



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 035 182 B4** 2008.05.29

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 035 182.1**
(22) Anmeldetag: **14.07.2004**
(43) Offenlegungstag: **16.02.2006**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.05.2008**

(51) Int Cl.⁸: **A61L 27/00** (2006.01)
A61L 27/10 (2006.01)
A61L 27/12 (2006.01)
A61L 27/20 (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:

**Innovent e.V. Technologieentwicklung, 07745
Jena, DE; Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM), 12205 Berlin, DE**

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwaltskanzlei Bock Bieber
Donath Partnerschaftsgesellschaft, 07745 Jena**

(72) Erfinder:

**Voigt, Sebastian, Dr., 99084 Erfurt, DE;
Schnabelrauch, Matthias, Dr., 07749 Jena, DE;
Berger, Georg, Dr., 16341 Panketal, DE; Lehmann,
Erhard, 12623 Berlin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 196 10 715 C1
DE 196 14 421 A1
DE 44 03 509 A1
DE 41 20 325 A1
DE 26 20 891 A1
DE 299 22 585 U1
WO 90/01 342 A1

(54) Bezeichnung: **Implantatmaterial, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Implantatmaterial bestehend aus einem resorbierbaren, keramischen und/oder glasartigen, interkonnektierendmakroporösen Gerüst, das aus Partikeln mit annähernder Kugelform, die einen Durchmesser von 20–3000 µm haben, aufgebaut ist, bei dem jeder Partikel mindestens über einen Sinterhals, der einen Durchmesser von 20–300 µm aufweist, mit mindestens einem benachbarten Partikel spaltfrei verbunden ist, und einem resorbierbaren Polymernetzwerk aufgebaut ist, welches die interkonnektierend-makroporösen Zwischenräume in dem keramischen und/oder glasartigen Gerüst ausfüllt, wobei das anorganische keramische und/oder glasartige, resorbierbare Gerüst im wässrigem Milieu schneller hydrolytisch abbaubar ist als das resorbierbare Polymernetzwerk.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Implantatmaterial, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

[0002] Implantatmaterialien in Form von Schrauben, Nägeln, Stiften und Platten werden seit einiger Zeit in der Knochenchirurgie und Orthopädie bei einer Vielzahl von Indikationen zur Stabilisierung und Fixierung von Knochengewebe verwendet.

[0003] Neben Implantatmaterialien aus Edelstahl und Titanlegierungen haben in den letzten Jahren resorbierbare Implantatmaterialien wissenschaftliches als auch kommerzielles Interesse gefunden. Es wurden polymere Implantate, wie Schrauben und Platten, auf Grundlage von Polyestern der Milchsäure, Glykolsäure und der 2-Hydroxyethoxyessigsäure entwickelt. Diese zersetzen sich nach der Implantation langsam durch Einwirkung des physiologisch-wässrigen Milieus infolge des hydrolytischen Angriffs von Wasser, wobei saure Abbauprodukte, zum Beispiel Milchsäure, freigesetzt werden.

[0004] Durch diese Säurefreisetzung können jedoch Entzündungsreaktionen verursacht werden, die zu lokalen Schädigungen des Knochengewebes führen können. Hinzu kommt dabei, dass Entzündungsreaktionen physiologisch zu einem saurem pH-Wert und damit zu einer Beschleunigung der Auflösung dieser Implantate führen.

[0005] Aus diesem Grund werden, wie in den Schriften DE 41 20 325 A1, DE 27 42 128 A1, DE 26 20 891 A1, EP 0192068 C1, DE 196 14 421 A1 und WO 88/06873 offenbart, Polyester mit puffernden anorganischen Substanzen unter Bildung von Kompositen vermischt.

[0006] Problematisch bei dieser Vorgehensweise ist, dass bei der Verwendung von Polyester zur Kompositherstellung mit Calciumphosphaten diese auf Grund ihrer relativ geringen Polarität die polaren Calciumphosphate nur schlecht benetzen.

