergestellt wurde, d. h. im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es möglich eine Glaskeramik und/oder eine Keramik und/oder eine Sinterglaskeramik mit oben genannten Merkmalen einzusetzen.

Als Polymermatrixmaterial werden vorzugsweise Polyurethane oder Epoxidharze eingesetzt. Der Gehalt an funktionellen Gruppen, die eine feste Bindung zwischen dem Polymermaterial und dem teilkristallinen Titaniumoxid auf dem Titaniumgrundkörper einerseits sowie der eingelagerten ebenfalls teilkristallinen Bioglasskeramik andererseits bewirken, muß mindestens 10% betragen.

Als solche Gruppen fungieren in Polyurethanen die zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Urethangruppen, während in Epoxidharzen die bei Verwendung von Polyaminen als Härter gebildeten Hydroxylgruppen, bzw. bei Verwendung von Anhydriden die gebildeten Estergruppen, derartige Wechselwirkungen ausüben.

Es liegt im Wesen der Erfindung, daß die elastische Polymermatrix vernetzt ist und eine Glasstemperatur oberhalb der Körpertemperatur aufweist. Hierzu ist erforderlich, bei Verwendung von Polyurethan-Gießharzen die Polyolfunktionalität zwischen 2,1 und 4,0, vorzugsweise zwischen 3,3 und 3,6 einzustellen. Aus gleichem Grund ist es notwendig, daß das Hydroxyläquivalentgewicht des Polyols zwischen 100 und 300 g Komponente pro Mol OH vorzugsweise auf 150 g/Mol bis 220 g/Mol eingestellt wird.

Als Diisocyanate sind aromatische und cycloaliphatische Diisocyanate als vernetzende Komponenten bevorzugt einzusetzen. Bei Epoxidharzen wird die Glasstemperatur durch Verwendung von Diglycidethern der aromatischen Diphenole oder auch durch Verwendung von Isocyanuratriglycidether sowie durch Einsatz von Phalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und ähnlichen üblichen Epoxidharzhärtern erreicht.

Es wurde gefunden, daß durch die Kombination der mit einer teilkristallinen titaniumoxidbedeckten Titaniumoberfläche und dem durch Polyaddition reagierenden Gießharz, bei Anwesenheit von ebenfalls teilkristalliner Biokeramik, ein fester stoffschlüssiger Verbund entsteht. Dabei fungiert die Titaniumoxidhaut nicht nur als haftvermittelnde Zwischenschicht und die anorganische Biokeramik in der Polymermatrix nicht nur als Füllmaterial, sondern es kommt nachweislich zur Ausbildung von Bindungen sowohl zwischen den anorganischen und den organischen Phasen einerseits aber auch zwischen den morphologisch und chemisch ähnlichen anorganischen Phasen der Titaniumoxidhaut und der glasigkristallinen Biokeramik untereinander.

Der Gesamtverbund wird besonders fest, wenn die Biokeramikkonzentration in der Nähe der kritischen Pigmentvolumenkonzentration liegt. Dies garantiert, daß die Wechselwirkungen zwischen den sich berührenden Keramikteilen einem Herauslösen aus dem Verbund entgegenwirken. Außerdem gibt es gleichzeitig viele Berührungspunkte und damit Wechselwirkungen zwischen den glasigkristallinen Biokeramikteilen und der titaniumoxidbedeckten Titaniumoberfläche.

Es bilden sich erfindungsgemäß auf diese Weise eine dichte Folge von stabilen Verbindungen vom Titanium über das amorphkristalline Titaniumoxid bis zu dem letzten Biomaterialkorn in der Polymermatrix an der konkaven Lauffläche für das konvexe Gegenstück des Gelenkes aus, die eine gute Verbundstabilität garantieren.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß durch die Einbettung des glasigkristallinen Biomaterials in der Polymermatrix bzw. das teilweise Eindringen von Polymermaterial in die poröse Titanoxidhaut des Titaniumgrundkörpers sowie die Ausbildung von chemischen Bindungen, die Wirkungen von Spannungsspitzen bei dynamischen Belastungen minimiert werden.

Somit wird die Dauerverbundfestigkeit der Gelenkpfannen durch die Kombination titanoxidbeschichtetes Titanium-Polyaddukt mit eingelagerten glasigkristallinen anorganischen Biomaterialien bestimmt.

Für ein problemloses Einheilen der Gelenkpfannen in das Knochenbett sorgt schließlich die Calcium- und Phosphatdotierung der Titanoxidhaut auf der Außenfläche der Gelenkpfannen mit der durch das ANOF-Verfahren erzeugten typischen Mikrostrukturierung.

Daraus ergibt sich im implantierten Zustand ein Aufbau mit allmählichem Übergang der am Gesamtverbund beteiligten Komponenten, vom lebenden Knochen bindegewebslos über die Calcium und Phosphat-enthaltende teilkristalline, porige Titanoxidhaut und dem Titaniumgrundkörper zum Kompositwerkstoff.

Der allmähliche Übergang vom Titaniumgrundkörper zum Kompositwerkstoff wird insbesondere dadurch erreicht, daß die teilkristallinen Titanoxidbestandteile in dem Maße in der Polymermatrix abnehmen, wie das ebenfalls Calcium und Phosphat-enthaltende und ebenfalls teilkristalline Biomaterial zunimmt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher beschrieben werden. Die dazugehörigen Zeichnungen zeigen

Fig. 1: Schematischer Aufbau einer Hüftschalenprothese

Fig. 2: Schematischer Aufbau des Titanium-Kompositwerkstoff-Verbundes

Ausführungsbeispiel 1

Ein Formkörper 1 aus EMO-Ti 140 für eine zementfrei implantierbare Hüftschalenprothese mit Außengewinde gemäß Fig. 1 wird fettfrei gewaschen und 10 Sekunden bei Zimmertemperatur in einer Mischung aus gleichen Teilen einer 65%igen Salpetersäure und 40%igen Fluorwasserstoffsäure chemisch gegläntzt und anschließend mit Wasser säurefrei gespült. Die allseitige ANOF-Beschichtung erfolgt sodann auf dem anodisch gepolten Formkörper 1 in einer an Calciumdihydrogenphosphat gesättigten wäßrigen Lösung mittels einer gepulsten Gleichspannung mit Spannungsspitzen größer 220V solange, bis der Beschichtungsstrom auf kleiner 10% des Anfangswertes gefallen ist.

