

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.³: A 61 K

C 22 C

6/00 19/05

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein



617 850

12 PATENTSCHRIFT A5

② Gesuchsnummer:	1324/76	③ Inhaber: Johnson & Johnson, New Brunswick/NJ (US)
② Anmeldungsdatum:	03.02.1976	
③ Priorität(en):	03.02.1975 US 546222	② Erfinder: Pei Sung, Lawrenceville/NJ (US) James Lee-You, Cransbury/NJ (US)
24 Patent erteilt:	30.06.1980	

(74) Vertreter:

E. Blum & Co., Zürich

54 Dentallot und dessen Verwendung.

(45) Patentschrift

veröffentlicht:

(57) Es wird ein Dentallot beschrieben, das bei der Verwendung zum Löten von Nichtedelmetall-legierungen eine Zugfestigkeit der Lötstelle, bzw. Lötverbindung, von mindestens 4921 kg/cm² ergibt. Es besteht aus einer Legierung, die 69 - 75 Gew.-% Nickel, 14 - 19,9 Gew.-% Chrom, 4,0 - 5,5 Gew.-% Silizium und 2,5 - 6 Gew.-% Bor enthält. Wenn diese Legierung als weitere Komponente bis zu 6 Gew.-% Molybdän enthält, ist ihre Korrosionsbeständigkeit besonders gut, und im allgemeinen sind höchstens Spurenmengen von weiteren Bestandteilen in der Legierung enthalten.

30.06.1980

Die Dentallote sind frei von toxischen Materialien oder Materialien, die auf Zahnersatz, auf Porzellan oder Kunststoff Flecken bilden. Bei ihrer Verwendung zum Verlöten von Nichtedelmetall-legierungen wird eine höhere Festigkeit erzielt als mit Goldlot, und ungünstige galvanische Bedingungen an der Kontaktstelle werden vermieden.

PATENTANSPRÜCHE

 Dentallot, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schmelzbereich von 982–1066° C aufweist und aus einer Legierung besteht, die

69 –75 Gew.% Nickel, 14 –19,9 Gew.% Chrom, 4,0– 5,5 Gew.% Silizium und 2,5– 6 Gew.% Bor

enthält, und dass bei der Verwendung zum Löten von Nicht-Edelmetall-Legierungen sich eine Zugfestigkeit der Lötstelle bzw. der Lötverbindung von mindestens 4921 kg/cm² ergibt.

- 2. Dentallot nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung als weitere Komponente zusätzlich bis zu 6 Gew. % Molybdän enthält.
- 3. Dentallot nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung ein Chrom- zu Nickel-Verhältnis im Bereich von 0,18:1 bis 0,27:1 aufweist.
- 4. Dentallot nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung zusätzlich zu den angegebenen Komponenten höchstens Spurenmengen an anderen Elementen enthält.
- 5. Verwendung des Dentallots gemäss Patentanspruch 1 zum Verbinden von Einheiten von Zahnprothesen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen der zu verbindenden Struktureinheiten der Zahnprothese aus Nicht-Edelmetall-Legierungen an der Stelle der gewünschten Verbindung in der reduzierenden Zone einer Flamme erhitzt, auf die erhitzte Metalloberfläche das Dentallot gemäss Patentanspruch 1 aufbringt, die Flamme so lange auf dem Werkstück belässt, bis das Lot zu fliessen beginnt, und anschliessend das nichtgeschmolzene Lot und die Flamme entfernt und das Werkstück abkühlen lässt, so dass man eine Lötverbindung bzw. eine Lötstelle mit einer Zugfestigkeit von mindestens 4921 kg/cm² erhält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Dentallot, das bei der Verwendung zum Löten von Nicht-Edelmetall-Legierungen eine Zugfestigkeit der Lötstelle bzw. der Lötverbindung von mindestens 4921 kg/cm² ergibt. Das erfindungsgemässe Dentallot kann bei Arbeiten auf dem Dentalgebiet bzw. in der Zahnersatzpraxis angewandt werden, um aus Nicht-Edelmetall-Legierungen bestehende Struktureinzelteile, die zur Herstellung von Brücken, Kronen und dergleichen verwendet werden, die der Zahnrestauration dienen, zu verbinden. Diese Metallstrukturen können gegebenenfalls anschliessend mit einer den Zahn simulierenden Auflage oder Schicht bedeckt werden. 50

Seit vielen Jahren werden auf dem Gebiet des Zahnersatzes bzw. der Dentalprothetik Goldlegierungen verwendet. Wegen der hohen Kosten der Edelmetalle sind eine Reihe von Nicht-Edelmetall-Legierungen für die Konstruktion von Zähnen. Brücken, Kronen u. dgl. verwendet worden. Die Metallstrukturen von Dentalkonstruktionen oder Zahnprothesen sind häufig kompliziert geformt und erfordern das abschnittweise Giessen und Zusammenfügen der Abschnitte, oder sie können in Form von mehreren Einheiten hergestellt werden, die dann miteinander verbunden werden müssen. Dies wird normalerweise dadurch erreicht, dass man die Einzelteile oder die Abschnitte zusammenlötet. Ob die Konstruktion nun aus einer Goldlegierung oder einer Nicht-Edelmetall-Legierung besteht, wird in den meisten Fällen ein Lot aus einer Goldlegierung verwendet, um diese Abschnitte oder Einheiten der Metallstrukturen zu verbinden. Die Anwendung eines Lots aus einer Goldlegierung bei Strukturen aus einer Nicht-Edelmetall-Legierung ist unerwünscht, da als Folge der galvanischen Bedin-

gungen an der Kontaktstelle der beiden verschiedenartigen Metalle die Neigung für das Auftreten einer Korrosion an der Grenzfläche besteht. Herkömmliche Nicht-Edelmetallote sind normalerweise als Dentallot nicht geeignet, da sie häufig toxische Materialien oder Bestandteile enthalten, die dazu neigen, das Porzellan zu verfärben, wie Kupfer, Kobalt und Eisen. Da die Hauptverwendung des Lotes darin besteht, die Struktureinheiten, die als Kronen, Brücken usw. verwendet werden sollen und daher mit Porzellan oder Kunststoff beschichtet oder bedeckt werden, zu verbinden, ist die Anwesenheit von fleckenbildenden Bestandteilen in dem Dentallot äusserst unerwünscht. Es besteht daher ein Bedürfnis für ein Dentallot aus einer Nicht-Edelmetall-Legierung, das frei ist von toxischen und fleckenbildenden Bestandteilen und dennoch geeig-15 nete Schmelzeigenschaften und eine angemessene Festigkeit und einen angemessenen Widerstand gegen den Bruch und die Verformung der Lötstelle besitzt.

Es wurde nun überraschenderweise ein Dentallot entwickelt, das den gewünschten Schmelzbereich aufweist und das frei von toxischen Bestandteilen und Bestandteilen, die eine Fleckenbildung hervorrufen, ist, und das ferner eine sehr hohe Zugfestigkeit der Lötstelle bzw. Lötverbindung beim Löten von Nicht-Edelmetall-Legierungen ergibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Dentallot, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es einen Schmelzbereich von 982–1066° C aufweist und aus einer Legierung besteht, die

69 –75 Gew.% Nickel, 14 –19,9 Gew.% Chrom, 4,0–5,5 Gew.% Silizium und 2,5–6 Gew.% Bor

enthält, und dass bei der Verwendung zum Löten von Nicht-Edelmetall-Legierungen sich eine Zugfestigkeit der Lötstelle bzw. der Lötverbindung von mindestens 4921 kg/cm² ergibt.

Die Legierung des erfindungsgemässen Dentallots kann gegebenenfalls als weitere Komponente bis zu 6 Gew. % Molybdän enthalten. Durch die Verwendung des Molybdäns kann die Korrosionsbeständigkeit der Legierung noch erheblich verbessert werden.

Vorzugsweise liegt in der Legierung der erfindungsgemässen Dentallote ferner ein Chrom- zu Nickel-Verhältnis im Bereich von 0,18:1 bis 0,27:1 vor. Legierungen, in denen das Chrom- zu Nickel-Verhältnis in diesem Bereich liegt, haben bei den angegebenen Schmelztemperaturen besonders gute Fliesseigenschaften.

Vorzugsweise enthält die Legierung des erfindungsgemässen Dentallots zusätzlich zu den angegebenen Komponenten höchstens Spurenmengen an anderen Metallen, die normalerweise als Verunreinigung in den eingesetzten Metallkomponenten zu finden sind, oder geringe Mengen an Nichtmetallen, wie zum Beispiel Kohlenstoff.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Dentallote zum Verbinden
von Einheiten von Zahnprothesen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Metalloberflächen der zu verbindenden
Struktureinheiten der Zahnprothese aus Nicht-Edelmetall-Legierung an der Stelle der gewünschten Verbindung in der reduzierenden Zone einer Flamme erhitzt, auf die erhitzte Metalloberfläche das erfindungsgemässe Dentallot aufbringt, die
Flamme so lange auf dem Werkstück belässt, bis das Lot zu
fliessen beginnt, und anschliessend das nicht geschmolzene Lot
und die Flamme entfernt und das Werkstück abkühlen lässt, so
dass man eine Lötverbindung bzw. eine Lötstelle mit einer
Zugfestigkeit von mindestens 4921 kg/cm² erhält.

Die Legierung der erfindungsgemässen Dentallote weist im allgemeinen eine gute Korrosionsbeständigkeit und eine gute

Oxydationsbeständigkeit, sowie eine hohe Zugfestigkeit im gegossenen Zustand (diametrale Zugfestigkeit) auf, die im allgemeinen bei mindestens 2461 kg/cm² liegt. Ihre Rockwell-Härte C liegt im allgemeinen im Bereich von 50–58.

Das erfindungsgemässe Dentallot wird zum Löten von Nicht-Edelmetall-Legierungen eingesetzt, beispielsweise Nicht-Edelmetall-Gusslegierungen, und zwar insbesondere Nickel-Chrom-Legierungen.

Obwohl Dentalkonstruktionen aus Nicht-Edelmetallen zum Zahnersatz schon lange verwendet wurden, waren – wie bereits weiter vorne erläutert wurde – Dentallote aus Nicht-Edelmetallen bisher nicht ohne weiteres zugänglich, so dass trotz der erwähnten Nachteile häufig Lote aus Goldlegierungen verwendet wurden, um Nicht-Edelmetallteile oder Einheiten von Dentalkonstruktionen miteinander zu verbinden.

Durch die erfindungsgemässen Dentallote ist es nunmehr möglich geworden, Dentalkonstruktionen aus Nicht-Edelmetallen mit den erfindungsgemässen Nicht-Edelmetalloten zu verlöten. Dies ist von Vorteil, da man eine Dentalkonstruktion erhält, die als Ergebnis der sich durch die Anwesenheit verschiedenartiger Metallegierungen ergebenden galvanischen Bedingungen eine überlegene Korrosionsbeständigkeit aufweist. Weiterhin ist die Festigkeit der Lötstellen bzw. der Lötverbindungen den mit Gold gelöteten wesentlich überlegen, was sich aus dem folgenden ergibt.

Die Eigenschaften der erfindungsgemässen Lote sind besonders geeignet zur Anwendung der Materialien zusammen mit den häufig angewandten niedrigschmelzenden Legierungen. Der Schmelzbereich von 982 bis 1066° C liegt wesentlich unterhalb des Schmelzbereichs der Gusslegierungen, die für mit Dentalporzellanen zu bedeckende Strukturmaterialien am besten geeignet sind, so dass das Lot normalerweise für solche Gusslegierungen verwendet werden kann, ohne dass die Legierung beeinträchtigt wird.

Die erfindungsgemässen Lote besitzen in der Nähe der oberen Grenze von 1066°C (1950°F) des Schmelzbereiches gute Fliesseigenschaften. Dadurch breitet sich das Lot leicht und schnell über die sauberen Metalloberflächen aus, dringt in kleine Öffnungen ein und erreicht die Kontaktstellen unter Einwirkung der Kapillarkräfte. Das Material zeigt eine gute Haftung, was sich durch die Bildung eines dauerhaften, ununterbrochenen Films zeigt. Weiterhin kann man das Löten unter Verwendung der in Detallaboratorien üblichen Gas/Sauerstoff- oder Gas/Luft-Brenner erreichen, ohne dass es erforderlich ist, übermässig hohe Temperaturen und übermässig lange Zeiten anzuwenden. Die Anwendung übermässig hoher Temperaturen kann dazu führen, dass die zu lötende Dentalkonstruktion schmilzt, während bei übermässig hohen Temperaturen und langen Zeiten eine Gasabsorption erfolgen kann, die der Festigkeit der gelöteten Verbindung abträglich ist. Die mit dem erfindungsgemässen Lot zu lötenden Nicht-Edelmetall-Gusslegierungen schliessen Nickel-Chrom-Legierungen, Nickel-Kobalt-Legierungen und Nickel-Chrom-Kobalt-Legierungen ein. Die Zusammensetzung solcher Gusslegierungen findet sich in den Standardwerken, wie Skinner and Phillips «The Science of Dental Materials», W. B. Saunders Company, Philadelphia und London, 1967, und «Dental Science Handbook», veröffentlicht von der American Dental Association und dem National Institute of Dental Research. Das Lot ist besonders geeignet zum Verbinden von Strukturteilen aus neuen Nickel-Chrom-Silicium-Gusslegierungen, die Gegenstand der deutschen Patentanmeldung P 24 32 014.7 sind.

Die Zugfestigkeit der Lötverbindungen oder Lötstellen der mit dem erfindungsgemässen Lot zusammengelöteten Dentalstruktureinheiten aus Nicht-Edelmetall-Legierungen sind wesentlich überlegen der Zugfestigkeit der Lötverbindungen von Dentalstruktureinheiten, die mit einem Lot aus einer Goldlegierung verlötet sind. Es können Lötstellen oder Lötverbindungen gebildet werden, die im Vergleich zu den mit einem Lot aus einer Goldlegierung erhaltenen mehr als die doppelte Zugfestigkeit besitzen. Somit können Lötstellen oder Lötverbindungen hergestellt werden, die Zugfestigkeiten von mehr als 4921 kg/cm² (70 000 psi) besitzen. Mit einem Lot aus einer Goldlegierung gelötete ähnliche Lötverbindungen oder Lötstellen besitzen im allgemeinen Zugfestigkeiten im Bereich von 2461 kg/cm² (35 000 psi).

Die Lotlegierung kann dadurch hergestellt werden, dass man die Bestandteile in ein geeignetes Gefäss, beispielsweise einen aus Aluminiumoxid erschmolzenen Tiegel, einbringt, und die Bestandteile unter geeignetem Durchmischen schmilzt. Die Legierung kann in geschmolzenem Zustand zur Bildung von Barren in Formen gegossen werden.

Das zur Anwendung in Dentallaboratorien geeignete Lot kann dadurch hergestellt werden, dass man die Barren mit Argon- oder Stickstoffgas unter hohem Druck zu Pulver zerstäubt und das Material in der Hitze bei etwa 760 bis 954°C (1400 bis 1750°F) strangpresst, so dass man ein Dentallot in Form eines dünnen Drahtes erhält. Die dünnen Lotdrähte können auch unter Anwendung des in der Zahntechnik üblichen Wachsausschmelzverfahrens hergestellt werden. Die gegossenen Lotdrähte besitzen im allgemeinen einen Durchmesser von 0,79 bis 1,59 mm (1/32 bis 1/16 inch) und eine Länge von 101,6 mm (4 inches) und können ohne weiteres dazu verwendet werden, Zahnprothesen zusammenzulöten.

Das erfindungsgemässe Lot kann dazu verwendet werden, Teile einer Dentalstruktur aus einer Gusslegierung zu verbinden, ähnlich wie es normalerweise in einem Dentallaboratorium der Fall ist. Bei der Anwendung des erfindungsgemässen Lotes ist es jedoch nicht notwendig, Flussmittel zu verwenden. Beim Zusammenlöten der Einzelteile einer Dentalstruktur werden die Oberflächen der miteinander zu verbindenden 35 Struktureinheiten der Zahnprothese, die zuvor entweder in einer Hülle oder, wenn sie die Form eines Drahtes haben, in einer Einspannvorrichtung oder mit Hilfe der Hand in geeigneter Weise angeordnet sind, an der gewünschten Verbindungsstelle in der reduzierenden Zone der Gas/Sauerstoff- oder der 40 Gas/Luft-Flamme auf die Löttemperatur erhitzt. Dann wird das Lot aufgetragen, währenddem man die Flamme auf dem Objekt belässt. Nachdem das Lot zum Fliessen gekommen ist, zieht man die Flamme sofort weg und erhält nach dem Abkühlen die zusammengelötete Verbindungsstelle. Die Lötstelle 45 oder die Lötverbindung besitzt eine Zugfestigkeit, die wesentlich grösser ist als diejenige einer Lötstelle oder einer Lotverbindung, die mit Goldlot oder mit den derzeit zur Verfügung stehenden Nicht-Edelmetalloten gebildet wurde.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung $_{50}$ der Erfindung.

Beispiel 1

Man bereitet ein Lot, indem man einen aus Aluminiumoxid erschmolzenen Tiegel mit 4,4 Gewichtsteilen Borpulver, 4,86 Gewichtsteilen teilchenförmigem Silicium, 18,8 Gewichtsteilen Chrom in Plattenform und 72,0 Gewichtsteilen Nickel-Granalien beschickt und den Tiegel in einer Argonatmosphäre auf eine Temperatur von etwa 1600° C erhitzt, so dass man eine Schmelze erhält, die man zur Bildung von Barren in Formen giesst. Man lässt die Schmelze sich dann auf etwa 500° C abkühlen, wonach man die feste Legierung entnimmt. Die in dieser Weise bereitete Legierung besitzt ausweislich der Analyse die folgende Zusammensetzung:

Ni 72,05 Gew.% Cr 18,60 Gew.% Si 4,69 Gew.% B 3,72 Gew.% C 0,03 Gew.% 4

15

(Die Analysenwerte verdeutlichen die Anwesenheit von Verunreinigungen, wie Kohlenstoff, und die während des Schmelzens durch Verdampfen aufgetretenen Veränderungen.)

Aus dieser Legierung giesst man Teststäbe, die die folgenden mechanischen Eigenschaften besitzen:

Zugfestigkeit bei diametralem Druck	2914 kg/cm ²
(diametrale Zugfestigkeit)	(41447 psi)
Druckfestigkeit	15743 kg/cm ²
, and the second	(223935 psi)
Bruchmodul bei Dreipunktbelastung	7957 kg/cm ²
	(113183 psi)
Härte	$50,5 R_c$
prozentuale Dehnung	0,2%
Schmelzbereich	982 bis 1066°C
	(1800–1950°F)

Man zerstäubt Teile der Legierung unter hohem Druck mit Argongas zu einem Pulver und bereitet durch Strangpressen in der Hitze bei einer Temperatur von etwa 760 bis 954°C (1400 bis 1750°F) ein Dentallot in Form eines dünnen Drahtes.

Man verwendet das Lot zum Verlöten von Teilen von Dentalstrukturen, die aus einer Legierung bestehen, die in der oben erwähnten Patentanmeldung P 24 32 014.7 beschrieben sind. Wenn das Lot dazu verwendet wird, eine Legierung der folgenden Zusammensetzung zusammenzulöten:

Ni 71,3 Gew.% Cr 19,1 Gew.% Si 4,1 Gew.% Mo 4,1 Gew.%
B 1,4 Gew.%,

so zeigt die Lötverbindung bzw. die Lötstelle eine Zugfestigkeit von $5140~{\rm kg/cm^2}$ (73 $118~{\rm psi}$).

Beispiel 2

Unter Anwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise bereitet man eine als Lot geeignete Legierung, die bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigt:

Ni	71,4	Gew.%
Cr	14,2	Gew.%
Si	4,4	Gew.%
В	5,2	Gew.%
Mo	4,8	Gew.%
С	0.03	Gew.%

Das Lot wird dazu verwendet, eine Dentalstruktur der Zusammensetzung zusammenzulöten, die ähnlich der in Beispiel 1 beschriebenen ist.

Beispiel 3

In ähnlicher Weise zu der in Beispiel 1 beschriebenen, bereitet man Lote der Zusammensetzungen A, B und C und untersucht ihre physikalischen Eigenschaften. Die Zusammensetzungen und die physikalischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt. Die Mengen der verwendeten Elemente sind in der Tabelle als «ursprüngliche Zusammensetzung» angegeben, während die Zusammensetzung der Legierung, die sich aufgrund der Analyse ergibt, als «endgültige Legierungszusammensetzung» angegeben ist.

Tabelle I

Chemische Zusammensetzung	A ursprüngliche Zusammen- setzung	endgültige Legierungs- zusammen- setzung	B ursprüngliche Zusammen- setzung	endgültige Legierungs- zusammen- setzung	C ursprüngliche Zusammen- setzung	endgültige Legierungs- zusammen- setzung
Ni	74,8%	75,09%	73,4%	74,07%	75,0%	71,04%
Cr	15,6%	14,09%	17,2%	15,68%	15,7%	18,47%
В	4,3%	4,06%	4,2%	3,59%	4,3%	6,0%
Si	5,2%	5,14%	5,2%	5,09%	4,8%	4,34%
C	_	0,07%	_ `	0,04%	_	0,03%
diametrale Zug- festigkeit, kg/cm² (psi) Druckfestigkeit	2953 (42000)	3352 (4768	0)	2591 (36860))
kg/cm² (psi) Bruchmodul bei Dreipunkt-	-	-	13005 (1850	000)	-	
belastung, kg/cm² (psi) Härte (R _c) Schmelzpunkt,	7171 (10200 52	0)	8756 (1245 57,8	550)	6576 (93540 54,8))
°C (°F)	982–1066 (1	800–1950)	982–1066 (1	800–1950)	982–1066 (1	800–1950)

Alle Lote zeigen ausgezeichnete Löteigenschaften. Wenn man das Lot der Zusammensetzung A zum Verbinden von Struktureinheiten verwendet, die aus der in Beispiel 1 beschriebenen Legierung bestehen, und die Zugfestigkeit der 60 Lötverbindung bzw. der Lötstelle bestimmt, so ergibt sich ein Wert von 6116 kg/cm² (87 000 psi).