[0007] Hinzu kommt, dass die als Füllstoffe eingebrachten Calciumphosphate auf ihrer Oberfläche immer eine mehr oder weniger große Menge von Wasser adsorbiert tragen, so dass während der Kompositherstellung durch Spritzgießen oder durch Extrudieren ein nicht unerheblichen Polymerabbau infolge hydrolytischer Degradationsprozesse, die durch die Wasserspuren verursacht werden, erfolgt, was dazu führt, dass der hydrolytische Abbau von Kompositmaterialien aus resorbierbaren Polyester und darin suspendierten Calciumphosphaten im wässrigen Milieu im Vergleich zum hydrolytischen Abbau der Implantatmaterialien, die nur aus Polyester oder nur aus Calciumphosphaten, wie β -Tricalciumphosphat, ge-

bildet sind, deutlich komplizierter handhabbar ist.

[0008] Durch die puffernde Wirkung von Calciumphosphaten wird der hydrolytische Abbau von resorbierbaren Polyester deutlich verlangsamt, da die katalytisch wirksamen sauren Hydrolyseprodukte der Polyester neutralisiert werden. Der hydrolytische Abbau wird vor allem durch den Abbau der organischen Matrix bestimmt, wenn die anorganische Komponente in der organischen Matrix suspendiert ist, die anorganischen Partikel vollständig umhüllt sind und somit die einzelnen anorganischen Partikel durch die organische Matrix voneinander getrennt sind.

[0009] Das bedeutet, dass in diesen Kompositen auch relativ leicht resorbierbare Calciumphosphate nicht schneller als die sie umgebende Polymermatrix degradieren können. Deshalb entstehen bei diesen Implantaten während des hydrolytischen Abbaus keine ausgedehnten, offenen Porensysteme, in denen das umliegende Knochengewebe einwachsen kann, was dazu führt, dass die mechanische Stabilisierungsfunktion der Implantate während des Resorptionsprozesses nicht mehr gewährleistet ist.

[0010] Neben der Verwendung resorbierbarer Polyester ist auch die Verwendung von hydrolytisch degradierbaren Polycyanacrylaten in Kompositen zur Implantatmaterialbereitstellung bekannt.

[0011] In der Schrift DE 28 07 132 A1 wird bspw. ein Implantatmaterial beschrieben, das durch Tränkung von mikroporösem porösem Calciumphosphat mit einem Cyanacrylat hergestellt wird, wobei das Cyanacrylat in den Poren des Calciumphosphates zu linearen Polycyanacrylat anionisch polymerisiert.

[0012] Der Nachteil dieser Implantatmaterialien ist, dass die anionische Polymerisation von Cyanacrylaten zu Polycyanacrylaten reversibel ist und dass durch die Einwirkung von Feuchtigkeit Polycyanacrylate relativ schnell zu toxikologisch nicht unbedenklichen Produkten depolymerisieren.

[0013] Aus diesen Gründen verliert dieses Implantatmaterial unter in vivo-Bedingungen (in-vitro-Bedingungen) durch hydrolytischen Abbau des Polycyanacrylates sehr schnell an Festigkeit, wobei sich das Polycyanacrylat schneller auflöst als das Calciumphosphat.

[0014] WO 90/01342 A1 offenbart wenigstens teilweise resorbierbare Knochenersatz- und/oder Knochenverbundwerkstoffe sowie Hilfsstoffe für die Einbindung von Prothesenmaterial in lebendes Knochengewebe, die als wesentliche Komponenten körperverträgliche Keramikwerkstoffe in Abmischung mit körperresorbierbaren Oligomeren und/oder Polymeren niederer Hydroxycarbonsäuren, insbesondere der Glykolsäure und/oder Milchsäure (Harzkompo-

nente) enthalten, und dadurch gekennzeichnet sind, daß die Harzkomponente unter Mitverwendung von molekulargewichtsregelnden Coreaktanten aus der Klasse 1- oder multifunktionaler Carbonsäuren bzw. entsprechender Alkohole hergestellt und von freien Carboxylgruppen praktisch befreit ist.

