

(19)



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer:

AT 407 830 B

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

1561/99

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: A61K 6/04

(22) Anmeldetag:

10.09.1999

C22C 5/02

(42) Beginn der Patentdauer:

15.11.2000

(45) Ausgabetag:

25.06.2001

(56) Entgegenhaltungen:

JP 1087734A JP 56049534A JP 56013740A  
JP 6112256A EP 381994A1

(73) Patentinhaber:

DEGUSSA-HÜLS CEE GMBH  
A-1235 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

RABE UDO KAI DIPL.ING.  
WIEN (AT).

(54) HOCHGOLDHALTIGE, GELBE DENTALLEGIERUNG

AT 407 830 B

(57) Eine hochgoldhaltige, gelbe Dentallegierung zeichnet sich dadurch aus, daß sie aus mindestens 98,0 Gew.-% Gold und mindestens einem weiteren Bestandteil, nämlich Rhodium, Iridium, Ruthenium, Platin, Palladium, Silber und/oder Rhenium bzw. einer Kombination von mindestens zwei dieser Bestandteile, besteht. Die neue Legierung kann insbesondere mit üblichen Dentalkeramikmassen oder Dentalkunststoffen verblendet werden. Sie zeichnet sich durch eine überragende Korrosionsbeständigkeit aus. Weiterhin ist diese neue Legierung mit hoch- und niedrigschmelzenden Dentalkeramikmassen verblendbar und hat - verglichen mit Galvanoforming-Kronen - eine höhere mechanische Verzugsfestigkeit.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine hochgoldhaltige, gelbe Dentallegierung, die insbesondere mit handelsüblichen Dentalkeramikmassen oder Kunststoffen verbunden werden kann.

Infolge guter mechanischer Eigenschaften und hoher Korrosionsbeständigkeit nehmen hochgoldhaltige Legierungen bei der Herstellung von festsitzendem Zahnersatz eine besonders wichtige Stellung ein. Die für die Verarbeitung und den Einsatz der Legierung erforderlichen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeitseigenschaften (Härte, Zugfestigkeit, Dehngrenze, Bruchdehnung), werden über die spezifische Zusammensetzung der Legierungen, etwa über das Zulegieren anderer Edelmetallbestandteile, wie beispielsweise Palladium, Platin, Silber, oder unedler Bestandteile, wie beispielsweise Kupfer, Zink, Zinn, Indium, Mangan, eingestellt. Des Weiteren haben hauptsächlich unedle Bestandteile die Aufgabe, das Schmelzintervall der Legierungen zu senken und/oder als Haftoxidbildner für eine ausreichende Metall-Keramik-Verbundfestigkeit zu sorgen.

Durch das Zulegieren anderer, insbesondere unedler Bestandteile wird aber auch die Korrosionsfestigkeit der Legierungen und damit die individuelle Verträglichkeit negativ beeinflußt. Zur Begrenzung eventueller Schädigungen durch die Korrosionsprodukte wird in der ISO 8891 (1993) "Dental-Gußlegierungen mit einem Edelmetallanteil von 25 % bis unter 75 %" ein maximal zulässiger Korrosionsabtrag von  $100 \mu\text{m}/\text{cm}^2/\text{Woche}$  festgelegt. Das in dieser Norm beschriebene Testverfahren wird auch als Standard-Korrosionsprüfung von hochgoldhaltigen und keramisch verbindbaren Legierungen durchgeführt.

In jüngster Zeit sind einige übliche, in hochgoldhaltigen Dentallegierungen enthaltene Bestandteile in Verdacht geraten, unter gewissen Umständen (bspw. bei erhöhter Korrosion infolge Verarbeitungsfehler) zu gesundheitlichen Schädigungen der Patienten zu führen oder beizutragen. Da des Weiteren in den vergangenen Jahren die Häufigkeit von allergischen Reaktionen in der Bevölkerung zugenommen hat, hatte die vorliegende Erfindung u.a. das Ziel, die Anzahl der Legierungsbestandteile auf ein Minimum zu reduzieren und hierbei nur unbedenkliche oder edle Bestandteile einzusetzen. Ebenso sollte damit eine deutlich bessere als die normativ geforderte Korrosionsfestigkeit erzielt werden.

Diese Aufgaben werden mit der in den Ansprüchen gekennzeichneten hochgoldhaltigen, gelben Edelmetalllegierung gelöst.

Die erfindungsgemäßen Legierungen zeichnen sich durch eine derart hohe Korrosionsstabilität aus, daß mit den dem Stand der Technik entsprechenden modernen Analysemethoden keinerlei Korrosionsprodukte nachweisbar sind. Damit kann eine Unverträglichkeitsreaktion auf einen in den vorliegenden Legierungen enthaltenen Bestandteil ausgeschlossen werden.

Die in der US-Patentschrift 5.922.276 beschriebenen hochgoldhaltigen Legierungen enthalten dagegen Zink und Indium. Es ist bekannt, daß diese Elemente bei den Korrosionsvorgängen bevorzugt in Lösung gehen.

Eine zusätzlich erwünschte Eigenschaft moderner goldhaltiger Dentallegierungen ist das Vorhandensein einer deutlich gelben Legierungsfarbe sowie eines hellen Haftoxides. Mit dieser Eigenschaft kann gewährleistet werden, daß der mit Keramik oder Kunststoff verbundene Zahnersatz ein natürliches, ästhetisches Aussehen aufweist, welches ihn von natürlichen Zähnen nicht mehr unterscheidbar macht. Da die erfindungsgemäßen Legierungen nur einen geringen Anteil (<2,0%) an "weißen" Legierungsbestandteilen aufweisen, die darüber hinaus infolge ihrer geringen Oxidationsneigung nur in geringem Ausmaß Oberflächenoxide bilden, werden diese ästhetischen Anforderungen erfüllt.

Für das Aufschmelzen bzw. das Vergießen von Dentallegierungen stehen unterschiedliche Schmelztechnologien zur Verfügung. Die verschiedenen Schmelzaggregate werden u.a. nach der Art und Weise der für den Schmelzvorgang erforderlichen Energiezuführung unterschieden: Flammengußvorrichtungen, widerstandsbeheizte Schmelzvorrichtungen und Hochfrequenzanlagen. Bei Hochfrequenzanlagen wird über elektromagnetische Ankopplung der zu schmelzenden Legierung die notwendige Gießtemperatur eingestellt. Die im Patent EP 0 691 123 B1 beschriebenen hochgoldhaltigen Legierungen mit Titan- und/oder Tantalgehalt können aufgrund der starken Oxidations-/Verschlackungsneigung der Zusätze nur in Hochfrequenzanlagen oder Vakuum-Druckgußanlagen, welche beispielsweise über eine Argon-Schutzgaseinrichtung verfügen, vergossen werden. Die erfindungsgemäßen Legierungen lassen sich dagegen infolge ihrer spezifischen Zusammensetzung in allen gängigen Gießvorrichtungen verarbeiten.

Des Weiteren zeichnen sich die erfindungsgemäßen Legierungen durch die Eigenschaft aus,

mehrfach unter Beibehaltung ihrer Legierungszusammensetzung und der spezifischen Eigenschaften vergossen zu werden. Durch die nicht vollkommen zu unterdrückende Verschlackung des Titan- oder Tantalgehaltes der im Patent EP 0 691 123 B1 beschriebenen Legierungen und der damit einhergehenden Veränderung der mechanischen Eigenschaften sind diese nur begrenzt wiedervergießbar.

Bei der in den letzten Jahren auch auf dem Dentalsektor verwendeten Galvanoforming-Technologie werden mit Dentalkeramikmassen verblendbare Einzelkronen gefertigt. Bei diesem Verfahren wird eine dünne Feingoldschicht (ca. 0,2 mm - 0,4 mm) auf ein elektrisch leitendes Objekt abgeschieden. Die zu den erfindungsgemäßen Legierungen führende Entwicklung hatte u.a. das Ziel, neben einer vergleichbaren Biokompatibilität (siehe die obigen Ausführungen zur Korrosionsfestigkeit) zusätzlich eine Erhöhung der Festigkeit, insbesondere der die mechanische Verformungsfestigkeit widerspiegelnden 0,2 %-Dehngrenze, zu erreichen. So ist es gelungen, durch die beschriebenen Edelmetallzusätze eine Kornfeinung bis 200 Körner/mm<sup>2</sup> einzustellen. Infolgedessen erreichen die beschriebenen Legierungen 0,2 %-Dehngrenzen-Werte bis 60 N/mm<sup>2</sup> (vgl. Feingold: 30 N/mm<sup>2</sup>) und Bruchdehnungswerte bis 73 % (vgl. Feingold: 28 %). Mit der Verbesserung dieser Eigenschaften ist eine tendenziell höhere mechanische Verzugsfestigkeit des Zahnersatzes gegeben.

Die Zuverlässigkeit des metallkeramischen Verbundes hängt in hohem Maße von der Kompatibilität der Legierung mit der Verblendkeramik ab. Herkömmliche Dentalkeramiken weisen einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) im Bereich von 13,5 - 15,0 µm/mK auf. Die seit einigen Jahren verfügbaren niedrigschmelzenden Keramiken besitzen Wärmeausdehnungskoeffizienten um 16 µm/mK. Zur Minimierung thermischer Spannungen ist es erforderlich, daß die Legierung einen ähnlichen bzw. einen sogar geringfügig höheren WAK als die Keramik besitzt. Dadurch gerät die Keramik beim Abkühlen nach dem Brand unter Druckspannung. Leichte Druckspannungen auf die Keramik wirken sich erfahrungsgemäß hinsichtlich der Metall-Keramik-Verbundfestigkeit im Unterschied zu Zugspannungen vorteilhaft aus. Die erfindungsgemäßen Legierungen haben Wärmeausdehnungskoeffizienten im für die zahntechnische Verblendung relevanten Temperaturbereich bis 600 °C zwischen 14,7 und 15,2 µm/mK. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Legierungen mit traditionellen (hochschmelzenden) und niedrigschmelzenden Keramikmassen gleichermaßen gut verblendbar sind. Erklärbar ist dieses vorteilhafte Verhalten einerseits mit der hohen Duktilität (vgl. Bruchdehnungswerte) der Legierungen, wodurch Spannungen zusätzlich abgebaut werden können. Andererseits ist aufgrund der geringen Masse der zu verblendenden Objekte eine schnelle Abkühlung möglich, wodurch infolge der Unterdrückung des Leucitkristallwachstums eine tendenzielle Reduzierung des WAK-Unterschiedes zwischen Legierung und Keramik erreicht wird.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

	Beispiele	Härte HV5	0,2 %-Dehn- grenze (MPa)	Bruch- dehnung (%)	Kornanzahl (Körner/mm <sup>2</sup> )	Korrosion (µg/cm <sup>2</sup> /7d)
40	AuRh0,5	30	58	59	200	<0,1
	AuRh1,0	30	60	73	210	<0,1
	AuIr0,1	29	36	39	16	<0,1
	Vergleichs- beispiel					
45	(nicht erfindungs- gemäß)					
	AuIn0,25					
	Zn0,25	36	-	-	-	1,8

50

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Hochgoldhaltige, gelbe Dentallegierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mindestens 98,0 Gew.-% Gold und mindestens einem weiteren Bestandteil, nämlich Rhodium, Iridium, Ruthenium, Platin, Palladium, Silber und/oder Rhenium bzw. einer Kombination von min-

- destens zwei dieser Bestandteile, besteht.
- 2. Hochgoldhaltige Dentallegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Bestandteil Rhodium enthält.
  - 3. Hochgoldhaltige Dentallegierung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 5 99,0 Gew.-% Gold und 1,0 Gew.-% Rhodium besteht.
  - 4. Verwendung der Dentallegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Gußlegierung.
  - 5. Verwendung der Dentallegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zum Verblenden mit Dentalkeramikmassen oder Kunststoffen.

10

**KEINE ZEICHNUNG**

15

20

25

30

35

40

45

50

55