



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 30 322 T2 2008.06.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 257 678 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 30 322.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB01/00661

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 905 907.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/062995

(86) PCT-Anmeldetag: 19.02.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 30.08.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 20.11.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 05.09.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.06.2008

(51) Int Cl.⁸: C22B 34/12 (2006.01)

C25F 1/16 (2006.01)

C25C 3/28 (2006.01)

C22B 5/00 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)

A61L 27/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0003971 22.02.2000 GB

0010873 08.05.2000 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

Metalysis Ltd., Wath-Upon-Dearne, Rotherham,
GB

(72) Erfinder:

WARD-CLOSE, Malcolm, Farnborough,
Hampshire GU14 0LX, GB; GODFREY, Alastair
Bryan, Farnborough, Hampshire GU14 0LX, GB

(74) Vertreter:

BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538
München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLSCHAUM DURCH ELEKTROLYTISCHE REDUKTION PORÖSER OXIDISCHER VORFORMEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Metallschäumen sowie neue Anwendungsmöglichkeiten für diese Technologien. Die Erfindung betrifft insbesondere unter anderem die Herstellung von Titan- und Titanlegierungsschäumen.

[0002] Die WO99/64638 und die mitanhängigen Anmeldungen der Anmelderin, die britischen Patentanmeldungen Nr. GB 2359564 und GB 2362164 (deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme eingeschlossen sind), beschreiben Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Metallverbindungen.

[0003] Bestimmte Ausgestaltungen dieser Verfahren schließen die Elektrolyse von Metalloxiden oder anderen Verbindungen (M_1X) in einer Zelle ein, die einen flüssigen (Salzschmelze M_2Y) Elektrolyt und eine Anode enthält, wobei das Metalloid oder eine andere Verbindung die Kathode bildet. Die Bedingungen werden kontrolliert, um vorzugsweise die selektive Auflösung des Sauerstoffs oder eines anderen Kontaminanten der Kathode herbeizuführen, anstatt das Metallkation abzusetzen. Eine erhöhte Effizienz dieses Prozesses kann mit verschiedenen Methoden wie in der GB 2359564 und GB 2362164 beschrieben erreicht werden, von denen einige im Folgenden zusammengefasst sind.

Produktion von Einsatzmaterial durch die Zugabe eines Bindemittels zu Rutil und amorphem Titandioxid

[0004] Die Herstellung von Titandioxid vom rohen Erz (von Sand gewonnenes Ilmenit) beinhaltet eine große Anzahl von Schritten in der Produktion von Titan.

[0005] Im Laufe von einer dieser Stufen wird Titandioxid in Form eines amorphen Schlamms einer Kalzinierung unterzogen. Der Titandioxidschlamm kann als Haupteinsatzmaterial in dem oben beschriebenen elektrolytischen Verfahren verwendet werden. Ein kleiner Prozentanteil von kalziniertem Material wird mit amorphem Material und einem Bindemittel vermischt, um nach dem Sintern höchst zufriedenstellende Ergebnisse zu erhalten. Das kalzinierte Material sollte wenigstens etwa 5 Gew.-% des Gemischs darstellen.

Produktion von Metallschäumen

[0006] Metallschäume, insbesondere Titanschäume, sind für eine Reihe von Anwendungsbereichen wie Filter, medizinische Implantate und Strukturfüllstoffe reizvoll. Ein schwammartiger gesinterter Oxidvorformling, der aus dem Ausgangsmaterial M_1X gefertigt wird, kann mit dem zuvor beschriebenen elektrolytischen Verfahren in einen festen Metall-/Legie-

rungsschaum umgewandelt werden. Es können verschiedene bewährte Verfahren zur Herstellung des schaumartigen Materials aus dem Gemisch von Oxidpulvern angewendet werden. Der Schaumvorformling hat wünschenswerterweise eine offene Porosität, d.h. die Poren sind miteinander verbunden und zur Außenseite hin offen.

[0007] In einer bevorzugten Ausgestaltung dieses Verfahrens wird ein natürlicher oder synthetischer Polymerschaum mit einem Metall-(z.B. Titan)-oxid-schlicker infiltriert, dann getrocknet und angezündet, um den Polymerschaum zu entfernen, so dass ein "offener Schaum" zurückbleibt, der eine Umkehrung des ursprünglichen Polymerschaums ist. Der gesinterte Vorformling wird dann mit dem zuvor beschriebenen Verfahren elektrolytisch reduziert, um ihn in einen Titan-/Titanlegierungsschaum umzuwandeln. Der Schaum wird dann gewaschen oder vakuumdestilliert, um das Salz zu entfernen.

[0008] Alternativ kann das Metalloidpulver mit organischen Schaumbildnern vermischt werden. Diese Materialien sind typischerweise zwei Flüssigkeiten, die, wenn sie vermischt werden, in Reaktion treten, um ein Aufschäumungsgas freizusetzen, und dann aushärten und einen verfestigten Schaum mit entweder einer offenen oder einer geschlossenen Struktur liefern. Das Metallpulver wird mit einer der oder beiden Vorläuferflüssigkeiten vor der Herstellung des Schaums vermischt. Der Schaum wird dann angezündet, um das organische Material zu beseitigen, so dass der Keramikschaum zurückbleibt, der dann mit dem zuvor beschriebenen Verfahren elektrolytisch reduziert wird.

Produktion von Metall- oder Metalllegierungskomponenten

[0009] Mit dem zuvor beschriebenen elektrolytischen Verfahren kann eine nahezu netzförmige Komponente hergestellt werden, indem ein Keramikfaksimile der aus einem Metalloidgemisch oder einem Gemisch aus Metalloid und den Oxiden anderer Legierungselemente hergestellten Komponente reduziert wird. Abermals eignet sich dieses Verfahren besonders für die Herstellung von Titanmetall- und Legierungskomponenten. Das Keramikfaksimile kann mit einem beliebigen aus einer Vielfalt von allgemein bekannten Produktionsverfahren für Keramikartikel hergestellt werden, wie unter anderem: Pressen, Spritzguss, Strangpressen und Schlickerguss, gefolgt von einer Entzündung (Sinterung). Eine volle Dichte der Metallkomponente kann durch Sintern mit oder ohne Aufbringen von Druck entweder in der elektrochemischen Zelle oder in einem folgenden Vorgang erreicht werden. Eine Schrumpfung der Komponente im Laufe der Umwandlung zu einem Metall oder einer Legierung ist zu berücksichtigen, indem das Keramikfaksimile proportional größer her-

gestellt wird als die gewünschte Komponente.

Elektrolyse einer vorgeformten gesinterten Masse

[0010] Die Elektrolyse findet an einer vorgeformten gesinterten Masse statt, die ein Metalloxidgemisch umfasst, das aus einem Anteil von Partikeln mit einer Größe im Allgemeinen über 20 Mikron und einem Anteil feinerer Partikel von weniger als 7 Mikron besteht. Vorzugsweise machen die feineren Partikel zwischen 10 und 55 Gew.-% des gesinterten Blocks aus.

[0011] Es werden hochdichte Körnchen etwa mit der Größe, die für das Pulver erforderlich ist, hergestellt und dann mit sehr feinem, ungesintertem Metalloxid (z.B. Titandioxid), Bindemittel und Wasser in einem angemessenen Verhältnis vermischt und zur erforderlichen Form des Einsatzmaterials geformt. Dieses Einsatzmaterial wird dann gesintert, um die erforderliche Festigkeit für den Reduktionsprozess zu erhalten. Das resultierende Einsatzmaterial besteht nach dem Sintern, jedoch vor der Reduktion, aus hochdichten Körnchen in einer (porösen) Matrix von geringerer Dichte.

[0012] Das Einsatzmaterial kann mit dem zuvor beschriebenen elektrolytischen Verfahren zu einer Blockform reduziert werden und das Ergebnis ist ein spröder Block, der leicht zu Pulver aufgebrochen werden kann.

[0013] Der verwendete Abbrandaustrag kann durch kostengünstigeres amorphes TiO_2 ersetzt werden. Die Hauptanforderung an dieses „Matrix“-Material ist, dass es ohne weiteres sintert, wobei es im Laufe des Sinterprozesses zu einer wesentlichen Schrumpfung kommt. Jedes beliebige Oxid oder Gemisch von Oxiden, die diese Kriterien erfüllen, wäre verwendbar. Im Falle von TiO_2 bedeutet dies, dass die Partikelgröße geringer als etwa 1 um sein muss. Es wird angenommen, dass wenigstens 5 % des Matrixmaterials anwesend sein müssen, um dem gesinterten Produkt eine signifikante Festigkeit zu geben.

[0014] Die Ausgangskörnchen für dieses Verfahren brauchen kein Rutilsand zu sein, sondern könnten mit einem Sinter- und Zerkleinerungsprozess hergestellt werden, und im Prinzip gibt es keinen Grund anzunehmen, dass Legierungspulver nicht über diesen Weg hergestellt werden könnten.

