



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 291 982 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 03 C 10/02
C 03 C 10/16

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 03 C / 337 765 0 (22) 12.02.90 (44) 18.07.91

(71) siehe (73)

(72) Jana, Carsten; Höland, Wolfram, Prof. Dr.; Vogel, Werner, Prof. Dr., DE

(73) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, O - 6900 Jena, DE

(54) Apatitglaskeramik, vorzugsweise für dentale Glasionomerzemente

(55) Apatitglaskeramik; Biomaterial; Glasionomerzement; Zahnhartsubstanz; Röntgensichtbarkeit; Apatit; Fluor-Hydroxylapatit; Hauptkristallphase; anorganische Komponente; Handhabbarkeit; Haftung

(57) Die Erfindung betrifft eine Apatitglaskeramik und kann als Biomaterial in der Medizin eingesetzt werden. Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine Apatitglaskeramik insbesondere für Glasionomerzement zu entwickeln. Die Aufgabe der Erfindung ist, durch den Einsatz der Apatitglaskeramik bei Glasionomerzementen eine gute Handhabbarkeit und Haftung an der Zahnhartsubstanz zu erzielen. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Ausgangsglas der Zusammensetzung in Ma.-% 15-40 SiO₂, 15-35 Al₂O₃, 12-30 CaO, 8-25 P₂O₅, 5-10 F⁻, 6-16 R₂O unter der Bedingung, daß R₂O bis 16 Ma.-% Na₂O und bis 4 Ma.-% K₂O enthalten kann, nach dem Erschmelzen thermisch behandelt wird. Hauptkristallphase ist Apatit. Die Apatitglaskeramik enthält Kristalle mit einer vorzugsweisen Kristallgröße von 0,2 bis 3 µm.

Patentansprüche:

1. Apatitglaskeramik vorzugsweise für dentale Glasionomerzemente, die aufgrund ihrer Eigenschaften als Biomaterial in der Medizin und insbesondere in der Stomatologie als anorganische Komponente für Glasionomerzemente eingesetzt werden kann, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Zusammensetzung

SiO ₂	15–40 Ma.-%
Al ₂ O ₃	15–35 Ma.-%
CaO	12–30 Ma.-%
P ₂ O ₅	8–25 Ma.-%
F ⁻	4–10 Ma.-%
R ₂ O	6–16 Ma.-%

auf der Basis der Oxide berechnet, besitzt, wobei R₂O bis 16 Ma.-% Na₂O und bis 4 Ma.-% K₂O enthalten kann, und neben der Glasphase die Hauptkristallphase Apatit enthält.

2. Apatitglaskeramik nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzkomponenten bis 5 Ma.-% einzeln oder im Gemisch enthält, mit deren Hilfe Röntgensichtbarkeit erreicht wird, wie z. B. SrO, oder eine Farbgebung bei der Glaskeramik erzielt wird, wie z. B. FeO, Fe₂O₃, TiO₂.
3. Apatitglaskeramik nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus bei 1450°C bis 1600°C erschmolzenen, entmischten Ausgangsgläsern hergestellt ist.
4. Apatitglaskeramik nach Anspruch 1–3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie durch eine thermische Behandlung der entmischten Ausgangsgläser im Temperaturbereich 800°C bis 1150°C hergestellt ist.
5. Apatitglaskeramik nach Anspruch 1–4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Apatitkristalle vorzugsweise eine Kristallgröße von 0,2 µm bis 3 µm besitzen.
6. Apatitglaskeramik nach Anspruch 1–5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Fluorapatit und/oder Hydroxylapatit und/oder gemischter Fluor-Hydroxylapatit die Hauptkristallphase Apatit darstellen.
7. Apatitglaskeramik nach Anspruch 1–5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Apatitphase

Aluminiumionen
und/oder Natriumionen
und/oder Kaliumionen
und/oder Strontiumionen

enthält.

8. Apatitglaskeramik nach Anspruch 1–7, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein aus ihr hergestelltes Pulver eine Korngröße von 0,02 µm bis 40 µm besitzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Apatitglaskeramik, die aufgrund ihrer Eigenschaften als Biomaterial in der Medizin und insbesondere in der Stomatologie als anorganische Komponente für Glasionomerzemente eingesetzt werden kann.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Apatithaltige Glaskeramiken und Apatitsinterkeramiken sind bekannt und werden z. B. in der DD 219017 und in der DD 245864 beschrieben. Derartige Biwerkstoffe werden direkte Bindungen zu lebenden Knochen aus.

Als anorganische Komponente für Glasionomerzemente werden jedoch spezielle Anforderungen an eine Glaskeramik gestellt, apatithaltige Glaskeramiken für Glasionomerzemente sind bisher nicht entwickelt worden. Glasionomerzemente entstehen durch das Vermischen von Fluoralumosilikatglaspulver und polymeren Carbonsäuren. Glasionomerzemente werden in der Stomatologie für geeignete Indikationen wie Unterfüllung, Stumpfaufbau und Befestigung verwendet.

Eine alleinige Kombination von Fluoralumosilikatglaspulvern mit Polyacrylsäure ergibt Glasionomerzemente mit schlechten Verarbeitungseigenschaften. Der Glasionomerzement benötigt zu viel Zeit zum vollständigen Abbinden, so daß dessen Oberfläche durch Speichelkontakt im Munde des Patienten brüchig wird. Zur Überwindung dieser Nachteile offenbart beispielsweise die JP-Patentschrift 52 (1977) – 101893 eine wäßrige Polyacrylsäure – bzw. Acrylpolymer-Lösung, die eine oder mehrere mehrfach basische Carbonsäuren enthält. Durch Verwendung dieser Flüssigkeit wurden geringere Abbindezeiten und höhere mechanische Festigkeiten erzielt. Die US-Patentschrift US-P 4360605 offenbart eine Härterflüssigkeit, die neben einem Acrylsäurecopolymer Weinsäure enthält.

Dabei wurde festgestellt, daß damit das Verhältnis Verarbeitungszeit zu Abbindezeit weiter verbessert wurde. Bei Glasionomerzementen sollte die Verarbeitungszeit lang und die Abbindezeit möglichst kurz sein, in dieser Hinsicht erfüllen diese Glasionomerzemente noch nicht die Anforderungen des Anwenders.

Der Abbindevorgang bei Glasionomerzementen ist durch die Bildung von Calcium- und Aluminiumpolycarboxylaten gekennzeichnet. Im ersten Reaktionsschritt bildet sich ein noch relativ wasserempfindliches Calciumpolycarboxylat, erst die Bildung von Aluminiumpolycarboxylat, die aufgrund des höheren Ordnungsgrades und der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit der höher geladenen Aluminiumionen zeitlich später erfolgt, führt zum stabilen Zementssystem. Fluoralumosilikatglaspulver des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-F}^-$ nach US-P 4 376 835 haben den Nachteil, daß Biegefestigkeit und Haftung an der Zahnhartsubstanz ungenügend sind.

Nach Wilson und McLean (Glass Ionomer Cement, Quintessenz-Verlag Berlin (West) 1988, 28) kann die Funktion der Calcium-Ionen im Abbindeprozeß durch Strontium-Ionen übernommen werden. Strontiumhaltige Fluoralumosilikatglaspulver nach DE 3804 469 zeigen zwar verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Löslichkeit und Röntgensichtbarkeit, weisen aber ungenügende Biegefestigkeiten und Haftung an der Zahnhartsubstanz auf.

Wilson und Mitarbeiter (Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev. 19, 1980, 263-270) untersuchten Gläser, bei denen in einem Nebenprozeß CaF_2 -Kristalle entstanden waren. Es wurde festgestellt, daß diese Gläser eine geringere mechanische Festigkeit als die entsprechenden klaren Gläser besitzen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, bei Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik eine apatithaltige Glaskeramik insbesondere für Glasionomerzement zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine apatithaltige Glaskeramik insbesondere für Glasionomerzement zu entwickeln, die die Handhabbarkeit und Haftung gegenüber bekannten technischen Lösungen von Glasionomerzementen verbessert. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß sie die Zusammensetzung

SiO_2	15-40 Ma.-%
Al_2O_3	15-35 Ma.-%
CaO	12-30 Ma.-%
P_2O_5	8-25 Ma.-%
F^-	4-10 Ma.-%
R_2O	6-16 Ma.-%

auf der Basis der Oxide berechnet, besitzt, wobei R_2O bis 16 Ma.-% Na_2O und bis 4 Ma.-% K_2O enthalten kann, und neben der Glasphase die Hauptkristallphase Apatit enthält. Sie kann Zusatzkomponenten wie z. B. SrO , FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 von 0-5 Ma.-% einzeln oder im Gemisch enthalten. Die Zusatzkomponenten werden zugegeben, um die Glaskeramik hinsichtlich solcher Eigenschaften wie Färbung, Röntgensichtbarkeit, Opazität, Transluzenz vorteilhaft zu beeinflussen.

Die Hauptkristallphase Apatit erhöht die mechanische Festigkeit und stimuliert das Knochenwachstum. Dabei sind in der erfindungsgemäßen Apatitglaskeramik vorzugsweise Fluorapatit, aber auch Hydroxylapatit, gemischter Fluor-Hydroxylapatit bzw. durch den Einbau von Natriumionen und/oder Kaliumionen und/oder Aluminiumionen und/oder Strontiumionen enthalten.

Das erfindungsgemäße Glaskeramikmaterial wird aus einem Ausgangsglas, das bei 1 450°C bis 1 600°C erschmolzen wird, hergestellt. Dabei wurde überraschend festgestellt, daß die Gläser tröpfchenförmige Entmischungsbezirke, oftmals mit Mehrfachentmischung, besitzen und bei nachfolgender Temperaturbehandlung Apatitkristalle ausscheiden. Das ist um so erstaunlicher, da in anderen Zusammensetzungsbereichen eine gesteuerte Ausscheidung von Apatitkristallen über eine Phasentrennung amorph/amorph nicht realisierbar ist.

Das Ausgangsglas wird bis unterhalb der Transformationstemperatur abgekühlt oder direkt aus der Schmelze einer gesteuerten Kristallisation unterworfen. Die gesteuerte Kristallisation erfolgt durch thermische Behandlung der Gläser einstufig im Temperaturbereich 800°C bis 1 150°C. Die Steuerung des Kristallisationsprozesses des Ausgangsglases zur erfindungsgemäßen Glaskeramik erfolgt durch eine gezielte Beeinflussung der Phasentrennung der Gläser.

Aus $\text{Ca}^{2+}\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}^-$ -reichen tröpfchenförmigen primären Entmischungsbezirken erfolgt die Ausscheidung von Apatitkristallen im Glas. Durch Wahl der chemischen Zusammensetzung, der Schmelzbedingungen und der thermischen Behandlung lassen sich Volumenanteil, Anzahl und Größe dieser Entmischungsbezirke einstellen, damit ist Volumenanteil und Kristallgröße der Apatitphase steuerbar. Erfindungsgemäß besitzen die Apatitkristalle der Apatitglaskeramik vorzugsweise eine Kristallgröße von 0,2 bis 3 µm.

Für den Einsatz der erfindungsgemäßen Apatitglaskeramik als anorganische Komponente in Glasionomerzement wird ein Pulver der Glaskeramik verwendet, wobei die Pulverkörner vorzugsweise eine Korngröße von 0,02 µm bis 40 µm besitzen. Der Glasionomerzement wird hergestellt durch Aushärten dieses Glaskeramikpulvers und einer Polycarbonsäure in Gegenwart von Wasser. Als Polycarbonsäuren können die im Zusammenhang mit Glasionomerzement bekannten Polycarbonsäuren verwendet werden. Dabei wurde überraschend festgestellt, daß aus Apatitglaskeramikpulver hergestellte Glasionomerzemente bessere Verarbeitungseigenschaften und eine erhöhte mechanische Festigkeit besitzen. Das Vorhandensein der Apatit-Kristallphase bewirkt eine bessere Haftung des Glasionomerzementes an der Zahnhartsubstanz.

Ausführungsbeispiele

Ein Überblick über die Zusammensetzungen in Ma.-% der erfindungsgemäßen Apatitglaskeramik bzw. deren Ausgangsgläser wird in Tabelle 1 gegeben. Die Tabelle 2 enthält ausgewählte Beispiele, die den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, thermischer Behandlung der Ausgangsgläser und Kristallphase, Kristallgröße aufzeigen.

Tabelle 1
Zusammensetzungen der Apatitglaskeramik bzw. deren Ausgangsgläsern

Beispiel Nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₆	Na ₂ O	F ⁻	SrO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
1	15,2	34,6	24,3	15,7	6,1	4,1	-	-	-
2	15,3	15,2	24,5	24,1	15,7	5,2	-	-	-
3	39,8	15,3	12,7	8,2	14,0	10,0	-	-	-
4	22,0	26,4	20,5	15,6	6,2	9,3	-	-	-
5	26,3	20,2	28,1	9,4	6,1	9,9	-	-	-
6	23,9	24,8	14,3	17,7	7,3	7,1	4,9	-	-
7	21,0	17,9	23,9	12,3	11,9	9,0	3,6	0,4	-
8	19,8	23,6	25,7	15,8	7,7	7,4	-	-	-
9	22,1	22,8	19,1	16,0	9,6	6,5	-	-	3,9
10	31,4	28,5	13,0	8,5	9,6	9,0	-	-	-
11	22,0	26,8	20,2	15,8	8,2	7,0	-	-	-
12	27,3	24,7	18,7	12,9	8,0	8,4	-	-	-

Tabelle 2
Thermische Behandlung der Ausgangsgläser und daraus resultierende Kristallphasen und Kristallitgrößen

Beispiel Nr.	Thermische Behandlung	Kristallphase	Kristallgröße
8	950 °C/1 h	Apatit	0,2-0,6 µm
8	1050 °C/1 h	Apatit	0,5-1 µm
8	1150 °C/1 h	Apatit	1,5-4 µm
9	900 °C/2 h	Apatit	0,3-0,7 µm
10	950 °C/2 h	Apatit	0,7-2 µm
11	800 °C/1 h	Apatit	0,2-0,3 µm