



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 036 663 B3** 2007.11.22

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 036 663.8**
(22) Anmeldetag: **05.08.2006**
(43) Offenlegungstag: –
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **22.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C04B 38/00** (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01)
C04B 35/119 (2006.01)
C04B 35/486 (2006.01)
A61C 13/083 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

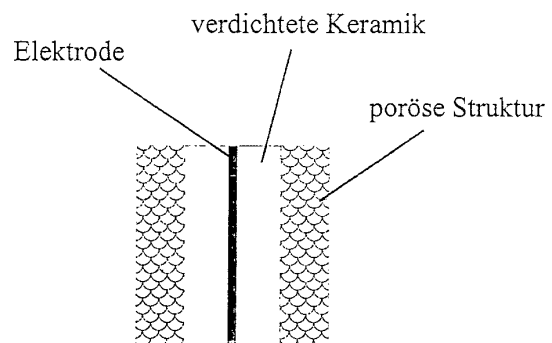
(73) Patentinhaber:
Universität des Saarlandes, 66132 Saarbrücken, DE

(72) Erfinder:
Clasen, Rolf, Prof. Dr., 66125 Saarbrücken, DE;
Zeiner, Johannes, 66117 Saarbrücken, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 103 20 936 A1
EP 103 20 936 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers mittels Elektrophorese und anschließender Sinterung und dessen Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung keramischer Formkörper, insbesondere von Zahnimplantaten, wobei in den anfänglichen Arbeitsschritten ein poröser Rohling auf einer Elektrode mittels Elektrophorese abgeschieden und anschließend getrocknet und lediglich angesintert wird, so dass eine Restporosität erhalten bleibt. In den weiteren Herstellungsschritten wird weiteres Material mittels Elektrophorese auf dem Rohling zu dessen Verdichtung und weiteren Aufbau abgeschieden und dann lediglich in einem Teilbereich dichtgesintert, so dass der fertige Formkörper Bereiche unterschiedlicher Porosität aufweist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers aus Zirkonoxid oder Aluminiumoxid oder Mischungen beider Stoffe mittels Elektrophorese und anschließender Sinterung. Durch die Erfindung wird eine Geometrie für ein Zahnimplantat und ein Verfahren zur Herstellung realisiert.

Stand der Technik

[0002] Zahnimplantate müssen auf Grund ihres Einsatzes in der Mundhöhle des Patienten mehrere grundlegende Eigenschaften erfüllen. Dabei müssen sie erstens inert gegen das Milieu im Mund bzw. gegen Speichel sein. Gleichzeitig sollen die Implantate jedoch auch das Einwachsen des Knochens fördern, so dass ein fester Verbund entsteht, der schlüssig im Kieferknochen verankert ist und Relativbewegungen des Implantats gegen das Hartgewebe verhindert. Man erreicht dies durch die Anpassung des Elastizitätsmoduls. Dies alles muss mit einer mechanischen Stabilität, d.h. einer hohen Bruchfestigkeit, kombiniert werden, die der Belastung des Kauens Stand hält. In der jüngsten Zeit kommen auch ästhetische Aspekte hinzu, so dass Materialien erwünscht sind, die die oben genannten Eigenschaften mit einem natürlichen Aussehen vereinen.

[0003] Im Bereich der Keramiken haben sich bereits Aluminiumoxid, Zirkonoxid bzw. Verbunde aus beiden als Verblendungen bzw. als Kronen und Brücken etabliert. Neben ihren Festigkeitseigenschaften kommt ihre Farbe der natürlichen Farbe eines menschlichen Zahns sehr nahe. Zahnimplantate hingegen werden meistens aus einem Titanwerkstoff gefertigt. Im Gegensatz zu Kronen ist dabei ein großflächiger Kontakt zwischen Implantat und menschlichem Gewebe gegeben, so dass ein solcher Implantatwerkstoff folgende Eigenschaften erfüllen muss:

- 1) nicht toxisch
- 2) beständig gegen Zellflüssigkeit
- 3) bioaktiv oder biofunktional
- 4) E-Modul nahe dem des umschließenden Gewebes (siehe M.S. Schwarz, Mechanical complications of dental implants. Clin. Oral Implants Res. 11 (2000) 156–158.)