[0015] Das Grundproblem von konventionellen Knochenersatzwerkstoffen auf Basis von Kompositen, wie sie in den Schriften WO 90/01342 A1 DE 196 14 421 A1 und DE 41 20 325 A1 beschrieben sind, besteht darin, dass die Calciumphosphatkermiken in Form von Partikeln oder Granulaten in einer Polymermatrix eingebracht und somit eingeschlossen sind. Um die Partikel befindet sich eine mehr oder weniger dichte Schicht aus dem Polymermaterial. Unter in vivo-Bedingungen werden nur die frei liegenden äußeren Calciumphosphat-Partikel resorbiert. Die eingeschlossenen Partikel sind erst der Körperflüssigkeit bzw. dem zellulären Abbau zugänglich, wenn das die Partikel umgebende Polymer degradiert. Das hat zur Folge, dass ein tiefes, kontinuierliches Einwachsen des Knochengewebes unter Ausbildung eines Formschlusses zwischen dem Implantatmaterial und dem Knochengewebe nicht möglich ist.

[0016] Das Polymer wirkt als Barriere gegenüber dem Knochengewebe. Das Knochengewebe kann nur einwachsen, wenn das Polymer degradiert ist und dadurch Kavitäten entstehen bzw. wenn durch den Polymerabbau Calciumphosphat-Partikel freigelegt sind und diese abgebaut werden können.

[0017] In DE 229 22 585 U1 wird ein temporärer Knochendefektfüller aus phasenreinem β -Tricalciumphosphat beschrieben, der charakterisiert ist durch interkonnektierend verbundene Mikroporen einer mittleren Größe im Bereich von 0,5 bis 10 μm mit einem Anteil an der Gesamtporosität von 20 bis 50 % sowie wenigstens teilweise interkonnektierend verbundene Makroporen mit einer mittleren Größe im Bereich von 50 bis 100 μm bei einem Anteil an der Gesamtporosität von 50 bis 80 %, wobei die nicht interkonnektierend verbundenen Makroporen über Mikroporen mit ihren Nachbarn verbunden sind.

[0018] In DE 44 03 509 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes beschrieben, der auch als Knochenersatzmaterial verwendet werden kann. Es wird dabei ein Verfahren offenbart, bei dem ein Positiv-Werkstoff mit einem schalenartigen Gerüst und einem zwischen dem Gerüst ausgebildeten interkonnektierenden Porensystem entsteht. Dazu werden in einem zylindrischen Gefäß mit Polystyrol-Kugeln eine dichte Packung hergestellt und die Zwischenräume zwischen den Polystyrol-Kugeln mit einer Keramikmasse gefüllt. Anschließend wird das Polystyrol durch Extraktion mit Aceton entfernt und der entstandene poröse Grünling bei 1400°C gesintert.

[0019] Der wesentliche Nachteil der so hergestellten Werkstoffe ist, dass die entstandene poröse Keramik nur sehr wenige interkonnektierende Poren aufweist, weil während des Herstellungsprozesses die Keramikmasse unter Druck eingebracht wird und dabei in vielen Fällen sich zwischen die losen Polystyrol-Kugeln schiebt. Dadurch entstehen Durchbrüche zwischen den einzelnen Kugelporen nur in einer relativ geringen Anzahl und deshalb sind geschlossene Poren vorhanden, die dem einwachsenden Knochen nicht zugänglich sind. Dadurch ist ein Einwachsen des Knochens in das poröse Keramikmaterial nicht optimal.

[0020] Darüber hinaus wird in DE 196 10 715 C1 ein Verfahren zum Herstellen eines Knochenersatzmaterials beschrieben, bei dem in einen hochporösen Keramikblock mehrere Kanäle, beispielsweise durch Bohren, eingebracht werden und diese mit einem rieselfähigen, schmelzbaren Polymergranulat gefüllt werden. Nach Aufschmelzen des Polymergranulats füllt das Polymer die Kanäle und die angrenzenden Porensysteme aus. Dadurch wird eine Verbesserung der mechanischen Stabilität erreicht. Das Einwachsenverhalten des Knochens wird hierbei durch die noch offene Porosität und die Resorption des Polymeren bestimmt.

[0021] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein resorbierbares Implantatmaterial für Knochengewebe bereitzustellen, das nach der Implantation eine mechanische Stabilisierung bewirkt, die auch während des hydrolytischen Abbaus (Resorption) des Implantatmaterials im Wesentlichen erhalten bleibt und das gewährleistet, dass zeitgleich zu diesem Abbau das Knochengewebe in das Implantatmaterial einwachsen kann, so dass die Probleme der bekannten, aus resorbierbaren Polymeren und Calciumphosphaten aufgebauten Implantatmaterialien überwunden werden, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung anzugeben.

[0022] Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe durch die kennzeichnenden Merkmale des ersten Patentanspruchs und der Ansprüche 6 und 7 gelöst, sowie durch vorteilhafte Ausgestaltungen gemäß den Unteransprüchen ergänzt.

[0023] Das Implantatmaterial besteht aus einem resorbierbaren, keramischen und/oder glasartigen, interkonnektierend-makroporösen Gerüst, das aus mikroporenfreien Partikeln mit annähernder Kugelform, die einen Durchmesser von 20 bis 3000 μm aufweisen, gebildet ist, bei dem jeder Partikel mindestens über eine Brücke, die einen Durchmesser von 20 bis 300 μm hat, mit mindestens einem benachbarten Partikel unmittelbar, d.h. spaltfrei, verbunden ist, und aus einem resorbierbaren Polymernetzwerk, welches die interkonnektierend-makroporösen Zwischenräume in dem keramischen und/oder glasartigen, resor-

bierbaren Gerüst ausfüllt, wobei das anorganische keramische und/oder glasartige, resorbierbare Gerüst im wässrigem Milieu schneller hydrolytisch abbaubar ist als das resorbierbare Polymernetzwerk. Unter dem Begriff mikroporenfreie Partikel sind dabei Partikel zu verstehen, die weniger als 15 Volumenprozent Poren mit einem Durchmesser von $\leq 20 \mu\text{m}$ enthalten.

[0024] Das resorbierbare, keramische und/oder glasartige, interkonnektierendmakroporöse Gerüst besteht dabei bevorzugt aus Tricalciumphosphat und/oder Natriumcalciumphosphat und/oder Kaliumcalciumphosphat und/oder Calciumkaliumnatrium-phosphat, und/oder Magnesiumcalciumphosphat, Natriummagnesiumphosphat, Kaliummagnesiumphosphat und/oder Hydroxylapatit und/oder Tetra-calciumphosphat und/oder Octacalciumphosphat und/oder Calciumhydrogenphosphat, Calciumpyrophosphat und/oder Calciumsulfat und/oder Calciumcarbonat und/oder resorbierbarem Phosphatglas.

[0025] Das resorbierbare Polymernetzwerk ist aus mindestens einem Vertreter der Hydroxycarbonsäuren L-Milchsäure, D-Milchsäure, Glykolsäure, 2-Hydroxy-ethoxyessigsäure, δ -Hydroxyvaleriansäure und ϵ -Hydroxycapronsäure aufgebaut und enthält hydrolytisch angreifbare Esterbindungen und/oder Amidbindungen.

[0026] Wesentlich für die Erfindung ist, dass das resorbierbare Polymernetzwerk bevorzugt aus radikalisch polymerisierten Methacrylat-modifizierten linearen oder sternförmigen Oligoestern gebildet ist. Der prinzipielle Syntheseweg dieser Methacrylatmodifizierten linearen oder sternförmigen Oligoester wurde von M. Schnabelrauch und S. Vogt in DE 199 39 403 A1 offenbart und in „Werkstoffwoche '98“, Band IV, Symposium 4: Werkstoffe für die Medizintechnik, Wiley-VCH Weinheim, 1999, 161–166, beschrieben. Die Methacrylat-modifizierten linearen oder sternförmigen Oligoester werden in einer Zweistufensynthese hergestellt. In einer ersten Stufe wird ein Di- oder ein Polyalkohol mit einem Lacton, wie L-Lactid, D,L-Lactid und Glykolid, in Gegenwart eines Zinnorganischen Katalysators in der Schmelze im Temperaturbereich von 100–180°C zu Oligoestern durch Ringöffnungsoligomerisation umgesetzt. Die entstandenen Oligoester haben terminale Hydroxylgruppen, die im zweiten Syntheseschritt mit einem aktivierten Methacrylsäurederivat, wie Methacrylsäurechlorid, in Gegenwart einer organischen Hilfsbase verestert werden. Die so hergestellten Methacrylat-modifizierten linearen oder sternförmigen Oligoester sind radikalisch zu stabilen Polymernetzwerken polymerisierbar.