[0015] In jedem der zuvor erwähnten Verfahren kann X ein Metallloid wie Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff oder Stickstoff sein; vorzugsweise ist X Sauerstoff. M_1 kann ein Element der Gruppe IVA sein, wie Ti, Si, Ge, Zr, Hf, Sm, Nd, Mo, Cr, Nb oder eine Legierung aus beliebigen der vorangehenden Metalle; vorzugsweise umfasst M_1 Titan. Ein bevorzugter Elektrolyt, M_2Y , ist Calciumchlorid ($CaCl_2$). Zu anderen geeigneten Elektrolyten gehören unter anderem Chlo-

ridschmelzen aller geläufigen Alkali- und Erdalkalimetalle. Andere bevorzugte Metalle für M_2 sind Barium, Caesium, Lithium, Strontium und Yttrium. Die Anode der Zelle besteht vorzugsweise aus einem relativ inerten Material. Ein geeignetes Anodenmaterial ist Graphit.

[0016] Verarbeitungsbedingungen, die für die günstige Auflösung des Kontaminanten X geeignet sind, setzen voraus, dass das Potential der Zelle vorzugsweise auf einem Potential gehalten wird, das geringer als das Zersetzungspotential des geschmolzenen Elektrolyts M_2Y im Laufe des Prozesses ist. Wenn man Polarisation und Widerstandsverluste in der Zelle berücksichtigt, dann wird man verstehen, dass das Zelpotential auf einem Pegel gehalten werden kann, das gleich dem oder geringfügig höher als das Zersetzungspotential von M_2Y ist, und trotzdem das gewünschte Ergebnis erzielt werden kann. Das Potential kann mit potentiostatischen Verfahren geregelt werden.

[0017] Außerdem wird bevorzugt, dass die Temperatur der Zelle auf einer erhöhten Temperatur gehalten wird, die erheblich über dem Schmelzpunkt von M_2Y , aber unter dem Siedepunkt von M_2Y liegt. Wenn M_2Y $CaCl_2$ ist, dann schließen geeignete Verarbeitungsparameter ein Potential von bis zu etwa 3,3 V und eine Verarbeitungstemperatur zwischen etwa 825 und 1050°C ein.

[0018] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Metall- oder Legierungsschaums bereit, das die folgenden Schritte beinhaltet:

- A. Auswählen eines partikulären Einsatzmaterials mit geeigneten Anteilen eines Metalloxids oder einer Kombination von Metalloxiden zur Bildung des/der aufgeschäumten Metalls oder Legierung;
- B. Vermischen des Einsatzmaterials mit einem Bindemittel zur Bildung eines Schlamms;
- C. Herstellen eines aufgeschäumten Vorformlings aus dem Schlamm und Trocknen des Vorformlings zur Entfernung des Bindemittels;
- D. Sintern des getrockneten Vorformlings zum Erzeugen eines gebundenen Schaums;
- E. Einleiten des gesinterten Vorformlings in eine elektrochemische Zelle, wobei die Zelle einen flüssigen Elektrolyten enthält, der eine Salzschmelze oder ein Salzgemisch umfasst, allgemein als M_2Y bezeichnet, in dem Sauerstoff löslich ist;
- F. Durchführen einer Elektrolyse unter Bedingungen, die für eine selektive Auflösung von Sauerstoff günstig sind, die gegenüber einer Absetzung des M_2 -Kations bevorzugt wird; und
- G. nach der Elektrolyse Wiedergewinnen des Metall- oder Legierungsschaums von der Kathode der elektrochemischen Zelle.

[0019] Günstigerweise ist das Bindemittel Wasser. Vorzugsweise wird der Vorformling vor dem Trocknen in Schritt C aufgeschäumt, indem ein Gas durch den Schlamm geblasen wird. Neben der Entfernung von einem Teil des Wassers aus dem Vorformling und der Unterstützung des Trocknungsprozesses resultiert dieser Schritt in der Bildung von Bläschen in dem Vorformling, die in dem Schaum als Zellen zurückgehalten werden. Alternativ können Schaumbildner in den Schlamm eingeführt werden, um Gasbläschen in dem Körper des Vorformlings zu bilden. Optional kann der Vorformling in Schritt C erzeugt werden, indem der Schlamm in die offenen Zellen eines Schamartikels gefüllt wird, der in der gewünschten Netzform des Vorformlings bereitgestellt wird. Diese Schaumschablone sollte aus einem Material mit einem Verdampfungspunkt bestehen, der wesentlich geringer als der Schmelzpunkt des/der aufzuschäumenden kontaminierten Metalls oder Legierung ist. Die Schaumschablone kann dann anschließend abgebrannt werden, so dass ein Netz offener Zellen innerhalb des resultierenden Metallartikels zurückbleibt.