[0004] Titan als solcher hat den Vorteil, dass sein E-Modul dem des Knochens nahe kommt und die Titanoxid Passivierungsschicht den Werkstoff gegen Angriffe im Milieu des Mundes abschirmt. Biofunktionalität ist daher gegeben, wobei Bioaktivität nur durch Aufbringen einer aktiven Schicht, bestehend aus z.B. Hydroxylapatit oder Trikalziumphosphat, erreicht wird. Große Nachteile entstehen jedoch bei Beschädigung der Passivschicht, da dann Ionen aus dem Implantatwerkstoff gelöst werden und ins Gewebe gelangen. Dies kann neben Entzündungen auch zur

Zurückbildung des Zahnfleisches führen, wodurch der Zahnhals freiliegt und die graue Farbe des Werkstoffs zum Vorschein tritt. Damit sind neben den medizinischen Aspekten auch ästhetische Belange verletzt. Darüber hinaus muss ein solches Implantat in mehreren Schritten in den Kieferknochen einoperiert werden, wobei das Einschrauben zusammen mit dem Einwachsen in den Knochen den schwierigsten Teil darstellt.

[0005] Zurzeit ist mit Z-Systems (www.z-systems.com) ein Anbieter eines vollkeramischen Zahnimplantats aus Zirkonoxid vertreten. Aufgrund seiner hohen Festigkeit ist die Bearbeitung dieser Keramik jedoch mit einem hohen Werkzeugverschleiß verbunden, da dichtgesinterte Rohlinge bearbeitet werden müssen. Darüber hinaus werden diese zylinderförmigen Rohlinge mittels eines CAD/CAM Systems bearbeitet, so dass neben hohen Betriebskosten hohe Anschaffungskosten notwendig sind. Dies stellt für Zahntechniker oder Zahnärzte oftmals ein Problem dar. Unabhängig von dem hohen finanziellen Aufwand ergibt sich aus der Verwendung von Zirkonoxid mit Schraubgewinde ein großer Nachteil: Der diskontinuierliche Übergang zwischen Knochen und Implantat. Auf Grund der großen Differenz des E-Moduls kann es so zu Spannungen am Übergang kommen, welche zu einer Lockerung des Implantats führen.

[0006] Eine Alternative dazu bietet mit Tenax ein kanadischer Hersteller (www.tenaximplant.com/dentist/index.html), welcher zwar auch ein Titanimplantat anbietet, dabei das Schraubgewinde durch eine poröse Struktur aus Titan (mit Hydroxylapatit beschichtet) ersetzt. Dabei wird weder das Problem der Ästhetik gelöst, noch wird verhindert, dass Ionen bei Beschädigung des Titans in die Mundflora gelangen.

[0007] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Stifzahns zu schaffen, das die eingangs beschriebenen Nachteile vermeidet und insbesondere die Anpassung des Elastizitätsmoduls zwischen Knochen und Implantat realisiert.

[0008] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein gradiert poröser Übergang zwischen Knochen und Implantat geschaffen wird, der das Elastizitätsmodul anpasst und gleichzeitig gewährleistet, dass Hartgewebezellen in das Implantat einwachsen können, um eine bessere Haftung (Osseointegration) zu erzielen.

[0009] Als Verfahren ist die elektrophoretische Abscheidung (EPD) der vorteilhafte Ausführungsweg, da die Bewegung der Teilchen im elektrischen Feld unabhängig von deren Größe ist, so dass Pulvenmischungen verwendet werden können, um eine hohe Packungsdichte ohne Gradienten zu erreichen. Weitere Vorteile der EPD sind kurze Prozesszeiten, da

die Abscheidung aus wässrigen Suspensionen sehr schnell erfolgt auf Grund der hohen Dielektrizitätskonstante. Außerdem wird bei der EPD eine homogene Porengrößenverteilung und eine homogene Dichteverteilung erzielt, so dass eine endkonturnahe Herstellung möglich ist, die kostenintensive Nachbearbeitungsschritte auf ein Minimum reduziert bzw. gänzlich vermeidet.

[0010] Entscheidend für die Herstellung des Zahns ist die poröse Struktur, in welche zum einen die Knochenzellen einwachsen sollen, zum anderen das Elastizitätsmodul angepasst werden soll. Dazu werden erfindungsgemäß Suspensionen aus Pulvermischungen verschieden großer Partikel mit einem Füllgrad zwischen 40 und 80 Gew.-% zur Abscheidung verwendet und der pH-Wert wird zwischen 7 und 12 variiert, um eine optimal hohe negatives z-Potenzial zu erreichen, welches für die Stabilität einer Suspension kennzeichnend ist. Bei der Dispergierung des Pulvers in einer wässrigen Suspension kommt neben dem mechanischen Dispergieren mittels eines Labor Dissolvers auch eine Ultraschallbehandlung zum Einsatz, welche eine bessere Dispergierung ermöglicht.

[0011] Die Ultraschallbehandlung führt dabei zu einer besseren Dispergierung im Vergleich zur rein mechanischen Methode, so dass bei der Abscheidung aus diesen Suspensionen höhere Gründichten erzielt werden, die wiederum zu einem geringeren Sinterschrumpf führen. Darüber hinaus kann man durch diese Dispergierung eine kleine Porengröße im abgeschiedenen Grünkörper erzielen, welche ein Maßschneidern der notwendigen Porengröße für die Anwendung als Zahnimplantat zulässt.

[0012] Da eine hohe Festigkeit für das Implantat notwendig ist, wobei gleichzeitig eine Anpassung des E-Moduls über die Porosität erreicht werden soll, müssen die Körner des Gefüges so klein wie möglich sein.

[0013] Erfindungsgemäß wird das Kornwachstum durch eine Zweischrittsinterung unterdrückt. Dazu wird zunächst mit einer Heizrate von 10 K/min auf eine Temperatur T_1 geheizt, bei der die Probe für eine Zeit t_1 gehalten wird. Danach wird auf eine Temperatur T_2 gekühlt, wobei der Grünling auf dieser Temperatur für eine Zeit t_2 gehalten wird. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Zeiten 30 min für t_1 und 5h für t_2 , sowie die Temperaturen 1200 °C für T_1 und 1050 °C für T_2 betragen.

[0014] Eine Skizze der hergestellten Strukturen ist in **Fig. 1** gezeigt. Dabei ist in **Fig. 1a**) die gradiert poröse Struktur dargestellt, wie sie von innen nach außen mittels EPD aufgebaut wird und in **Fig. 1b**) die Prototypstruktur eines vollkeramischen Zahnimplantats mit gradiert-porösem Implantat-Hartgewe-

be-Übergang zur besseren Osseointegration.

[0015] Dazu wird ein dünner Metalldraht genommen, welcher als Elektrode für die Abscheidung eines Formkörpers dienen soll. Dieser ist entweder aus einem bei der Abscheidung inerten Material wie z.B. Platin, oder aber aus Zink, welches den Vorteil hat, dass bei Abscheidung auf einer Zinkelektrode keine Gasblasen entstehen, sondern Zink oxidiert wird. Letzteres hat einen medizinischen Vorteil, da Zinkoxid in der Zahnmedizin zur Wundheilung und als Zusatz in Wurzelfüllpasten eingesetzt wird und somit ein Einheilen des Implantats begünstigt. Auf die gerade genannten Elektroden wird aus einer Suspension direkt abgeschieden und zwar bis zu einem Gesamtdurchmesser von etwa 2 mm. Danach wird der Formkörper getrocknet. Im zweiten Schritt des Verfahrens wird diese Anordnung zur weiteren Verdichtung und dem weiteren Aufbau des Formkörpers nach der Membranmethode genutzt. Dabei bleibt die Elektrode selbige und die Abscheidung dient als Membran, welche getränkt wurde zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Anschließend wurde mittels EPD aus wässrigen Suspensionen der Formkörper weiter aufgebaut bis zur gewünschten Größe des Kopfes (s. **Fig. 1b**)).

[0016] Die Herstellung des Gradienten erfolgt nach der Ansinterung des Implantatrohlings. Dabei wird mit obigem Sinterprogramm eine kleine Korngröße erreicht, wobei die Porosität zum Teil erhalten bleibt, um die Voraussetzungen für die Imprägnierung zu garantieren. Anschließend folgte die elektrothoretische Imprägnierung des Substrats. Die abschließende Sinterung wird so gewählt, dass der Kopf des Implantats dichtgesintert ist. Im Gegensatz dazu wies der poröse Gradient eine Porengröße auf, die das Ansiedeln und Einwachsen von Knochenzellen ermöglicht und gleichzeitig einen E-Modul nahe dem des Hartgewebes hat. Da je nach Dicke des Drahts nach dem Sintern und damit dem Ausheizen der Elektrode ein zylindrischer Hohlraum entsteht, wird dieser zur Fixierung einer Verblendung genutzt. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wurde auch Zement als Füllmaterial getestet.

[0017] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung zur verbesserten Einstellung des Porengradienten ist die Einstellung einer Makroporosität, welche durch die gezielte Gasblasenbildung an den Elektroden bei der Abscheidung aus wässrigen Suspensionen an den Elektroden entsteht. Dabei wird auf einen 100 µm dicken Platindraht aus einer wässrigen Suspension abgeschieden.

[0018] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel:

[0019] Eine wässrige Zirkonoxidsuspension mit ei-

nem Füllgrad von 80 Gew.-% wird hergestellt, in dem 80 g yttriumstabilisiertes Zirkonoxidpulver in 19 g bidestilliertem Wasser dispergiert wird, welchem 1 g TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) zugesetzt ist. Eine auf diese Art und Weise hergestellte Suspension hat einen pH-Wert von 11,7 und eine Leitfähigkeit von 0,7 mS/cm. Danach wird die Suspension in ein zylindrisches Metallgefäß mit einer Höhe von 15 cm und einem Durchmesser von 3 cm gefüllt, welches als Kathode dient. Die Anode ist ein Zinkdraht einer Dicke von 100 µm, welcher zentrisch zum Metallgefäß zu einer Tiefe von 2,5 cm in die Suspension eintaucht. Anschließend wird an Anode und Kathode eine Potenzialdifferenz von 15 V für 2 min angelegt. So entsteht ein poröser Formkörper mit einer mittleren Porengröße von 3 µm und einem Porenanteil von 12 Vol.-%.

[0020] Nach der Trocknung wird dieser mit einer Heizrate von 10 K/min auf eine Temperatur von 1200 °C gebracht, bei dieser Temperatur 30 min gehalten und dann auf eine Temperatur von 1050 °C abgekühlt, bei der er 5 h verbleibt. Der so entstandene Körper hat eine offene Porosität von 3 Vol.-%. Anschließend wird dieser Sinterkörper als Membran für die Abscheidung aus wässrigen Medien verwendet. Dazu wird er in Wasser mit TMAH getränkt, welches eine Leitfähigkeit von 7 mS/cm hat. Danach wird dieser getränkte Formkörper ganz in die Suspension getaucht, bevor an einen neu eingesetzten Zinkdraht und Metallgefäß eine Potenzialdifferenz von 20 V für 5 min angelegt wird.

[0021] In einer weiteren Ausführung des Verfahrens wird die Suspension der ersten Abscheidung genutzt, so dass die Aufbereitung einer neuen entfällt. Nach Entformen wird der nachverdichtete Grünling getrocknet und schließlich bei einer Temperatur von 1700 °C für 2h gesintert (Heizrate 10 K/min). Dadurch wird die erste Abscheidung, welche vorverdichtet war, zu 99,99 %TD (= theoretischer Dichte) gesintert, wohingegen die Imprägnierschicht noch eine Porosität von 5 Vol.-% und einen mittlere Porengröße von 400 nm aufweist. In diesem Stadium besteht noch die Möglichkeit, das Implantat spanend zu bearbeiten und den Werkzeugverschleiß gering zu halten.

[0022] Die abschließende Sinterung wurde in einem Gradientenofen durchgeführt, in welchem nur der obere Part des Implantats („Kopf“) bei einer Temperatur von 1800 °C für 90 min (Heizrate 10 K/min) für 30 min gesintert wird. Dadurch wird dort eine Dichte von 99,99 %TD erreicht. Das so hergestellte Implantat weist die Geometrie auf, wie sie in [Fig. 1b](#)) dargestellt ist.

[0023] Zusammenfassend lässt sich das Herstellungsverfahren durch folgende Arbeitsschritte beschreiben:

1. Abscheidung eines porösen Rohlings auf einer

Elektrode mittels Elektrophorese aus einer wässrigen Suspension von Zirkonoxid- oder Aluminiumoxidpulver oder Mischungen beider Pulver
 2. Trocknen und Ansintern des porösen Rohlings derart, dass dessen Porosität zum Teil erhalten bleibt
 3. Abscheidung weiteren Materials auf dem Formkörper zu dessen weiteren Verdichtung und weiteren Aufbau
 4. Dichtsintern eines Teilbereichs des Formkörpers

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers, bei dem
 – auf einer Elektrode, aus einer wässrigen Suspension von Zirkonoxid- oder Aluminiumoxidpulver oder Mischungen beider Pulver durch Abscheidung mittels Elektrophorese ein poröser Rohling aufgebaut wird,
 – der erhaltene Rohling getrocknet und derart angesintert wird, dass dessen Porosität zum Teil erhalten bleibt,
 – zur weiteren Verdichtung und dem weiteren Aufbau des Formkörpers mittels der Elektrode weiteres Material abgeschieden wird
 – und abschließend ein Teilbereich des Formkörpers dichtgesintert wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Elektrophorese Suspensionen mit einem Füllgrad zwischen 40 und 80 Gew%, vorzugsweise 80 Gew%, zur Abscheidung auf der Elektrode eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Elektrophorese Suspensionen mit einem pH-Wert zwischen 7 und 12 eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass für die elektrophoretische Abscheidung zwischen den Elektroden Gleichspannungen von 5 V bis 200 V angelegt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für die Abscheidung des Grünkörpers vorgesehene Elektrode die Metalle Zink oder Platin, vorzugsweise Zink, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterungen bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 2000 °C erfolgen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterungen jeweils mit Sinterzeiten von 20 min bis 5 h erfolgen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass während der Elektrophorese ein rotationssymmetrischer, keramischer Grünkörper abgeschieden wird.

9. Verwendung eines nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten keramischen Formkörpers für keramische Zahnimplantate.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

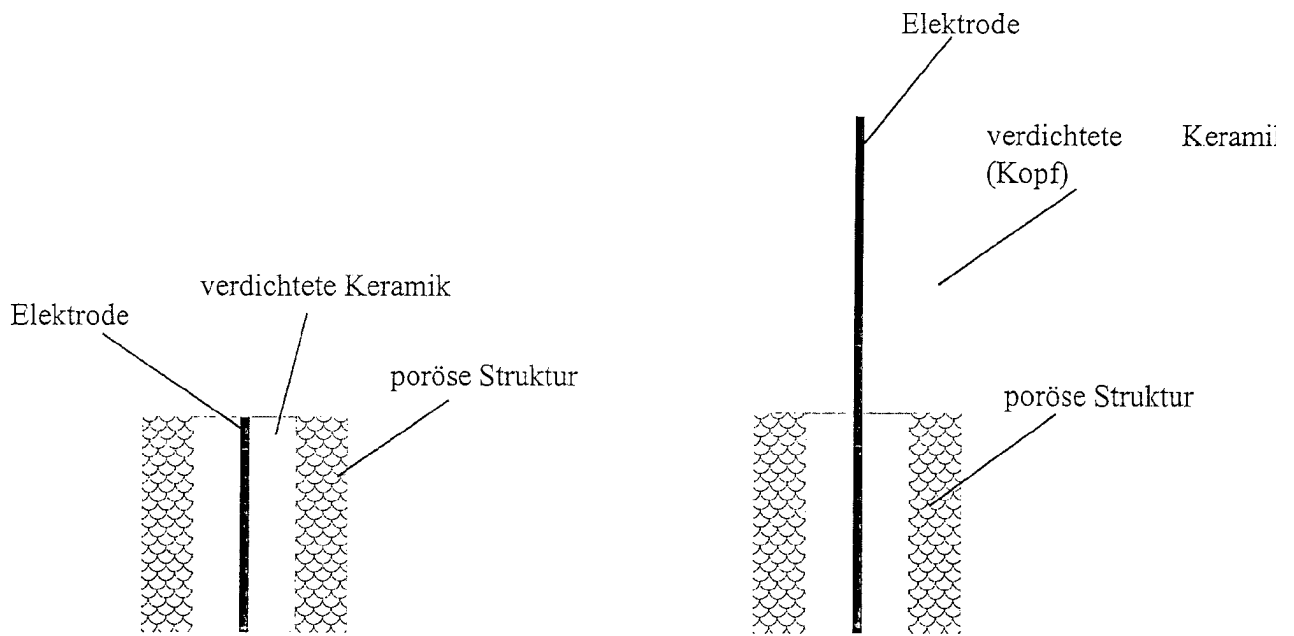


Fig.1: a)

b)