[0027] Erfindungsgemäß ist, dass das resorbierbare Polymernetzwerk bevorzugt die interkonnektierenden Zwischenräume in dem keramischen und/oder glas-

artigen, resorbierbaren Gerüst vollständig ausfüllt.

[0028] Bestandteil der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Implantatmaterials, das dadurch charakterisiert ist, dass resorbierbare, keramische und/oder glasartige Partikel mit einem Partikeldurchmesser von ca. 20–3000 μm durch Temperung bei 400 bis 1500 °C zu einem interkonnektierend-makroporösen Gerüst so gesintert werden, dass die Sinterhalse zwischen den Partikeln einen Durchmesser von 20 bis 300 μm haben, dass anschließend das poröse Gerüst mit mindestens einem polymerisationsfähigen, resorbierbaren Methacrylat-modifizierten linearen und/oder sternförmigen Oligoester, in dem ein radikalisch zerfallender Polymerisationsinitiator gelöst ist, infiltriert wird und dass nach der Infiltration der polymerisationsfähige, resorbierbare Methacrylat-modifizierte lineare und/oder sternförmige Oligoester in dem porösen Gerüst unter Bildung eines resorbierbaren Polymernetzwerkes radikalisch polymerisiert wird. Als radikalisch zerfallender Polymerisationsinitiator kommen dabei organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-t-butylperoxid, Dilauroylperoxid, und Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril, zur Anwendung. Diese Initiatoren zerfallen bei thermischer Belastung unter Radikalbildung.

[0029] Die erfindungsgemäße Verwendung des resorbierbaren Implantatmaterials ist dadurch charakterisiert, dass aus dem Kompositmaterial chirurgische Platten, chirurgische Schrauben, chirurgische Stifte, chirurgische Nagel, Cages und patientenspezifische Implantate durch Drehen, Fräsen, Bohren, Schleifen gefertigt werden.

[0030] Die Erfindung wird nachstehend anhand der Ausführungsbeispiele näher erläutert.

1. Ausführungsbeispiel

[0031] Es werden aus Calciumkaliumnatriumphosphat der Korngröße 300 bis 1000 μm nach Verdichtung durch Sinterung bei 1100 °C innerhalb von 10 Stunden offen-poröse Zylinder mit einer Höhe von 10 mm und einem Durchmesser von 10 mm hergestellt. Die Sinterhalse haben einen Durchmesser von ca. 60 μm . Die Porosität liegt bei 25 Volumenprozenten. Diese Zylinder werden in Silikonhohlformen eingesetzt. In die offenen Porensysteme der Zylinder wird Propan-1,2-diol-bis (oligo-L-lactyl-methacrylat) (2 L-Milchsäureeinheiten pro Hydroxylgruppe des Propan-1,2-diols), in dem 10 Masseprozent Methacrylsäure-2-hydroxyethylester und 4 Masseprozent Dibenzoylperoxid gelöst sind, eingebracht. Anschließend werden die Silikonhohlformen mit den befüllten Zylindern 1 Stunde auf 110 °C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erhält man feste, gelbliche Zylinder. Die Druckfestigkeit der Zylinder wurde mit einer Zugprüfmaschine von Instron bestimmt. Die

Druckfestigkeit dieser Zylinder beträgt $45,0 \pm 11,5$ MPa.

2. Ausführungsbeispiel

[0032] Es werden aus Calciumkaliumnatriumphosphat der Korngröße 300 bis 1000 μm durch Sinterung bei 1100 °C innerhalb von 10 Stunden offenporöse Zylinder mit einer Höhe von 10 mm und einem Durchmesser von 10 mm hergestellt. Die Sinterhalse haben einen Durchmesser von ca. 60 μm . Die offene Porosität liegt bei 40 Volumenprozenten. Diese Zylinder werden in Silikonhohlformen eingesetzt. In die offenen Porensysteme der Zylinder wird Propan-1,2-diol-bis(oligo-L-lactylmethacrylat) (2 L-Milchsäureeinheiten pro Hydroxylgruppe des Propan-1,2-diols), in dem 10 Masseprozent Methacrylsäure-2-hydroxyethyl-ester und 4 Masseprozent Dibenzoylperoxid gelöst sind, eingebracht. Anschließend werden die Silikonhohlformen mit den befüllten Zylindern 1 Stunde auf 110 °C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erhält man feste, gelbliche Zylinder. Die Druckfestigkeit der Zylinder wurde mit einer Zugprüfmaschine von Instron bestimmt. Die Druckfestigkeit dieser Zylinder beträgt $40,7 \pm 14,7$ MPa.

3. Ausführungsbeispiel

[0033] Es werden aus Calciumkaliumnatriumphosphat der Korngröße 300 bis 1000 μm durch Sinterung bei 1100 °C innerhalb von 10 Stunden offenporöse Zylinder mit einer Höhe von 20 mm und einem Durchmesser von 20 mm hergestellt. Die Sinterhalse haben einen Durchmesser von ca. 60 μm . Die offene Porosität liegt bei 40 Volumenprozenten. Diese Zylinder werden in Silikonhohlformen eingesetzt. In die offenen Porensysteme der Zylinder wird Propan-1,2-diol-bis(oligo-L-lactylmethacrylat) (2 L-Milchsäureeinheiten pro Hydroxylgruppe des Propan-1,2-diols), in dem 10 Masseprozent Methacrylsäure-2-hydroxyethyl-ester und 4 Masseprozent Dibenzoylperoxid gelöst sind, eingebracht. Anschließend werden die Silikonhohlformen mit den befüllten Zylindern 1 Stunde auf 110 °C erwärmt. Es bildet sich dabei durch radikalische Polymerisation ein Polymernetzwerk in den Porensystemen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden aus den gelblichen Zylindern durch Drehen Zylinder mit einer Höhe von 10 mm und einem Durchmesser von 10 mm hergestellt. In diese Zylinder wird in Richtung der Längsachse eine Nut (2 \times 2 mm) eingefräst. Man erhält einen glatten Zylinder mit einer Nut.

4. Ausführungsbeispiel

[0034] Es wird aus β -Tricalciumphosphat der Korngröße 250 bis 1000 μm durch Sinterung bei 1100 °C innerhalb von 30 Stunden ein offenporöser Zylinder mit einer Höhe von 20 mm und einem Durchmesser von 20 mm hergestellt. Die Sinterhalse haben einen

Durchmesser von ca. 60 μm . Die offene Porosität liegt bei 55 Volumenprozent. Der Zylinder wird in Silikonhohlformen eingesetzt. In die Porensysteme der Zylinder wird Propan-1,2-diol-bis(oligo-L-lactylmethacrylat) (2 L-Milchsäureeinheiten pro Hydroxylgruppe des Propan-1,2-diols), in dem 10 Masseprozent Methacrylsäure-2-hydroxyethyl-ester und 4 Masseprozent Dibenzoyl-Peroxid gelöst sind, eingebracht. Anschließend wird die Silikonhohlform mit dem befüllten Zylinder 1 Stunde auf 110 °C erwärmt, wobei ein Polymernetzwerk durch radikalische Polymerisation des Propan-1,2-diol-bis(oligo-L-lactylmethacrylat) und des Methacrylsäure-2-hydroxyethyl-ester entsteht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird aus dem entstandenen gelblichen Zylinder eine Schraube (Gewinde M 8 nach ISO-Gewinde DIN 9) mit einer Länge von 10 mm gedreht, wobei der Schraubenkopf einen Durchmesser von 10 mm und eine Höhe von 3 mm hat.