Nach einer sorgfältigen Spülung des Formkörpers 1 mit destilliertem Wasser und nachfolgender Trocknung bei 200°C wird der Formkörper 1 auf eine Gießvorrichtung mit einer Halbkugel als Kern aufgesteckt.

Der erfindungsgemäße Titanium-Kompositwerkstoff-Verbund entsteht durch ein blasenfreies Ausgießen des Hohlraumes zwischen dem ANOF-beschichteten Formkörper 1 und dem Kern der Gießvorrichtung bei 40°C mit einer reagierenden Mischung die wie folgt hergestellt wird:

20g eines durch Vermischen von Ricinolsäuretrimethylpropanestern mit Trimethylolpropan hergestellten Polyolgemisches mit dem Hydroxyläquivalentgewicht 190g Ester pro Mol OH und einer Funktionalität von 3,0 sowie einer Viskosität bei 40°C von 1000mPas werden zuerst mit 20g des glasigkristallinen anorganischen Biomaterials 4 ILMAPLANT®-L 1 der Körnung 63µm bis 200µm innig gemischt. Dabei muß das ILMAPLANT-Pulver vorher mindestens eine Stunde bei 200°C vorgetrocknet worden sein. In der so hergestellten Suspension aus Polyester, Polyol und ILMAPLANT®-L 1 Pulver werden 10g frisch destilliertes Toluylendiisocyanat (Äquivalentgewicht 90g/Mol NCO) gegeben, worauf die bei 40°C gießfähige reagierende Mischung entsteht. Die Aushärtung erfolgt bei Temperaturen zwischen 40°C und 80°C und ist nach 12 Stunden abgeschlossen. Nach dieser Zeit wird der Kern entfernt und der Kompositwerkstoff 2 einer Qualitätskontrolle auf evtl. entstandene Gießfehler unterzogen. Fig. 2 zeigt im Querschnitt den Gesamtaufbau der so entstandenen Gelenkpfanne mit der erfindungsgemäßen Kombination titanoxidbeschichtetes Titanium 1/Polyaddukt 3 mit eingelagerten glasigkristallinen anorganischen Biomaterialien 4, wobei das Polyaddukt 3 mit dem eingelagerten glasigkristallinen anorganischen Biomaterial 4 den Kompositwerkstoff 2 bilden und die allseitig den Titaniumgrundkörper 1 bedeckende Titanoxidhaut 5 Calcium und Phosphat enthält.

Ausführungsbeispiel 2

Ein Formkörper 1 aus EMO-Ti 140 für eine zementfrei implantierbare Hüftschalenprothese wird gemäß Ausführungsbeispiel 1 mit einer Titanoxidhaut 5 allseitig bedeckt und anschließend der erfindungsgemäße Titanium-Kompositwerkstoff-Verbund mit der nachfolgend beschriebenen reagierenden Mischung analog dem Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

14g eines kristallinen Epoxidharzes auf der Basis von Isocyanursäure werden mit 20g frisch destilliertem Hexahydrophthalsäureanhydrid sowie 35g des glasigkristallinen anorganischen Biomaterials ILMAPLANT®-L 1 der Körnung 63µm bis 200µm bei 110°C zur Polyaddition gebracht. Nach einer 20minütigen Vorreaktion erfolgt das Ausgießen in die auf 100°C vorgewärmte mit der Titanoxidhaut 5 versehenen Titaniumgrundkörper 1 gemäß Ausführungsbeispiel 1. Die Aushärtung ist bei einer Temperatur von 110°C nach 24h beendet.

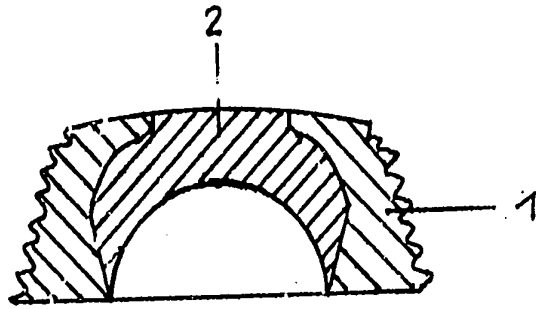


Fig. 1

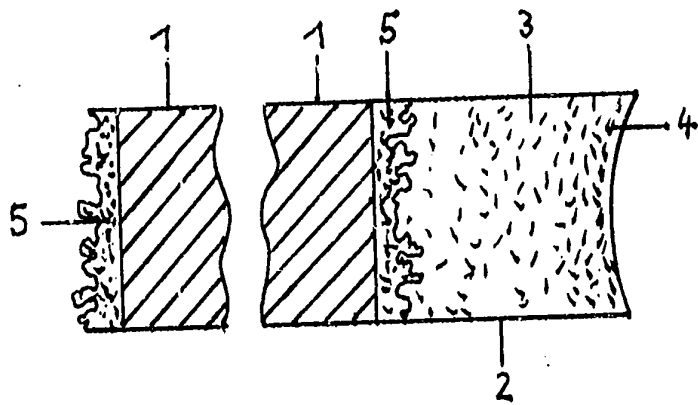


Fig. 2