[0020] In einer Ausgestaltung des Verfahrens wird eine Menge von zerkleinertem Titanoxideinsatzmaterial mit etwa 300 ml Wasser je Kilo des Einsatzmaterials vermischt und in eine Form des gewünschten aufgeschäumten Artikels gegeben. Die Abmessungen des Artikels liegen in der Größenordnung von einigen Zentimetern. Luft wird durch die Form geblasen, um die Aufschäumung des Vorformlings zu unterstützen. Der Vorformling wird dann bei Raumtemperatur und Druck etwa 5 Tage lang trocknen gelassen. Nach dem Trocknen wird der Artikel in einem Ofen zwischen etwa 1100°C und 1300°C ungefähr 2 Stunden lang gesintert.

[0021] Der gesinterte Artikel wird dann in eine elektrochemische Zelle eingeführt, die ein Calciumchloridschmelzbad und eine Kohlenstoffgraphitanode umfasst, und eine Elektrolyse findet mit dem zuvor beschriebenen Verfahren statt, um den kontaminierenden Sauerstoff zu entfernen. Nach dem Entfernen der gewünschten Sauerstoffmenge mit diesem Verfahren wird der gereinigte aufgeschäumte Titanartikel aus der Zelle genommen.

[0022] Der Fachperson werden verschiedene Anwendungsbereiche für Metallschäume, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren produziert werden, in den Sinn kommen.

[0023] Ein Anwendungsbereich kann die Herstellung von Schutzausrüstungen sein. Eine aufgeschäumte Titanlegierung wie eine Ti-6Al-4V-Legierung kann zu einer Netzform der Schutzausrüstung gemäß der Erfindung vorgeformt werden. Die aufgeschäumte Legierung ist wesentlich leichter als eine Schutzausrüstung voller Dichte mit ähnlich hohen

Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften und mit ähnlichen Hochtemperatureigenschaften. Die Aufschäumung hat den zusätzlichen Vorteil, dass die aufgeschäumte Struktur bei einem Aufprall zusammenzubrechen beginnt, wodurch Energie von dem die Schutzausrüstung durchdringenden Projektil absorbiert und das Risiko oder Ausmaß einer Verletzung der geschützten Personen wesentlich reduziert wird.

[0024] Ein weiterer Anwendungsbereich kann die Herstellung orthopädischer und anderer medizinischer Implantate sein. Titanlegierungen sind weithin als gute Biomaterialien anerkannt, da sie in der von einem menschlichen Körper bereitgestellten Umgebung relativ inert sind. Jüngste Entwicklungen infolge orthopädischer Forschungen legen nahe, dass die Lebensdauer eines Implantats und die Gesundheit von Gewebe, das das Implantat umgibt, stark verbessert werden können, wenn das Implantat eine gerändelte oder anderweitig mit Vertiefungen versehene Oberfläche aufweist. Gewebe, insbesondere Knochengewebe, das die mit Vertiefungen versehene Oberfläche des Implantats umgibt, wächst in die Vertiefungen hinein, so dass eine Verankerung für das Implantat bereitgestellt wird und es zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Last des Implantats auf den Knochen kommt. Es ist weithin anerkannt, dass Knochenfestigkeit und -gesundheit durch lang anhaltende Zeiten einer Unterbelastung gefährdet werden, und folglich kann die Knochengesundheit durch die Bereitstellung von Vertiefungen oder Kanälen innerhalb eines orthopädischen Implantats verbessert werden.

[0025] Durch Verwenden der vorliegenden Erfindung können aufgeschäumte Titanlegierungimplantate bereitgestellt werden, indem der Vorformling nahe der Netzform des Implantats geformt wird. Da die Schaumstruktur Kanäle aufweist, die in unterschiedlichen Richtungen durch das Implantat verlaufen, kann ein(e) außerordentliche(r) Verankerung und Lasttransfer zum Knochen vorhergesagt werden. Sind die Aufpralllasten des Implantats besonders hoch, dann kann es erwünscht sein, einen Legierungskern voller Dichte an dem Implantat mit einer äußeren aufgeschäumten Lage beizubehalten. Dies kann ohne weiteres erreicht werden, indem ein Kern voller Dichte im Zentrum des Vorformlings platziert und mit dem aufzuschäumenden Schlamm beschichtet wird. Bisherige Versuche, Artikel dieser Art zu erhalten, beinhalteten das Bohren von Löchern in das Implantat voller Dichte oder andere komplexe oder umständliche Bearbeitungsvorgänge, die alle signifikant zu den Kosten des Implantats beitragen, die Beschädigung der strukturellen Intaktheit des Implantats riskieren und ein weit weniger ungeordnetes und umfangreiches Netz aus Kanälen bereitzustellen, durch die der Knochen wachsen kann. Folglich kann das vorliegende Verfahren angewendet werden, um ein

kosteneffektiveres Produkt mit wesentlich verbesserten klinischer Leistung bereitzustellen.