Patentansprüche

1. Implantatmaterial bestehend aus einem resorbierbaren, keramischen und/oder glasartigen, interkonnektierendmakroporösen Gerüst, das aus Partikeln mit annähernder Kugelform, die einen Durchmesser von 20–3000 μm haben, aufgebaut ist, bei dem jeder Partikel mindestens über einen Sinterhals, der einen Durchmesser von 20–300 μm aufweist, mit mindestens einem benachbarten Partikel spaltfrei verbunden ist, und einem resorbierbaren Polymernetzwerk aufgebaut ist, welches die interkonnektierend-makroporösen Zwischenräume in dem keramischen und/oder glasartigen Gerüst ausfüllt, wobei das anorganische keramische und/oder glasartige, resorbierbare Gerüst im wässrigem Milieu schneller hydrolytisch abbaubar ist als das resorbierbare Polymernetzwerk.

2. Implantatmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das resorbierbare, keramische und/oder glasartige, interkonnektierend-makroporöse Gerüst aus Tricalciumphosphat und/oder Natriumcalciumphosphat und/oder Kaliumcalciumphosphat und/oder Calciumkaliumnatriumphosphat und/oder Magnesiumphosphat, und/oder Magnesiumcalciumphosphat und/oder Natriummagnesiumphosphat, Kaliummagnesiumphosphat und/oder Hydroxylapatit und/oder Tetracalciumphosphat und/oder Octacalciumphosphat und/oder Calciumhydrogenphosphat, Calciumpyrophosphat und/oder Calciumsulfat und/oder Calciumcarbonat und/oder resorbierbarem Phosphatglas gebildet ist.

3. Implantatmaterial nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das resorbierbare Polymernetzwerk aus mindestens einem Vertreter der Hydroxycarbonsäuren, wie L-Milchsäure, D-Milchsäure, Glykolsäure, 2-Hydroxy-ethoxyessigsäure, δ -Hydroxyvaleriansäure und ϵ -Hydroxycap-

ronsäure aufgebaut ist und hydrolytisch angreifbare Esterbindungen und/oder Amidbindungen enthält.

4. Implantatmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das resorbierbare Polymernetzwerk bevorzugt aus radikalisch polymerisierten Methacrylatmodifizierten linearen oder sternförmigen Oligoestern gebildet ist.

5. Implantatmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass das resorbierbare Polymernetzwerk bevorzugt die interkonnektierenden Zwischenräume in dem keramischen und/oder glasartigen, resorbierbaren Gerüst vollständig ausfüllt.

6. Verfahren zur Herstellung des Implantatmaterials nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

- dass resorbierbare, keramische und/oder glasartige Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 20 bis 3000 μm durch Temperung bei 400 bis 1500 $^{\circ}\text{C}$ zu einem interkonnektierend-makroporösen Gerüst so gesintert werden,
- dass die Sinterhalse zwischen den Partikeln einen Durchmesser von 20 bis 300 μm haben,
- dass anschließend das poröse Gerüst mit mindestens einem polymerisationsfähigen, resorbierbaren Methacrylatmodifizierten linearen und/oder sternförmigen Oligoester, in dem ein radikalisch zerfallender Polymerisationsinitiator gelöst ist, infiltriert wird
- und dass nach der Infiltration der polymerisationsfähige, resorbierbare Methacrylat-modifizierte lineare und/oder sternförmige Oligoester in dem porösen Gerüst unter Bildung eines resorbierbaren Polymernetzwerkes radikalisch polymerisiert wird.

7. Verwendung des Implantatmaterials nach einem der voranstehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass aus ihm chirurgische Platten, chirurgische Schrauben, chirurgische Stifte, chirurgische Nägel, Cages und patientenspezifische Implantate gefertigt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen