



Patent beschränkt
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.⁵: **A 61 K 6/06**
A 61 C 13/083

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD A 61 K / 290 533 7	23. 05. 86	02. 09. 87	21. 07. 94

(30) Unionspriorität:

(72) Erfinder: Lorenz, Renate, 01454 Radeberg, DE; Korf, Rainer, Dipl.-Ing.-Ök., 01454 Radeberg, DE;
Pfenning, Detlef, 01454 Radeberg, DE; Häßler, Claus, Dipl.-Chem., 04155 Leipzig, DE
(73) Patentinhaber: Keradenta-Wilde GmbH, Juri-Gagarin-Str. 13/15, 01454 Radeberg, DE
(74) Vertreter: Kersten und Minge, Pat.-Anwältinnen, Poetenweg 18, 04469 Lützschena

(54) Kernmasse für einen metallkeramischen Verbund

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 2 632 871 B 2 DE 2 525 274 C 2 DE-AS 1 441 346 DE-PS 1 441 336

Erfindungsanspruch:

Kernmasse für einen metallkeramischen Verbund zur Herstellung von Zahnersatz, bestehend aus einem Kronen- und Brückengerüst aus einer Nichtedelmetalllegierung der Grundtypen Nickel-Chrom und Kobalt-Chrom und einem mehrschichtigen Aufbau mit weiteren aufbrennbaren dentalkeramischen Massen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kernmasse folgende Zusammensetzung hat:

SiO ₂	35–38 Gew.-%
Al ₂ O ₃	20–22 Gew.-%
Na ₂ O	7–8 Gew.-%
Li ₂ O	0,1–1 Gew.-%
K ₂ O	8–9 Gew.-%
CaO	0,1–1 Gew.-%
B ₂ O ₃	1–2 Gew.-%
ZrO ₂	3–4 Gew.-%
TiO ₂	22–24 Gew.-%

und daß die Kernmasse aus einer homogenen Mischung aus

- einer transparenten leicht fließenden Benetzerfritte mit 13–14,5 Gew.-% Na₂O, 9–11,5 Gew.-% K₂O, 0,5–1,5 Gew.-% CaO, 1–2 Gew.-% B₂O₃, 10–11,5 Gew.-% Al₂O₃, 7–8 Gew.-% ZrO₂, 7–8 Gew.-% TiO₂ und 48–52 Gew.-% SiO₂,
- einer gesinterten Opakerkomponente I mit 1,5–2,5 Gew.-% Na₂O, 1,5–2,5 Gew.-% K₂O, 0–0,1 Gew.-% CaO, 2–3 Gew.-% B₂O₃, 33–36 Gew.-% Al₂O₃, 48–52 Gew.-% TiO₂ und 0–12 Gew.-% SiO₂ und
- einer gesinterten Opakerkomponente II mit 2–3 Gew.-% Na₂O, 16–18 Gew.-% K₂O, 1–2 Gew.-% Li₂O, 0–0,5 Gew.-% CaO, 20–22 Gew.-% Al₂O₃, 4–5 Gew.-% TiO₂ und 52–54 Gew.-% SiO₂ besteht, wobei der Bestandteil a) zu 40–50 Gew.-%, der Bestandteil b) zu 30–40 Gew.-% und der Bestandteil c) zu 10–20 Gew.-% in der Mischung enthalten ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine aufbrennbare Kernmasse für einen metallkeramischen Verbund zur Herstellung von Zahnersatz, bestehend aus einem Kronen- und Brückengerüst aus einer Nichtedelmetalllegierung des Grundtyps Nickel-Chrom oder Kobalt-Chrom und einem mehrschichtigen Aufbau mit weiteren aufbrennbaren dentalkeramischen Massen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Metallkeramik gewann in den letzten Jahrzehnten seit Einführung des Vakuum-Brennverfahrens sprunghaft an Bedeutung. Aus ökonomischen Gründen, aber auch aus der Sicht werkstoffkundlicher Aspekte wurden dentale Brückengerüste aus Nichtedelmetalllegierungen entwickelt, die sich durch ausreichende Korrosionsfestigkeit im Mundmilieu auszeichnen, hohe Festigkeit aufweisen, unter den Bedingungen eines zahntechnischen Labors verarbeitbar sind und auf die sich dentalkeramische Massen dauerhaft aufbrennen lassen.

Nach der DE-PS 1 441 336 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Dentalteils, insbesondere aus einer Metallunterlage und einer Porzellankappe bekannt, bei dem die Zusammensetzung der Porzellanmasse herkömmlichen quarzverstärkten dentalkeramischen Massen entspricht und als Hauptkomponente Orthoklas-Feldspat enthält. Die Porzellanmasse weist außer dem mit dem Feldspat eingebrachten Aluminiumoxid keine weiteren Opakerkomponenten auf. Zur Abdeckung des Metallgerüsts muß deshalb die Porzellanmasse in einer relativ starken Schicht aufgebracht werden.

Die DE-AS 2 632 871 gibt ein Verfahren zur Herstellung einer porzellanüberzogenen Metallkrone an, bei dem man vor dem Aufbringen des Porzellanüberzuges auf die Metallkrone eine Schicht aus einem Bindemittel, eine Schicht aus einem Gemisch aus einem Bindemittel und einem keramischen Material oder eine Schicht aus einem keramischen Material, und eine Schicht aus einem Gemisch aus einem keramischen Material und einem Porzellan aufdampft. Als Bindemittel werden Molybdän, Tantal, Niob, ein pulverförmiges Gemisch von Nickel, Chrom und Aluminium oder ein pulverförmiges Gemisch von Nickel und Aluminium verwendet. Das keramische Material kann dabei aus Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid oder ein Gemisch von Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid und Porzellan bestehen. Zur Herstellung der Metallkronen können nach den genannten Verfahren Kobalt-Chrom, Nickel-Chrom, jedoch auch Edelmetalllegierungen verwendet werden.

Das direkte Aufbrennen von dentalkeramischen Materialien in mehreren Schichten auf Legierungen auf der Grundlage, hauptsächlich von Gold, Platin und Palladium sowie auf der Basis einer Rhenium enthaltenen Legierung zum Anfertigen von individuell geformten keramischen Zahnersatzteilen wird in der DE-OS 1 441 346 beschrieben. Das darin benannte opake Grundemail stellt eine homogene dentalkeramische Masse folgender oxidischer Zusammensetzung dar: 53,64 Gew.-% SiO₂,

18,18 Gew.-% Al_2O_3 , 2,98 Gew.-% TiO_2 , 1,32 Gew.-% CaO , 9,35 Gew.-% K_2O , 6,35 Gew.-% Na_2O , 1,36 Gew.-% ZrO_2 , 4,76 Gew.-% SnO_2 und 1,34 Gew.-% B_2O_3 . Die opake Wirkung des Grundemails wird vorzugsweise durch den Einbau von SnO_2 und TiO_2 in die aufbrennfähige Masse erreicht.

Eine Lösung des Haftproblems zwischen einer Nichtedelmetalllegierung für Zahnrestorationen und Porzellan über ein erfindungsgemäßes Bindemittel gibt die DE-OS 2525274 an. Es wird ein Bindemittel vorgeschlagen, daß in Form einer Aufschlämmung aufgestrichen und gebrannt wird, um so die Oberfläche für eine Bindung mit dem Porzellan zu bilden. Das Bindemittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus den folgenden Bestandteilen besteht: Goldpulver 34–52 Gew.-%, Porzellan 13,1–30,6 Gew.-%, Zirkoniumoxid 4,4–8,74 Gew.-% und der Rest aus flüssigem Flußmittel besteht, daß fähig ist zur Umsetzung unter Bildung von Schichten aus zähfesten Oxiden auf einer Legierung, an denen Porzellan haftet. Das flüssige Flußmittel soll dabei ein niedrig schmelzendes Flußmittel (Borsäureanhydrid, Boroxid, Natriumborat) sein, das in einem Trägerstoff, wie Glycerin oder Alkohol löslich ist. Durch Zugabe eines thixotropen Mittels sollen die Auftrageseigenschaften des Gemisches verbessert werden. Das Bindemittel ist für Legierungen, die als Hauptkomponenten Nickel und Chrom enthalten, vorzugsweise geeignet.

Das Porzellan, das auf die erfindungsgemäße Bindemittelschicht aufgebracht werden kann, soll dabei einen Erweichungspunkt von etwa 1200–1400°C haben.

Bei den genannten Verfahren sind aufwendige und komplizierte Vorbehandlungen des dentalen Gußstückes, wie Aufbringen und Aufbrennen von Bindemitteln, mechanisches Anbringen von Retentionen und Haftelementen, Auftragen von Metallschichten im Vakuum durch Bedampfen bzw. durch galvanotechnische Verfahren, chemische Oberflächenaktivierung, z. B. Anätzen mit Flußsäure oder elektrochemisches Korrodieren der Oberfläche im Dentallabor notwendig.

Ein weiterer Nachteil der angeführten Metallkeramiken ist darin zu sehen, daß diese Feldspatkeramiken sind. Feldspat ist ein Naturprodukt, das selbst innerhalb einer Lagerstätte Schwankungen in seiner mineralogischen und chemischen Zusammensetzung aufweist. Häufige Verunreinigungen sind Quarz, Glimmer und Kaolin und teilweise radioaktive Substanzen. Kali- und Natronfeldspäte sind in jedem Verhältnis mischbar und treten vergesellschaftet auf.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Angabe einer aufbrennbaren Kernmasse auf ein dentales Gußteil aus einer Nichtedelmetalllegierung zur Herstellung eines mehrschichtigen Zahnersatzaufbaus mit bekannten dentalkeramischen Massen mit einer guten klinischen Langzeitbewährung und hohen optisch-ästhetischen Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Kernmasse für einen metallkeramischen Verbund zu entwickeln, die sehr dünn auftragbar und biokompatibel ist, eine hohe Verbundfestigkeit und Bruchfestigkeit gewährleistet, eine gute hydrolytische und chemische Beständigkeit und eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit aufweist und keine toxisch wirkenden Oxide im Masseversatz enthält.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Kernmasse folgende Zusammensetzung hat:

SiO_2	35–38 Gew.-%
Al_2O_3	20–22 Gew.-%
Na_2O	7–8 Gew.-%
Li_2O	0,1–1 Gew.-%
K_2O	8–9 Gew.-%
CaO	0,1–1 Gew.-%
B_2O_3	1–2 Gew.-%
ZrO_2	3–4 Gew.-%
TiO_2	22–24 Gew.-%.

Die Kernmasse besteht aus einer homogenen Mischung aus

- einer transparenten leicht fließenden Benetzerfritte mit 13–14,5 Gew.-% Na_2O , 9–11,5 Gew.-% K_2O , 0,5–1,5 Gew.-% CaO , 1–2 Gew.-% B_2O_3 , 10–11,5 Gew.-% Al_2O_3 , 7–8 Gew.-% ZrO_2 , 7–8 TiO_2 und 48–52 Gew.-% SiO_2 ,
- einer gesinterten Opakerkomponente I mit 1,5–2,5 Gew.-% Na_2O , 1,5–2,5 Gew.-% K_2O , 0–0,1 Gew.-% CaO , 2–3 Gew.-% B_2O_3 , 33–36 Gew.-% Al_2O_3 , 48–52 Gew.-% TiO_2 und 10–12 Gew.-% SiO_2 und
- einer gesinterten Opakerkomponente II mit 2–3 Gew.-% Na_2O , 16–18 Gew.-% K_2O , 1–2 Gew.-% Li_2O , 0–0,5 Gew.-% CaO , 20–22 Gew.-% Al_2O_3 , 4–5 Gew.-% TiO_2 und 52–54 Gew.-% SiO_2 .

In der Mischung sind der Bestandteil a) zu 40–50 Gew.-% der Bestandteil b) zu 30–40 Gew.-% und der Bestandteil c) zu 10–20 Gew.-% enthalten.

Diese Kernmasse wird mit einem Gemisch aus Aqua destillata/Ethanol im Verhältnis 2:1 angeteigt und in dünn-sahniger Konsistenz gleichmäßig auf ein Kronen- oder Brückengerüst aufgetragen. Nach Durchführung der in der Metallkeramik üblichen Verfahrensschritte erfolgt der Brand bei $T = 750\text{--}960^\circ\text{C}$ aufsteigend unter Vakuum von $-0,96\text{ bar}$ im Vakuumbrennofen.

Ausführungsbeispiel

In einem System aufbrennfähiger dentalkeramischer Massen zum Anfertigen von festsitzendem Kronen- und Brückenersatz, bestehend aus einem metallischen Grundkörper auf der Basis einer dentalen Nichtedelmetalllegierung des Grundtyps Nickel-Chrom oder Kobalt-Chrom und einer mehrschichtigen keramischen Verblendung bildet die erfindungsgemäße Kernmasse die erste Schicht der Verblendung. Die Kernmasse besteht aus einer homogenen Mischung aus einer transparenten leicht fließenden Benetzerfritte mit einem Anteil am Gemisch von 45,5 Gew.-%, aus einer gesinterten Opakerkomponente I mit einem Anteil am Gemisch von 36,4% und aus einer gesinterten Opakerkomponente II mit einem Anteil am Gemisch von 18,1%.

Die im Tiegel erschmolzene, klar ausfließende Benetzerschmelze weist folgende chemische Zusammensetzung auf:

Na ₂ O	13–14,5 Gew.-%	Al ₂ O ₃	10–11,5 Gew.-%
K ₂ O	9–11,5 Gew.-%	ZrO ₂	7–8 Gew.-%
CaO	0,5–1,5 Gew.-%	TiO ₂	7–8 Gew.-%
B ₂ O ₃	1,0–2,0 Gew.-%	SiO ₂	48–52 Gew.-%

Die Benetzerfritte zeichnet für das Abfließen von Redox-Reaktionen im Grenzschichtbereich mit der sich beim Brennregime ausbildenden limitierten Oxidschicht des Nichtedelmetallsubstrats verantwortlich. Die chemische Zusammensetzung der Benetzerfritte garantiert trotz der Bestandteile von 7–8 Gew.-% TiO₂, 7–8 Gew.-% ZrO₂ und 10–11,5 Gew.-% Al₂O₃ ein transparentes Ausfließen, eine Eigenschaft, die für die physikalisch-chemische Wirkung der Kernmasse zur Erreichung maximaler Haftfestigkeit bedeutsam ist. Weiterhin ermöglicht sie ein für die intensive Benetzung des Nichtedelmetallsubstrats beim Aufbrennprozeß notwendiges gesteuertes Viskositätsverhalten trotz eines Al₂O₃-Anteils von 10–11,5 Gew.-%. Mit Hilfe der Benetzerfritte wird beim Aufbrennprozeß eine feste Bindung mit den Partikeln der Opakerkomponenten hergestellt, was letztlich u. a. in einer hohen Biegefestigkeit der Kernmasse seinen Niederschlag findet.

Die gesinterte Opakerkomponente I weist folgende chemische Zusammensetzung auf:

Na ₂ O	1,5–2,5 Gew.-%	Al ₂ O ₃	33–36 Gew.-%
K ₂ O	1,5–2,5 Gew.-%	TiO ₂	48–52 Gew.-%
CaO	0–0,1 Gew.-%	SiO ₂	10–12 Gew.-%
B ₂ O ₃	2–3 Gew.-%		

Durch den hohen Gehalt an TiO₂ wird eine gute Abdeckung des metallischen Grundkörpers erreicht. Die opake Wirkung wird noch durch den hohen Al₂O₃-Anteil unterstützt.

Die Opakerkomponente II weist folgende chemische Zusammensetzung auf:

Na ₂ O	2–3 Gew.-%	Al ₂ O ₃	20–22 Gew.-%
K ₂ O	16–18 Gew.-%	TiO ₂	4–5 Gew.-%
Li ₂ O	1–2 Gew.-%	SiO ₂	52–54 Gew.-%
CaO	0–0,5 Gew.-%		

Die Opakerkomponente II ist eine weniger deckende, kristalline Glasschmelze mit hoher Eigenfestigkeit. Sie dient unter anderem der Ausbildung einer definierten Oberflächenrauigkeit nach dem Aufbrennprozeß.

Eine bevorzugte Kernmasse besteht aus folgender chemischer Zusammensetzung:

Na ₂ O	7,46 Gew.-%	Al ₂ O ₃	20,51 Gew.-%
Li ₂ O	0,22 Gew.-%	ZrO ₂	3,40 Gew.-%
K ₂ O	8,12 Gew.-%	TiO ₂	22,68 Gew.-%
CaO	0,36 Gew.-%	SiO ₂	35,32 Gew.-%
B ₂ O ₃	1,90 Gew.-%		

Mit dieser Lösung konnte die Vielzahl der physikalisch-chemischen, medizinischen und verarbeitungstechnischen Anforderungen derart optimiert werden, daß eine Langzeitbewährung im Mundmilieu garantiert ist. Von entscheidender Bedeutung sind die Redox-Reaktionen zwischen Kernmasse und Nichtedelmetalllegierung im Grenzschichtbereich und die Prozesse der Kristallumwandlung bzw. Kristallneubildung und dabei speziell die Ausbildung von Leuzitkristallen, die an sich nur durch den Kalifeldspat gebildet werden. Die Höhe des Leuzitanteiles bestimmt den Wärmeausdehnungskoeffizienten, das Erweichungsverhalten und die Trübung des Systems. Die aufgebraunte Kernmasse weist eine sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit auf.

Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung besteht darin, daß es sich bei der Kernmasse um eine synthetische Metallkeramik handelt. Die drei Komponenten – die Benetzerfritte, die Opakerkomponente I und die Opakerkomponente II – werden in einem vorangegangenen Schmelzprozeß aus hochreinen Oxiden erschmolzen. Durch diese chemische Zusammensetzung und eine genau festgelegte Temperaturbehandlung bildet sich eine definierte Menge Leuzit und damit ein stets gleichbleibendes Ausdehnungsverhalten der Schmelzen. Unkontrolliert auftretende Fehler durch die Verunreinigungen des natürlichen Feldspates (z. B. Spätsprünge) werden dadurch vermieden.

Der relativ geringe Gehalt an Alkalien und Erdalkalien und die vergleichbar hohen Anteile an SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ und ZrO₂ garantieren eine gute hydrolytische und chemische Beständigkeit der Kernmasse. Die Schlagfestigkeit, ermittelt nach DIN 51 155, beträgt 1 180 N. Die Biegebruchfestigkeit und der Wärmeausdehnungskoeffizient werden vergleichend in tabellarischer Form dargestellt:

Bezeichnung der Masse/ Hersteller	LAK $\alpha_{600^{\circ}\text{C}}$	Biegebruchfestigkeit σ
Grundmasse VMK Vita	$15,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	85 Nmm^{-2}
Grundmasse Biodent De Trey	$14,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	51 Nmm^{-2}
Grundmasse Duceram Ducera	$14,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	79 Nmm^{-2}
Grundmasse Compasit C Wilde-Dental	$14,7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	60 Nmm^{-2}
Kernmasse	$14,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	81 Nmm^{-2}

Die Kernmasse ist biokompatibel und weist keine toxisch wirkenden Oxide im Masseversatz auf. Ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihre Masse- bzw. Oberflächenstruktur sind so ausgelegt, daß ein problemloses Aufbrennen weiterer dentalkeramischer Massen zur Realisierung eines spaltlosen und langzeitstabilen Mehrschichtaufbaus von Kronen und Brücken sowohl für Nichtedelmetalle als auch für Edelmetalle gewährleistet ist.