[0026] Zu anderen Anwendungsbereichen für erfundungsgemäß hergestellte Metallschäume gehören die Herstellung von Filtern, Schallschutzanwendungen, vor allem in Umgebungen mit hoher Temperatur oder hoher Korrosion, und jede beliebige strukturelle Anwendung, die eine hohe Festigkeit und Steifigkeit bei geringem Gewicht voraussetzt. Solche strukturellen Anwendungen können Flugzeugkomponenten, Windradpropeller und dergleichen beinhalten.

QUELLENANGABEN IN DER BESCHREIBUNG

[0027] Die von der Anmelderin angeführten Quellen werden lediglich der Einfachheit halber gegeben. Sie stellen keinen Bestandteil des europäischen Patentdokuments dar. Obschon größte Sorgfalt bei der Zusammenstellung der Quellenangaben angewendet wurde, können Fehler oder Auslassungen nicht ausgeschlossen werden. Die EPO übernimmt diesbezüglich keine Haftung.

[0028] In der Beschreibung werden die folgenden Patentdokumente genannt:

- * WO 9964638 A [0002]
- * GB 2359564 A [0002] [0003]
- * GB 2362164 A [0002] [0003]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Metall- oder Legierungsschaums, das die folgenden Schritte beinhaltet:

- A. Auswählen eines partikulären Einsatzmaterials mit geeigneten Anteilen eines Metalloxids oder einer Kombination von Metalloxiden zur Bildung des/der aufgeschäumten Metalls oder Legierung;
- B. Vermischen des Einsatzmaterials mit einem Bindemittel zur Bildung eines Schlamm;
- C. Herstellen eines aufgeschäumten Vorformlings aus dem Schlamm und Trocknen des Vorformlings zur Entfernung des Bindemittels;
- D. Sintern des getrockneten Vorformlings zum Erzeugen eines gebundenen Schaums;
- E. Einführen des gesinterten Vorformlings in eine elektrochemische Zelle, wobei die Zelle einen flüssigen Elektrolyten enthält, der eine Salzschmelze oder ein Salzgemisch umfasst, allgemein als M_2Y bezeichnet, in dem Sauerstoff löslich ist;
- F. Durchführen einer Elektrolyse unter Bedingungen, die für eine selektive Auflösung von Sauerstoff günstig sind, die gegenüber einer Absetzung des M_2 -Kations bevorzugt wird; und
- G. nach der Elektrolyse Wiedergewinnen des Metall- oder Legierungsschaums von der Kathode der elektrochemischen Zelle.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Vor-

formling durch Leiten eines Gases durch den Schlamm aufgeschäumt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Vorformling durch Gas aufgeschäumt wird, das in einer chemischen Reaktion organischer Schaumbildner entsteht, und der Schaum dann angezündet wird, um das organische Material zu entfernen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Vorformling durch Infiltrieren eines natürlichen oder synthetischen Polymerschaums mit dem Schlamm hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Verdampfungspunkt der Schaumschablone geringer ist als der Schmelzpunkt des aufzuschäumenden Metalloxids oder gemischten Metalloxids.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Vorformling nahe der Netzform eines vorgesehenen Metall- oder Legierungsgegenstands ist.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Metalloid TiO_2 ist.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei Y Chlorid ist.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei M_2 Calcium ist.

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Legierung eine Beta-Titan-Legierung ist.

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, das ferner das Anwenden eines Metallbearbeitungsprozesses am Metall- oder Legierungsschaum umfasst, nachdem er wiedergewonnen wurde.

12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche zur Herstellung einer Schutzausrüstung.

13. Verfahren nach Anspruch 12 zur Herstellung einer Schutzausrüstung, die eine Ti-6Al-4V-Legierung umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13 zur Herstellung einer Schutzausrüstung, die eine offene Porosität aufweist.

15. Orthopädisches Implantat für einen menschlichen oder tierischen Körper, das mit dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11 erhalten wird, wobei das genannte Implantat einen völlig kompakten Kern und eine äußere Schaumlage umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen