

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 783902 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 783902

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C04B 0/

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 19.12.1978

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 19.12.1978

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 24.06.1979

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

23.12.1977 US 86372177

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • STERLING DRUG INC, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • JARCHO MICHAEL, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • SALSBURY RONALD LYNN, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Whitlockit keramiskt material

Sterling Drug, Inc., 90 Park Avenue, New York, New York, Yhdysvallat.

Whitlockiitti keraaminen aines - Whitlockit keramiskt material

Tämä keksintö koskee keraamisia aineksia erityisesti käytettäväksi ortopediassa.

Tämän hetkisestä bioainestutkimuksesta melkoinen osa kohdistuu biologisesti yhteensopivien keraamisten, luun korvikkeena käytökelpoisten ainesten valmistukseen.

Kalsiumfosfaatit, esim. whitlockiitti (trikalsiumfosfaatti, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), joka kemialliselta koostumukseltaan läheisesti muistuttaa biologista kovakudosta, ovat erityisen mielenkiintoisia ja ne ovat olleet lukuisten tutkimusten kohteena. Aikaisempiin yrityksiin whitlockiitin valmistamiseksi makromuodossa on yleensä liittynyt jauheen valmistus sekä tiivistäminen ja sintraus paineessa. Saadut tuotteet ovat tavallisesti olleet huokoisia ja vailla lujuusominaisuuksia, joita vaaditaan monissa ortopedisissä istutteissa.

Belgialaisessa patentissa 831,944 on julkistettu luja, tiivis, ei-huokoinen, polykiteinen sintrattu keraaminen aines, joka muodostuu whitlockiitin ja hydroksyyliapatiitin seoksesta ja on käyttökelpoinen hammaslääketieteellinen ja kirurginen istuteaines. Se valmistetaan saostamalla kalsiumfosfaatti vesiliuoksesta ja sintraamalla muodostunut tuote 1000 - 1350°C:ssa.

J. C. Heughebaert et al., Bull. Soc. Chim. France, 2923-2924 (1970), ovat julkistaneet menetelmän whitlockiitin valmistamiseksi, jossa nopeasti sekoitetaan stökiometrisiä määriä kalsium- ja fosfaatti-ioneja ja eristetään muodostuva sakka.

Käsiteltävänä olevan keksinnön mukaisesti tarjotaan läpikuultava, isotrooppinen, lähes huokoseton, polykiteinen keraaminen aines, joka muodostuu whitlockiitista, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja, jonka keskimääräinen kristalliittikoko on n. 0,3-3 mikronia ja tiheys, joka on yli n. 98 % β -whitlockiitin teoreettisesta tiheydestä. Tämä keraaminen aines on käyttökelpoinen lujana, resorboituvana proteeisaineksena hammaslääketieteessä ja kirurgiassa.

Keksintö koskee myös polykiteistä, vaahdotettua keraamista kappaletta, joka muodostuu whitlockiitista, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja, jonka keskimääräinen kristalliittikoko on n. 0,3-3 mikronia, huokoskokonaistilavuus n. 20-80 % mainitun huokostilavuuden muodostaessa lähes tasaisesti jakautuneita avoimia huokosia, joiden halkaisija on n. 50-300 mikronia. Tämä keraaminen aines on käyttökelpoinen resorboituvana proteesiaineksena hammaslääketieteessä ja kirurgiassa.

Keksintö koskee myös menetelmää läpikuultavan, isotrooppisen, lähes huokosettoman, polykiteisen keraamisen aineksen valmistamiseksi, joka muodostuu whitlockiitista, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja, jonka keskimääräinen kristalliittikoko on n. 0,3-3 mikronia ja tiheys, joka on yli n. 98 % β -whitlockiitin teoreettisesta tiheydestä. Menetelmä tunnetaan siitä, että annetaan kalsiumionin reagoida fosfaatti-ionin kanssa moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesiväliaineessa pH-arvossa n. 10-12 kalsiumfosfaatin hyytelömäiseksi sakaksi, jossa kalsiumin ja fosforin moolisuhde on n. 1,50-1,53:1, eristetään hyytelömäinen sakka liuoksesta, poistetaan liukenevat suolat sakasta pesemällä vedellä, suspendoidaan homogeenisti pesty sakka 1-3 p/p-%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen määrän ollessa n. 10-20 ml/g teoreettista whitlockiitti keraamista ainesta, eristetään sakka ammoniumsulfaattiliuoksesta, kuivataan sakka ja kuumennetaan kuivattu sakka lämpötilassa n. 1000-1350°C n. 0,5-4 tuntia.

Keksintö koskee myös menetelmää polykiteisen, vaahdotetun keraamisen kappaleen valmistamiseksi, joka muodostuu whitlockiitista,

jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja, jonka keskimääräinen kristalliittikoko on n. 0,3-3 mikronia, huokoskoko-naistilavuus n. 20-80 % mainitun huokostilavuuden muodostaessa lähes tasaisesti jakautuneita avoimia huokosia, joiden halkaisija on n. 50-300 mikronia. Menetelmä tunnetaan siitä, että annetaan kalsiumionin reagoida fosfaatti-ionin kanssa moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesiväliaineessa pH-arvossa n. 10-12 kalsiumfosfaatin hyytelömäiseksi sakaksi, jossa kalsiumin ja fosfaatin moolisuhte on n. 1,50-1,53:1, eristetään hyytelömäinen sakka liuoksesta, poistetaan liukenevat suolat sakasta pesemällä vedellä, suspendoidaan homogeenisti pesty sakka 1-3 p/p-%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen määrän ollessa n. 10-20 ml/g teoreettista whitlockiitti keraamista ainesta, eristetään sakka ammoniumsulfaattiliuoksesta, sekoitetaan sakka ja n. 0,5-10 paino-% paisutusainetta ja 0,5-10 paino-% vaahdon stabiloimisainetta, kuumennetaan muodostunutta seosta lämpötilassa n. 70-90°C kunnes paisutusaineen hajoaminen ja muodostuneen vaahdon kuivuminen on lähes täydellinen, ja kuumennetaan kuivattu vaahdo lämpötilassa n. 1000 - 1350°C kunnes vaahdon stabiloimisaineen haihtuminen ja muodostuneen tuotteen sintraus on lähes täydellinen.

PNS
Keksintö koskee menetelmää ei-keräämisen, kiteisen whitlockiitin valmistamiseksi, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja, tunnettu siitä, että annetaan kalsiumionin reagoida fosfaatti-ionin kanssa moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesiväliaineessa pH-arvossa n. 10-12 kalsiumfosfaatin hyytelömäiseksi sakaksi, jossa kalsiumin ja fosforin moolisuhte on n. 1,50-1,53:1, eristetään hyytelömäinen sakka liuoksesta, poistetaan liukenevat suolat sakasta pesemällä vedellä, suspendoidaan homogeenisti pesty sakka 1-3 p/p-%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen määrän ollessa n. 10-20 ml/g teoreettista whitlockiitti keraamista ainesta, eristetään sakka ammoniumsulfaattiliuoksesta, kuivataan sakka ja kuumennetaan kuivattu sakka lämpötilassa n. 725-900°C n. 0,5-4 tuntia.

Elävän luun ontelon täyttämiseksi voidaan käyttää keksinnön joko biologisesti yhteensopivaa, lähes huokosetonta, polykiteistä keraamista ainesta tai biologisesti yhteensopivaa, polykiteistä, vaahdotettua keraamista ainetta. Vastaavasti voidaan vaurioitunut elävä luu korjata entiseen muotoonsa istuttamalla keinoluuproteesi keksinnön ^{mykälisen} joko biologisesti yhteensopivan, lähes huokosettoman,

polykiteisen keraamisen aineksen tai biologisesti yhteensopivan, polykiteisen vaahdotetun keraamisen aineen muodossa.

Whitlockiitti esiintyy kahtena kiteisenä muunnoksena eli α -muotona, joka on metastabiili tila korkeassa lämpötilassa, ja β -muotona, joka on termodynaamisesti pysyvä tila. Jollei muuta ilmoiteta tässä käytetty sanonta sanonta "whitlockiitti" tarkoittaa α - tai β -muotoa tai niiden jostaista seosta.

Tämän keksinnön uusi, läpikuultava, isotrooppinen, lähes huokoseton, polykiteinen keraaminen aines on whitlockiitti, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja, keskimääräinen kristalliittikoko n. 0,3-3 mikronia ja tiheys, joka on yli n. 98 % β -whitlockiitin teoreettisesta tiheydestä. Lisäksi tämän whitlockiitti keraamisen aineksen tunnusarvoja ovat puristuslujuus n. 6300-9100 kp/cm² ja vetolujuus n. 700-2100 kp/cm².

Ottamalla huomioon puristus- ja vetolujuuksien tunnetun vaikutuksen testattavan aineksen muotoon, mittoihin ja pintaominaisuuksiin voidaan olettaa, että tämän keksinnön ^{muokattu} lähes täysin tiivis, sopivasti valmistettu keraaminen whitlockiitti omaa puristus- ja vetolujuudet, jotka vastaavasti ovat huomattavasti yli 9100 ja 2100 kp/cm².

Käsiteltävänä olevan keksinnön keraaminen whitlockiitti voidaan valmistaa halutun muotoisena ^{kesi} käyttäen tavanomaisia valmistusmenetelmiä kuten muottiin puristusta, valamista, mekaanista työstöä, jyrsimistä jne. Tällä tavoin keraamisesta aineksestä voidaan valmistaa esim. halutun paksuinen laakalevy, lieriö, kartio, pallo, rakeita, jauheita jne.

Yllä mainittujen ominaisuuksien lisäksi tämän keksinnön ^{muokattu} whitlockiitti keraaminen aines on myös täysin biologisesti yhteensopiva ja resorboituva ja siten se sopii erinomaisesti kirurgiseksi istuteainekseksi ja erityisesti luun entistämiseksi ja korjaamiseksi. Niinpä luussa oleva vaurio tai ontelo voidaan täyttää keraamisella aineksella joko muotokappaleen tai hiukkasten muodossa. Keraamisen aineksen resorboituessa hitaasti se korvautuu uudella biologisella kovakudoksella.

Yllä kuvatun keraamisen aineksen suuret lujuusarvot, jotka johtuvat sen ainutlaatuisesta mikrorakenteesta, so. sen pienestä kristalliittikoosta ja lähes täydellisestä huokosettomuudesta, ovat ensisijaisen tärkeitä proteesiaineksissa, jotka istutetaan jänni-

tyksen^alaisiin kohteisiin, esim. kuormitettaviin luihin. Määrätyis-
sä käyttötapauksissa kehonneiteiden kierto, kudoksen sisäänkasvu
ja uuden luun muodostumisen stimulointi ovat kuitenkin erittäin
tärkeitä ja tätä voisi huokoinen istuteaines edistää optimaalisesti.
Kuten alla tarkemmin selostetaan tällaiseen tarkoitukseen voidaan
tämän keksinnön avulla saada keraaminen whitlockiitti lähinnä ke-
raamisen vaahdon muodossa, jonka huokoskokonaistilavuus on
n. 20-80 % mainitun huokostilavuuden muodostaessa lähes tasaisesti
jakautuneita avoimia huokosia, joiden halkaisija on n. 50-300 mikro-
nia. Tämä aines on erityisen käyttökelpoinen korjattaessa hammasta
ympäröiviä haavoja tai entistettäessä kasvoluita ja muodostaa
käsiteltävänä olevan keksinnön lisäkoostumuskohteen. On tietenkin
selvää, että huokosten lisääminen keraamiseen whitlockiittiin vähen-
tää puristus- ja vetolujuutta. Mutta joka tapauksessa huokoinen
keraaminen aines säilyttää huomattavan osan mekaanisesta lujuudesta
pienen kristalliittikoon ansiosta ja siksi, että siinä ei ole
huomattavassa määrin matriisin hienohuokoisuutta.

Kuten alla tarkemmin kuvataan tämän keksinnön ^{mukaan} uuden
whitlockiitti keraamisen aineksen valmistuksessa on ensiksi saostet-
tava sopiva kalsiumfosfaatti vesiväliaineesta. Kalsiumionin ja
fosfaatti-ionin vuorovaikutus vesiväliaineessa on monimutkainen ja
puutteellisesti tunnettu prosessi, jossa tavallisesti tapahtuu
joukko eri nopeuksilla eteneviä tasapainoreaktioita ja muodostuu
erilaisia tuotteita (Eanes et al., Nature, 208, 365 (1965) ja
Bett et al., J. Amer. Chem. Soc., 89, 5535 (1967)). Kuten on odotet-
tavissa stökiometria, so. kalsiumin ja fosforin moolisuhde
(Ca/P), reaktioaika, lämpötila ja pH vaikuttavat voimakkaasti täl-
laisten vuorovaikutusten tuloksiin. Uskotaan yleisesti, että
kalsium- ja fosfaatti-ionit aluksi yhdistyvät liukenemattomaksi,
vähemmän kalsiumia sisältäväksi apatiitiksi, jonka kalsiumin ja
fosforin suhde on n. 1,5, mikä on oikea stökiometrinen suhde
whitlockiitissa. Mutta apatiittikidehila näyttää olevan kalsium-
fosfaattisysteemin pysyvin rakenne ja kun läsnä on riittävä ylimää-
rä kalsiumioneja alkuperäinen sakka muuttuu hitaasti hydroksyyli-
apatiitiksi, jonka kalsiumin ja fosforin suhde on 1,67 (Eanes et
al., yllä). Kalsiumin ja fosforin välisuhteella, so. 1,5:sta
1,67:een saadaan whitlockiitin ja hydroksyyliapatiitin seos sakkaa
kuumennettaessa (belgialainen patentti 831,944). Siten on ilmeistä,

että whitlockiitin saamiseksi on kalsiumin ja fosforin suhteen oltava 1,5. Näennäisesti yksinkertainen tehtävä antaa kalsium- ja fosfaatti-ionin reagoida moolisuhteessa 1,5:1 osoittautui tehottomaksi puhtaan whitlockiitin valmistamiseksi ja sen sijaan saatiin whitlockiitin ja hydroksyyliapatiitin seos. Jopa vähennettäessä kalsiumionin ja fosfaatti-ionin suhde arvoon 1,2:1 saatiin lopuksi whitlockiitin ja hydroksyyliapatiitin seos. Antamalla kalsiumionin reagoida fosfaatti-ionin kanssa whitlockiitin stökiometrisessä suhteessa, so. $Ca/P = 1,5$, ja eristämällä välittömästi aluksi muodostunut sakka (J. C. Heughebaert ja G. Montel, Bull. Soc. Chim. France, 2923-2924 (1970)) siten ilmeisesti estäen lisätasapainon, onnistuttiin osittain valmistamaan puhdasta whitlockiittia. Mutta tätä menetelmää ei ollut helppo toistaa ja se ei sovi kaupalliseen tuotantoon suuressa mittakaavassa.

Nyt on havaittu, että lisäämällä pieni määrä sulfaatti-iona kalsiumfosfaattisakkaa sekä eristämällä ja kuumentamalla kalsiumfosfaatti muuttuu täysin whitlockiitiksi, jossa ei ole määrittävissä olevia jälkiä hydroksyyliapatiitista. Lisäksi saadaan sintraamalla näin valmistettu whitlockiitti korkealuokkainen keraaminen aines, jolla on erinomaisia fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia ja joka sopii erittäin hyvin biologiseksi istutemateriaaliksi.

Siten tämän keksinnön menetelmä lähes puhtaan whitlockiitin valmistamiseksi (jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaattioneja) lujana, läpikuultavana, isotrooppisena, lähes huokosettona, polykiteisenä keraamisena aineksena tunnetaan siitä, että annetaan kalsiumionin reagoida fosfaatti-ionin kanssa moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesiväliaineessa pH-arvossa n. 10-12 kalsiumfosfaatin hyytelömäiseksi sakaksi, jossa kalsiumin ja fosforin moolisuhde on n. 1,50-1,53:1, eristetään mainittu hyytelömäinen sakka liuoksesta, poistetaan liukenevat suolat mainitusta sakasta pesemällä vedellä, suspendoidaan homogeenisti pesty sakka n. 1-3%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen määrän ollessa n. 10-20 ml/g odotettua whitlockiittia, eristetään sakka ammoniumsulfaattiliuoksesta, kuivataan mainittu sakka ja kuumennetaan kuivattu sakka lämpötilassa n. 1000 - 1350°C n. 0,5-4 tuntia.

Niinpä whitlockiitti saostetaan vesiväliaineesta antamalla kalsiumionin reagoida fosfaatti-ionin kanssa pH-arvossa n. 10-12.

Sopivia ovat kaikki kalsium- tai fosfaattipitoiset yhdisteet, jotka luovuttavat kalsium- ja fosfaatti-ioneja vesiväliaineessa edellyttäen, että mainittujen yhdisteiden vastaionit ovat helposti erotettavissa whitlockiittituotteesta, ne eivät liity whitlockiitin kidehilaan eivätkä muulla tavoin häiritse whitlockiitin saostamista ja eristämistä. Kalsiumioneja luovuttavia yhdisteitä ovat esim. kalsiumnitraatti, kalsiumhydroksidi ja kalsiumasettaatti. Fosfaatti-ioneja luovuttavat esim. diammoniumvetyfosfaatti, ammoniumfosfaatti ja fosforihappo. Käsiteltävänä olevassa menetelmässä kalsium- ja fosfaatti-ionien suositeltavia lähteitä ovat vastaavasti kalsiumnitraatti ja diammoniumvetyfosfaatti.

Annetaan ensin kalsiumnitraatin ja diammoniumvetyfosfaatin reagoida moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesiväliaineessa pH-arvossa n. 10-12 kalsiumfosfaatin hyytelömäiseksi sakaksi. Lämpötila ei ole kriittinen ja saostus voidaan suorittaa lämpötilassa n. 0-100°C, mutta on suositeltavaa suorittaa se n. huoneenlämpötilassa. Näin saatu hyytelömäinen sakka eristetään liuoksesta sopivin keinoin, esim. linkoamalla ja dekantoinnalla päällä oleva neste. Jäljelle jäävästä mineraalilietteestä voidaan siinä olevat liuenneet suolat poistaa pesemällä, jolloin sakka suspendoidaan tislattuun veteen, lingotaan ja dekantoidaan päällä oleva neste. Joskin merkityksettömänä menetelmän kannalta jälkimmäinen vaihe näyttää vähentävän halkeilua myöhemmässä sintrauksessa. Sitten jäljelle jäävä tuote voidaan suspendoida mahdollisimman pieneen määrään tislattua vettä ja varastoida vastaista käyttöä varten. Muuttaminen kiteiseksi whitlockiitiksi suoritetaan suspendoimalla ensin homogeenisti mineraaliliete 1-3 p/p-%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen. Tavallisesti käytetään 10-20 ml 1-3 p/p-%:sta ammoniumsulfaattivesiliuosta grammaa kohti teoreettista whitlockiitti keraamista ainesta. Sitten kiintoaine eristetään liuoksesta linkoamalla ja vakuumsuodattamalla. Näin eristetty hyytelömäinen tuote sisältää suuren määrän okludoitunutta vettä, josta suuri osa voidaan poistaa puristamalla. Muodostunut kostea, savimainen aines leikataan tai muovataan sopivaan muotoon tai vaihtoehtoisesti valetaan sopivaan muottiin. Kuivattaessa kostea tuote kutistuu n. 25 % ja sintrattaessa alla kuvatulla tavalla vielä n. 25 %, mikä tietenkin on otettava huomioon ainesta muovattaessa tai valettaessa. Kostea tuotetta

kuumennetaan hitaasti sintrauslämpötilaan 1000-1350°C, jossa lämpötilassa jäljellä oleva vesi poistuu täysin. Pitämällä lämpötilaa 1000-1350°C:ssa n. 0,5-4 tuntia tuote sintrautuu ja saavuttaa lähes maksimitiheyden. Tavallisesti on mukavaa eristää kuivattu tuote ennen sintrausta. Niinpä kostea tuote kuivataan n. 90-900°C:ssa n. 3-24 tuntia tai kunnes sen vesipitoisuus on vähentynyt n. 6 %:een. On yleensä suositeltavaa käyttää kuivauslämpötilaa n. 90-95°C n. 15 tuntia tai kunnes vesipitoisuus on vähentynyt n. 6 %:een. Tällä tavoin saatu whitlockiitti on hauras ja huokoinen, mutta sen mekaaninen lujuus on huomattava. Kuivattaessa saattaa savimainen aines jossain määrin erottua ja halkeilla ja erityisesti vähentää tai estää lisäämällä vastasaostetun kalsiumfosfaatin suspensioon pieniä määriä tavanomaisia, keramiikka-alalla tunnettuja sideaineita kuten polyetyleeniglykolia tai polyvinyylialkoholia.

Tässä vaiheessa on tavallisesti sopivaa vielä leikata tai muovailta kuivattu whitlockiitti suurin piirtein halutun lopputuotteen muotoon ottaen huomioon yllä mainittu sintrauksen aikana tapahtuva kutistuminen.

Ennen sintrausta on whitlockiittikappaleiden oltava tasa-laatuksia ja virheettömiä. Halkeamat tai säröt saattavat murtaa kappaleet sintrauksen aikana. Sitten tuotteet sintrataan n. 1000 - 1350°C:ssa n. 0,5-4 tuntia. Mieluiten sintraus suoritetaan 1150 - 1200°C:ssa n. yksi tunti. Näin saadaan yllä kuvatusta kovasta, tiiviistä keraamisesta aineksestä valmistettuja tuotteita. Sitten näitä tuotteita voidaan tavanomaisin menetelmin kiillottaa tai työstää.

Aluksi n. 1000°C:ssa kuumentamalla saatu keraaminen aines muodostuu metastabiilin β -whitlockiitin ja termodynaamisesti staabiilin β -whitlockiitin seoksesta. Haluttaessa keraaminen aines voidaan tasapainottaa kuumentamalla sintrauslämpötilan alapuolella, esim. n. 900°C:ssa n. 4 tuntia, jolloin saadaan lähes puhdasta β -whitlockiitti keraamista ainesta.

Yllä kuvatussa kemiallisessa prosessissa on tärkeää, että eristetyn sakan kalsiumin ja fosforin suhde vastaa mahdollisimman tarkoin whitlockiitin teoreettista arvoa, so. $Ca/P = 1,50$, hydroksyyliapatiittipitoisuuden minimoimiseksi mainitussa sakassa ja siten ammoniumsulfaattimäärän minimoimiseksi, joka tarvitaan tämän kek-

sinnön lähes puhtaan whitlockiitin valmistamiseksi. Niinpä jos sakan kalsiumin ja fosforin suhde on huomattavasti suurempi kuin n. 1,53, käsittely 1-3 %:ssa ammoniumsulfaattivesiliuoksessa on riittämätön puhtaan whitlockiitin valmistamiseksi ja sen sijaan saadaan whitlockiitin ja hydroksyyliapatiitin seos. Kalsiumfosfaattisakka, jonka kalsiumin ja fosforin suhde on suurempi kuin 1,53, voidaan täysin muuttaa whitlockiitiksi käyttämällä suurempaa määrää ammoniumsulfaattia. Jopa puhtaasta hydroksyyliapatiitista (Ca/P = 1,67) muodostuva sakka voidaan muuttaa whitlockiitiksi käyttämällä riittävän suuria määriä ammoniumsulfaattia. Mutta täten valmistetun whitlockiitin epäpuhtautena on huomattavia määriä kalsiumsulfaattia ja sillä ei ole käsiteltävänä olevan keksinnön avulla saadun whitlockiitin erinomaiset fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet. Jotta siis voitaisiin varmistaa, että kalsiumin ja fosforin suhde ei ylitä arvoa n. 1,53 kalsium- ja fosfaattisuolat sekoitetaan moolisuhteessa 1,5:1 tai sitä pienemmässä suhteessa, mieluiten 1,2-1,4:1. Näin valmistetun kalsiumfosfaattisakan kalsiumin ja fosforin suhde on n. 1,50-1,53:1 ja kun on käsitelty 1-3 %:lla ammoniumsulfaattivesiliuoksella (n. 10-20 ml/g teoreettisesti odotettavissa olevaa whitlockiittia) saadaan lopuksi tämän keksinnön lähes puhdas whitlockiitti.

Yllä kuvatussa kemiallisessa prosessissa on kriittistä, että whitlockiitti valmistetaan hyytelömäisenä sakkana vesiliuoksesta, koska vain tässä koossapysyvässä hyytelötilassa whitlockiitti voidaan muovata tai valaa ja sitten kuivata ja sintrata keraamiseksi kappaleeksi. Kuiva, hiukkasmainen tai rakeinen whitlockiitti ei voida palauttaa tähän koossapysyvään hyytelötilaan. Jos esim. jauhettu whitlockiitti suspendoidaan veteen ja suodatetaan saadaan koossapysymätön, hiukkasmainen suodatuskakku, joka vain kuivuu ja murenee eikä sitä voida muovata, valaa tai muuttaa keraamiseksi kappaleeksi. Lisäksi, vaikka jauhettu whitlockiitti voidaan mekaanisesti puristaa muotokappaleeksi, esim. tabletiksi, saatu tuote on sintrauksen jälkeen erittäin huokoinen ja läpikuultamaton ja sillä ei ole tämän patenttihakemuksen keraamisen aineksen hyviä lujuusominaisuuksia.

Tämän keksinnön menetelmä yllä kuvatun vaahdotetun keraamisen kappaleen valmistamiseksi tunnetaan siitä, että annetaan kalsium-

ionin reagoida fosfaatti-ionin kanssa moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesiväliaineessa pH-arvossa n. 10-12 kalsiumfosfaatin hyytelömäiseksi sakaksi, jossa kalsiumin ja fosforin moolisuhte on n. 1,50-1,53:1, eristetään hyytelömäinen sakka liuoksesta, poistetaan liukenevat suolat sakasta pesemällä vedellä, suspendoidaan homogeenisti pesty sakka n. 1-3 p/p-%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen määrän ollessa n. 10-20 ml/g teoreettista whitlockiitti keraamista ainesta, eristetään sakka ammoniumsulfaattiliuoksesta, sekoitetaan sakka ja n. 0,5-10 paino-% paisutusainetta ja n. 0,5-10 paino-% vaahdon stabiloimisainetta, kuumennetaan muodostunut seos n. 70-90°C:ssa kunnes paisutusaineen hajoaminen ja muodostuneen vaahdon kuivuminen on lähes täydellinen, ja kuumennetaan kuivattu vahto lämpötilassa n. 1000-1350°C kunnes vaahdon stabiloimisaineen haihtuminen ja muodostuneen tuotteen sintraus on lähes täydellinen.

Voidaan sekoittaa kalsiumfosfaattisakkaa ja jokaista tavanomaista ja helposti saatavissa olevaa vaahdon stabiloimisainetta kuten munanvalkuaista, polyvinyylialkoholia tai polyetyleeniglykolia ja jokaista tavanomaista paisutusainetta kuten atsodikarbonamidia, vetyperoksidia tai ammoniumkarbonaattia. Seosta kuumennettaessa paisutusaineesta vapautuu kaasumaisia hajoamistuotteita, jotka joutuvat sulkeuksiin vaahdon stabiloimisaineeseen ja muodostuu pyssyvä vahto. Tämä kuivataan ja sintrataan huokoiseksi keraamiseksi aineksi.

Vaihtoehtoisesti paisutusaine voidaan jättää pois ja synnyttää vahto mekaanisesti vispaamalla seokseen ilmaa. On myös mahdollista jättää vaahdon stabiloimisaine pois ja käyttää huokosia muodostavina aineina kuitumaisia aineksia kuten tärkkelystä, kollageenia ja selluloosaa tai haihtuvia orgaanisia yhdisteitä kuten naftaleenia.

Niinpä tämän keksinnön keraaminen aines voidaan mukavasti saada huokoisessa muodossa seuraavasti:

Saostetaan kalsiumfosfaattia, poistetaan liukenevat suolat pesemällä ja pestään ammoniumsulfaattivesiliuoksella kuten yllä on kuvattu. Sekoitetaan muodostunutta mineraalilietettä ja n. 10-100 mg, mieluiten n. 15-20 mg sumutuskuivattua munanvalkuaista grammaa kohti teoreettisesti odotettavissa olevaa whitlockiitti keraamista ainesta, ja vähintään ekvivalenttimäärä, so. n. 10-200 mg, mieluiten 15-30 mg atsodikarbonamidia. Haluttaessa voidaan vielä lisätä

vettä seoksen sakeuden säätämiseksi niin, että se on tehokkaasti sekoitettavissa ja siirrettävissä ilman siinä syntyviä suuria ilmakuplia. Sumutuskuivattua munanvalkuaista on hankala kostuttaa ja siksi on hieman vaikeaa sekoittaa se homogeenisti whitlockiittilietteeseen. Niinpä on edullista joskaan ei välttämätöntä palauttaa kuivattu munanvalkuainen alkuperäiseen tilaan ennen sen lisäämistä whitlockiittilietteeseen. Tämä on mukavasti suoritettavissa sekoittamalla perusteellisesti kymmenkertaisen painomäärän kanssa vettä. Sitten muodostunut, entistetty munanvalkuainen on helposti ja homogeenisti sekoitettavissa whitlockiittilietteeseen. Muodostunut seos kuivataan kuumentamalla n. 70-90°C:ssa n. 8-20 tuntia. Haluttaessa seos voidaan kaataa sopivaan muottiin ennen kuivaamista. Tavallisesti seos peitetään kevyesti täydellisen kuivumisen estämiseksi ennen ätsodikarbonamidin hajoamisen päättymistä. Vaihtoehtoisesti kuivaus voidaan suorittaa suuren kosteuden omaavassa kammiossa. Lopuksi kuivattu tuote sintrataan kuumentamalla lämpötilassa n. 1000-1350°C n. 0,5-2 tuntia, mieluummin 1050 - 1150°C yksi tunti. Tässä kohdin paisutusaineen tai vaahdon stabiloimisaineen tähteet ovat haihtuneet ja whitlockiitti on sintrautunut lähes täysin. Muodostunutta huokoista keraamista kappaletta voidaan vielä leikata tai työstää haluttuun muotoon.

Kuten yllä huomautettiin täysin tiiviin aineksen suhteen huokoinen aines voidaan valmistaa joko puhtaana β -whitlockiittina tai tämän ja α -whitlockiitin seoksena.

Kuten yllä huomautettiin käsiteltävänä olevan keksinnön avulla saatu aines joko huokosettomassa tai huokoisessa muodossa on käytökelpoinen resorboituvana, biologisena istuteaineena. Resorptionopeus riippuu osaksi whitlockiitti keraamisen aineksen kidefaasista, jolloin α -muoto resorboituu nopeammin kuin β -muoto. Niinpä on mahdollista säätää whitlockiitti keraamisen istutteen resorptionopeutta vaihtelemalla siinä olevan α -whitlockiitin ja β -whitlockiitin suhdetta.

Tämän keksinnön menetelmä ei-keraamisen, kiteisen whitlockiitin valmistamiseksi, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja, tunnetaan yllä mainituista vaiheista kuivatun kalsiumfosfaattisakan valmistamiseksi, jonka jälkeen sakka kuumennetaan vähintään n. 725°C:een, jossa lämpötilassa alussa saatu sakka läpikäy faasimuutoksen kiteiseksi whitlockiitiksi, mikä on osoitettaviss-

sa differentiaalitermoanalyysillä ja röntgendiffraktiolla, mutta alle n. 1000°C, jossa lämpötilassa whitlockiitti alkaa sintrautua. Tämä prosessi on yksinkertaistettu, luotettava ja taloudellinen menetelmä lähes puhtaan whitlockiitin valmistamiseksi (so. puhtaus 97,2-99,9 %).

Seuraavat esimerkit valaisevat edelleen keksintöä sitä kuitenkaan rajoittamatta.

Esimerkki 1

Vesiliuos, jossa oli 0,24 moolia (235 ml 1,02-m liuosta) diammoniumvetyfosfaattia säädettiin pH-arvoon 11 150 ml:lla väkevää ammoniakkivesiliuosta. Lisättiin vielä 600 ml vettä saostuneen ammoniumfosfaatin liuottamiseksi. Muodostunut liuos lisättiin tiputtaen puolen tunnin aikana sekoitettuun liuokseen, jossa oli 356 ml (0,36 moolia) 1,01-m kalsiumnitraattiliuosta (Ca/P = 1,5) laimennettuna 350 ml:lla vettä ja pH säädettynä etukäteen arvoon 11 15 ml:lla väkevää ammoniakkivesiliuosta. Sekoitusta jatkettiin lyhyen ajan lisäyksen päätyttyä ja muodostunut suspensio seisotettiin yli yön huoneenlämpötilassa. Seosta sekoitettiin nopeasti n. 20 minuuttia homogeenin suspension palauttamiseksi. Neljäsosa suspensiosta erotettiin, lingottiin ja päällä oleva neste dekantoiitiin. Jäännös suspendoitiin 200 ml:aan 5 p/p-%:sta ammoniumsulfaattivesiliuosta. Suspensio lingottiin ja päällä oleva neste dekantoiitiin. Jäännös suodatettiin ja kuivattiin huoneenlämpötilassa yli yön. Muodotunut kuivattu aines kuumennettiin tunti 900°C:ssa tuotteeksi, joka tavanomaisen röntgendiffraktioanalyysin mukaan oli 100 %:sta β -whitlockiittia (tässä ja seuraavassa röntgendiffraktiolla määritetty prosentuaalinen koostumus on tietenkin diffraktometrin tarkkuusrajoissa, so. ± 2 %).

Vakioalkuaineanalyysin mukaan tuotteen kalsiumin ja fosforin suhde (Ca/P) oli 1,53 \pm 0,03.

Esimerkki 2

Otettiin neljä 250 ml:n määrääosaa hyvin sekoitetusta, homogeenista suspensiosta, joka oli valmistettu antamalla reagoida 264,1 g (2 moolia) diammoniumvetyfosfaattia ja 3,4 l (3 moolia) 0,88-m kalsiumnitraattivesiliuosta (Ca/P = 1,5) pääosin kuten on kuvattu esimerkissä 1. Kutakin neljästä määrääosasta käsiteltiin 100 g:lla 0,5, 1, 2 ja 3 p/p-%:sta ammoniumsulfaattivesiliuosta.

Määräosia ravisteltiin homogeniteetin varmistamiseksi, kiintoaines eristettiin suodattamalla, puristettiin kuivaksi vakuuissa ja kuivattiin yli yön 90°C :ssa. Kustakin näin valmistetusta kiintoaineesta otettu näyte sintrattiin tunti 1100°C :ssa. Määräosista, joita oli käsitelty vastaavasti 1, 2 ja 3 %:lla ammoniumsulfaattivesiliuoksella, saadut tuotteet olivat tavanomaisen röntgendiffraktianalyysin mukaan 100 %:sti puhdasta β -whitlockiittia. Aines, jota oli käsitelty 0,5 %:lla ammoniumsulfaattivesiliuoksella, sisälsi n. 89 % β -whitlockiittia ja 11 % hydroksyyliapatiittia. Aineksen, joka saatiin käsittelemällä 1 %:lla ammoniumsulfaattivesiliuoksella, vakioalkuaineanalyysi osoitti, että $\text{Ca/P} = 1,54 \pm 0,03$ ja sulfaattipitoisuus = 0,67 paino-%.

Viiden litran määräosa yllä olevasta suspensiosta lingottiin ja päällä oleva neste dekantoitiin. Jäännös suspendoitiin voimakkaasti sekoittaen 1250 ml:aan 1 p/p-%:sta ammoniumsulfaattivesiliuosta. Kaasut poistettiin suspensiosta sekoittamalla hiljaa vakuuissa kaksi tuntia, kiintoaines eristettiin suodattamalla ja kuivattiin 85°C :ssa, jolloin saatiin 96 g tuotetta, joka sitten kuumennettiin kaksi tuntia 800°C :ssa ja tunti 1100°C :ssa. Sintraus päätettiin kuumentamalla tunti 1150°C :ssa jonka jälkeen tasapainotettiin neljä tuntia 900°C :ssa.

Näyte lohkaistiin ja lohkaisupintaa lämpösyövytettiin kuumentamalla 1,5 tuntia 1100°C :ssa. Sitten syövytetty näyte kiinnitettiin hopeakitillä pyyhkäisyelektronimikroskoopin näytepitimeen, päällystettiin ohuella kultakerroksella ja tarkasteltiin AMR 1000 pyyhkäisyelektronimikroskoopissa. Näytteen keskimääräinen raekoko oli 0,424 mikronia ja siinä ei ollut huokosia. Näytteen, joka oli sintrattu tunti 1200°C :ssa ja sitten tasapainotettu neljä tuntia 900°C :ssa, keskimääräinen raekoko oli 0,483 mikronia ja siinäkään ei ollut huokosia.

Näytteiden, jotka oli sintrattu lämpötiloissa 1150°C ja 1200°C , tiheydet olivat määritettyinä vakionestekorvautumismenettelmällä vastaavasti $3,04 \text{ g/cm}^3$ ja $3,06 \text{ g/cm}^3$.

Esimerkki 3

Yhden litran määräosa hyvin sekoitetusta, homogeenista suspensiosta, joka oli valmistettu antamalla reagoida 264,1 g (2 moolia) diammoniumvetyfosfaattia ja 3,4 l (3 moolia) 0,88-m kalsium-

nitraattivesiliuosta ($\text{Ca/P} = 1,5$) pääosin kuten on kuvattu esimerkiksi 1, lingottiin 2000 kierr./min 10 minuuttia ja päällä oleva neste dekantoiitiin. Jäännöstä käsiteltiin 250 ml:lla 1 p/p-%:sta ammoniumsulfaattivesiliuosta, ravisteltiin perusteellisesti, kaasut poistettiin tunti, suodatettiin, kuivattiin yli yön 95°C :ssa ja saatiin 19,6 g valkoista kiintoainetta. Sintraamalla tunti 1100°C :ssa saatiin luja, valkoinen, läpikuultava keraaminen aines. Sen vakioalkuaineanalyysi osoitti, että $\text{Ca/P} = 1,55 \pm 0,03$ ja tavanomaisen röntgendiffraktioanalyysin mukaan tuote oli 100 %:sta β -whitlockiittia. Valmistettiin viisi kiillotettua, lieriökiekkoa, halkaisija 4,6 mm ja korkeus 1,64 mm, ja testattiin niiden puristuslujuus tavanomaisin menetelmin. Keskimääräiseksi puristuslujuudeksi saatiin $6972 \pm 924 \text{ kp/cm}^2$.

Esimerkki 4

Vesiliuosta, jossa oli 0,5 moolia (174 ml 2,88-m liuosta) diammoniumvetyfosfaattia, laimennettiin 750 ml:ksi tislattulla vedellä, pH säädettiin arvoon 11 600 ml:lla väkevää ammoniakkivesiliuosta, laimennettiin vielä 2500 ml:ksi vedellä ja saatiin kirkas liuos. Tämä lisättiin hienona suihkuna 15 minuutin aikana sekoitettuun liuokseen, jossa oli 403 ml (0,7 moolia) 1,735-m kalsiumnitraattivesiliuosta ($\text{Ca/P} = 1,4$) laimennettuna 1250 ml:ksi tislattulla vedellä, jonka pH oli ennalta säädetty arvoon 11 20 ml:lla väkevää ammoniakkivesiliuosta. Muodostunutta suspensiota sekoitettiin yli yön huoneenlämpötilassa. Otettiin 100 ml:n määräosa homogeenisesta suspensiosta ja lingottiin. Päällä oleva neste dekantoiitiin ja jäännös suspendoiitiin voimakkaasti sekoittaen 25 ml:aan 1 p/p-%:sta ammoniumsulfaattivesiliuosta. Tuote eristettiin suodattamalla ja kuivattiin yli yön 60°C :ssa. Muodostunut valkoinen kiintoaine sintrattiin tunti 1150°C :ssa ja saatiin keraaminen tuote, joka tavanomaisen röntgendiffraktioanalyysin mukaan oli 100 %:sta whitlockiittia, josta n. 96 % oli β -muodossa ja 4 % α -muodossa. Vakioalkuaineanalyysin mukaan $\text{Ca/P} = 1,48 - 0,03$.

Toinen määräosa suspensiosta työstettiin yllä kuvatulla tavalla ja muodostunut tuote sintrattiin kuumentamalla hitaasti 1125°C :een ylläpitäen tätä lämpötilaa tunti, jonka jälkeen jäädytettiin 900°C :een ja pidettiin tässä lämpötilassa neljä tuntia. Muodostuneessa keraamisessa aineksessa kalsiumin ja fosforin suhde

oli 1,51 ja sulfaattipitoisuus 1,2 paino-%. Röntgendiffraktio osoitti tuotteen olevan 100 %:sta β -whitlockiittia. Tämän aineksen säröttömiä näytteitä kiillotettiin rakeisuusarvoon 600 SiC ja suoritettiin vakiokolmipistetaivutuskoel. Näytteiden keskimääräinen vetolujuus oli 386 ± 399 kp/cm². Tämän aineksen tiheys määritettynä vakionestekorvautumismenetelmällä oli $3,05 \pm 0,002$ g/cm³.

Esimerkki 5

Vesiliuosta, jossa oli 0,5 moolia (174 ml 2,88-m liuosta) diammoniumvetyfosfaattia, laimennettiin 750 ml:ksi tislattulla vedellä, pH säädettiin arvoon 11 600 ml:lla väkevää ammoniakkia, laimennettiin vielä 2500 ml:ksi tislattulla vedellä ja saatiin kirkas liuos. Tämä liuos lisättiin puolen tunnin aikana sekoitettuun vesiliuokseen, jossa oli 0,6 moolia (346 ml 1,735-m liuosta) kalsiumnitraattia (Ca/P = 1,2) laimennettuna 1250 ml:ksi tislattulla vedellä, jonka pH oli ennalta säädetty arvoon 11 20 ml:lla väkevää ammoniakkia, ja muodostunutta seosta sekoitettiin yli yön. Usean vuorokauden seisottamisen jälkeen seosta sekoitettiin tunti homogeeniksi suspensioksi. Otettiin 500 ml:n määräosa, lingottiin päällä oleva neste dekantoitettiin ja jäännös suspendoitiin voimakkaasti sekoittaen 125 ml:aan 2 p/p:sta ammoniysulfaattivesiliuosta. Tuote eristettiin suodattamalla, kuivattiin yli yön 50°C:ssa, sintrattiin sitten tunti 1150°C:ssa, tasapainotettiin neljä tuntia 900°C:ssa ja saatiin 7,2 g valkoista, läpikuultavaa keraamista ainesta, joka oli 100 %:sta β -whitlockiittia röntgendiffraktion mukaan, kalsiumin ja fosforin suhde oli 1,50 ja sulfaattipitoisuus 0,10 paino-% alkuaineanalyysin mukaan.

Esimerkki 6

Liuos, jossa oli 264,1 g (2 moolia) diammoniumvetyfosfaattia sellaisessa määrässä tislattua vettä, että lopputilavuus oli 5,4 litraa, säädettiin pH-arvoon 11 3,0 litralla väkevää ammoniakkivesiliuosta. Muodostunut sakka liuotettiin laimentamalla tislattulla vedellä tilavuudeksi 10 litraa. Muodostunut liuos lisättiin hienona suihkuna sekoitettuun liuokseen, jossa oli 1499 ml 1,735-m kalsiumnitraattivesiliuosta laimennettuna tislattulla vedellä tilavuudeksi 5,4 litraa ja säädettyä ennalta pH-arvoon 11 90 ml:lla väkevää ammoniakkia. Lisäyksen päätyttyä reaktioseosta sekoitettiin vielä

viisi tuntia ja seisotettiin sitten huoneenlämpötilassa yli yön. Päällä oleva neste dekantoiitiin ja jäljelle jäänyt suspensio lingottiin. Päällä oleva neste dekantoiitiin ja jäännöslietettä pestiin kahdesti suspendoimalla tislattuun veteen, linkoamalla ja dekantoiimalla päällä oleva neste. Sitten pesty liete suspendoiitiin 1500 ml:aan tislattua vettä. Suspensiota sekoitettiin voimakkaasti homogeniteetin varmistamiseksi ja poistettiin 175 ml:n määräosa. Tämä lingottiin, päällä oleva neste dekantoiitiin ja jäännös suspendoiitiin 100 ml:aan 1 p/p-%:sta ammoniumsulfaattivesiliuosta. Muodostunut suspensio lingottiin ja päällä oleva neste dekantoiitiin. Sekoitettiin jäljelle jäänyt liete ja 180 mg sumutuskuivattua munanvalkuaista (ennalta palautettu alkuperäistilaan sekoittamalla perusteellisesti 10 ml:aan tislattua vettä) sekä 180 mg atsodikarbonamia. Muodostunutta seosta sekoitettiin voimakkaasti n. 15 minuuttia ja kaadettiin sitten kuution muotoisiin, kevyesti peitettyihin muotteihin ja kuivattiin 80°C:ssa yli yön. Muodostunut kuivattu vaahto sintrattiin tunti 1050°C:ssa ja saatiin huokoinen whitlockiitti keraaminen aines, jonka keskimääräinen huokoskoko oli n. 100 mikronia.

Esimerkki 7

Seuraten esimerkissä 6 kuvattua menetelmää ja sintraten muodostuneesta kuivatusta whitlockiittivaahdosta saatuja näytteitä tunti lämpötiloissa 1050°C, 1100°C ja 1125°C saatiin kolme huokoista whitlockiitti keraamista kappaletta, joiden irtotiheydet olivat vastaavasti 1,41, 1,6 ja 1,72 g/cm³ ja näennäishuokoisuudet vastaavasti 54,7, 52,0 ja 35,1 % määritettyinä ASTM-normien mukaan.

Käsiteltävänä olevan keksinnön mukaan saadun whitlockiitti keraamisen aineksen biologinen yhteensopivuus varmistettiin istuttamalla elävien koirien reisiluiden onteloihin yllä kuvattujen menetelmien mukaan valmistetusta huokoisesta whitlockiitti keraamisesta aineksesta valmistettuja tulppia ja rakeita. Istutuskohdat paraniivat normaalisti ja ne eivät tulehtuneet eivätkä reagoineet vieraaseen esineeseen. Istuteaines resorboitui lähes täysin kahdessa kuukaudessa ja sen korvautuminen uudella tiiviillä luulla oli ilmeistä. Seitsemän kuukauden kuluttua uuden tiiviin luun, joka täytti whitlockiitti keraamisen aineksen aikaisemmin täyttämät tilat, ja alkuperäistä istutuskohdtaa ympäröivän luun uudelleenmuovautuminen oli edistynyt pidemmälle kuin kahden kuukauden kuluttua.

Tässä käytetty sanonta "kiteinen" on laatusana, jota käytetään kuvaamaan ainetta tai kappaletta, jolla on kiteen ominaisuudet, so. atomit muodostavat säännöllisen kidehilan. Siten "polykiteinen" tarkoittaa ainetta tai kappaletta, joka muodostuu monista kiteistä. Toisaalta sanonta "kristalliitti" on nimisana, joka tarkoittaa yhtä yksikköä, so. yhtä rautta polykiteisessä kappaleessa. Kristalliitti voidaan edelleen määritellä mikroskooppiseksi, epätäydellisesti muodostuneeksi kiteeksi tai vaihtoehtoisesti mikroskooppiseksi kappaleeksi, joka on muodostunut kiteytymisen varhaisvaiheissa.

Patenttivaatimukset

1. Polykiteinen keraaminen aines, joka on läpikuultava, isotrooppinen ja oleellisesti huokoseton ja jonka keskimääräinen kidekoko on n. 0,3-3 mikronia, t u n n e t t u siitä, että se on oleellisesti puhdasta whitlockiittia, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja ja jonka tiheys suurempi kuin n. 98 % β -whitlockiitin teoreettisesta tiheydestä.

2. Polykiteinen keraaminen aines, joka on huokoinen, t u n n e t t u siitä, että keraaminen aines on oleellisesti puhdasta whitlockiittia, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja ja jonka keskimääräinen kidekoko on n. 0,3-3 mikronia, kokonaishuokostilavuus on n. 20-80 % ja huokostilavuus muodostuu oleellisesti tasaisesti jakautuneista avoimista huokosista, joiden halkaisija on n. 50-300 mikronia.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen keraamisen aineksen valmistamiseksi, jolloin kalsiumioni saatetaan reagoimaan fosfaatti-ionin kanssa moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesipitoisessa väliaineessa pH-arvossa n. 10-12, jolloin muodostuu kalsiumfosfaatin hyytelömäinen saostuma, jossa kalsiumin ja fosforin moolisuhte on n. 1,50-1,53:1, hyytelömäinen saostuma erotetaan liuksesta, t u n n e t t u siitä, että saostumasta poistetaan liukenevat suolat vedellä pesemällä, pesty saostuma suspendoidaan homogeenisti 1-3 p/p-%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen määrän ollessa n. 10-20 ml grammaa kohti teoreettisesti odotettavissa olevaa whitlockiitti keraamista ainesta, saostuma erotetaan ammoniumsulfaattiliuksesta ja kuivataan, minkä jälkeen kuivattua saostumaa kuumennetaan lämpötilassa n. 1000^o - 1350^oC n. 0,5-4 tuntia.

4. Menetelmä patenttivaatimuksen 2 mukaisen polykiteisen, huokoisen keraamisen aineksen valmistamiseksi, jolloin kalsiumioni saatetaan reagoimaan fosfaatti-ionin kanssa moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesipitoisessa väliaineessa pH-arvossa n. 10-12, jolloin muodostuu kalsiumfosfaatin hyytelömäinen saostuma, jossa kalsiumin ja fosforin moolisuhte on n. 1,50-1,53:1, hyytelömäinen saostuma erotetaan liuksesta, t u n n e t t u siitä, että saostumasta poistetaan liukenevat suolat vedellä pesemällä, pesty saostuma suspendoidaan homogeenisti 1-3 p/p-%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen

määrän ollessa n. 10-20 ml grammaa kohti teoreettisesti odotettavissa olevaa whitlockiitti keraamista ainesta, saostuma erotetaan ammoniumsulfaattiliuoksesta, sekoitetaan keskenään saostuma, n. 0,5-10 paino-% paisutusainetta ja n. 0,5-10 paino-% vaahdon stabiloimisainetta, muodostunutta seosta kuumennetaan n. 70-90°C:ssa kunnes paisutusaineen hajoaminen ja muodostuneen vaahdon kuivuminen on oleellisesti täydellistä, ja sen jälkeen kuivattua vaahtoa kuumennetaan n. 1000-1350°C:ssa kunnes vaahdon stabiloimisaineen haihtuminen ja muodostuneen tuotteen sintraus on oleellisesti täydellistä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paisutusaine on atsodikarbonamidi ja vaahdon stabiloimisaine on munanvalkuainen.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalsiumfosfaattisaostuman, atsodikarbonamidin ja munanvalkuaisen seos kuivataan lämpötilassa n. 70-90°C n. 8-20 tuntia ja muodostunutta kuivattua vaahtoa kuumennetaan lämpötilassa n. 1050-1150°C n. yksi tunti.

7. Menetelmä ei-keraamisen, kiteisen whitlockiitin valmistamiseksi, jonka kidehilassa on n. 0,1-2,2 paino-% sulfaatti-ioneja, jolloin kalsiumioni saatetaan reagoimaan fosfaatti-inonin kanssa moolisuhteessa n. 1,2-1,5:1 vesipitoisessa väliaineessa pH-arvossa n. 10-12, jolloin muodostuu kalsiumfosfaatin hyytelömäinen saostuma, jossa kalsium ja fosforin moolisuhte on n. 1,50-1,53:1, hyytelömäinen saostuma erotetaan liuoksesta, t u n n e t t u siitä että, saostumasta poistetaan liukenevat suolat vedellä pesemällä, pesty saostuma suspendoidaan homogeenisti 1-3 p/p-%:een ammoniumsulfaattivesiliuokseen määrän ollessa n. 10-20 ml grammaa kohti teoreettisesti odotettavissa olevaa whitlockiitti keraamista ainesta, saostuma erotetaan ammoniumsulfaattiliuoksesta ja kuivataan mainittu, minkä jälkeen kuivattua saostumaa kuumennetaan lämpötilassa n. 725-900°C n. 0,5-4 tuntia.

Viitejulkaisu - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisu: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI H 75 2194 6049 05/00

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksai. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Teella Piironen

Allekirjoitus