

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2011 (14.07.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/083022 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C04B 35/106 (2006.01) A61L 27/10 (2006.01)
C04B 35/119 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/069991
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
16. Dezember 2010 (16.12.2010)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2009 054 797.5
16. Dezember 2009 (16.12.2009) DE
10 2009 054 796.7
16. Dezember 2009 (16.12.2009) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** CERAMTEC GMBH [DE/DE]; CeramTec-Platz 1-9, 73207 Plochingen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** KUNTZ, Meinhard [DE/DE]; Hochwiesenweg 37, 73733 Esslingen (DE). KUNTZ, Michael [DE/DE]; Sanddornweg 5a, 66424 Homburg (DE). GOTTWIK, Lukas [DE/DE]; Kornbergstraße 17, 73092 Heiningen (DE). SCHILCHER, Kristina [DE/DE]; Baumreute 33, 73730 Esslingen (DE). MORHARDT, Andreas [DE/DE]; Parkstraße 23, 73734 Esslingen (DE). FRIEDERICH, Kilian [DE/DE]; Anne-Frank-Weg 42, 73207 Plochingen (DE). SCHNEIDER, Norbert [DE/DE]; Aichenbachstr. 121/3, 73614 Schorn-dorf (DE).
- (74) **Anwalt:** UPPENA, Franz; c/o Chemetall GmbH, Tra-kehner Straße 3, 60487 Frankfurt am Main (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Erklärungen gemäß Regel 4.17:**
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*
- Veröffentlicht:**
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*



WO 2011/083022 A1

(54) **Title:** CERAMIC COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF ALUMINIUM OXIDE AND ZIRCONIUM OXIDE AS MAIN CONSTITUENTS

(54) **Bezeichnung :** KERAMISCHER VERBUNDWERKSTOFF, BESTEHEND AUS DEN HAUPTBESTANDTEILEN ALUMINIUMOXID UND ZIRKONOXID

(57) **Abstract:** The invention relates to a composite material consisting of aluminium oxide as a ceramic matrix and zirconium oxide dispersed therein. The invention also relates to a method for the production thereof and to the use of same.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft einen aus Aluminiumoxid als keramische Matrix und darin dispergiertem Zirkonoxid bestehenden Verbundwerkstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

Keramischer Verbundwerkstoff, bestehend aus den Hauptbestandteilen Aluminiumoxid und Zirkonoxid

Die vorliegende Erfindung betrifft einen aus Aluminiumoxid als keramische Matrix und darin dispergiertem Zirkonoxid bestehenden Verbundwerkstoff, ein
5 Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

Die molekularen Strukturen von metallischen Legierungen und keramischen Werkstoffen unterscheiden sich wesentlich. In der Metallbindung kreisen die Elektronen ungeordnet und mit vergleichsweise geringer Bindungskraft um die Atomkerne. Aus diesem „lockeren“ Gefüge lösen sich, beispielsweise im
10 Körpermilieu, ständig Ionen; vielfältige chemische Reaktionen sind möglich.

In keramischen Molekülen folgen die Elektronen in der Keramikbindung exakt vorgegebenen Bahnen, den sogenannten gerichteten Elektronenorbitalen. Ihre Bindungskraft ist sehr hoch, die Moleküle sind äußerst stabil. Deshalb kommt es nicht zur Bildung von Ionen, und chemische Reaktionen sind praktisch
15 ausgeschlossen.

Die extrem stabile Keramikbindung schließt eine plastische Verformung des Materials nahezu aus. Dies bewirkt einerseits die gewünschte extrem hohe Härte, führt jedoch auf der anderen Seite zu einer relativ hohen Sprödeheit. Mit dem richtigen Werkstoffdesign kann man jedoch gleichzeitig eine hohe Härte
20 und eine hohe Zähigkeit erreichen.

Die Materialwissenschaft unterscheidet zwischen Bruchfestigkeit und Bruchzähigkeit. Die Bruchfestigkeit bezeichnet die maximale mechanische Spannung, die ein Material aushält, ohne zu brechen. Bruchzähigkeit, oder auch Risszähigkeit, beschreibt den Widerstand eines Materials gegen einsetzendes
25 Risswachstum. In der Medizintechnik werden bereits heute keramische Materialien eingesetzt, die eine sehr hohe Bruchfestigkeit aufweisen. Einige

- 2 -

dieser keramischen Materialien sind zusätzlich mit einer extrem hohen Bruchzähigkeit ausgestattet. Solche Materialien können viel besser als andere Keramiken einsetzenden Rissen widerstehen und einen Rissverlauf unterbrechen.

- 5 Diese Eigenschaft beruht auf zwei Verstärkungsmechanismen. Der erste Verstärkungsmechanismus ist den eingelagerten tetragonalen Zirkonoxid-Nanopartikeln zu verdanken. Diese Partikel sind einzeln in der stabilen Aluminiumoxid-Matrix verteilt. Sie erzeugen lokale Druckspitzen im Bereich der Risse und wirken so gegen die Rissausbreitung.
- 10 Der zweite Verstärkungsmechanismus wird durch plättchenförmige Kristalle erreicht, die sich in der Oxidmischung ebenfalls vereinzelt bilden. Diese „Platelets“ lenken mögliche Risse um, zerstreuen Rissenergie und bauen sie damit ab. Beide Funktionen erlauben es, mit solchen Materialien auch Komponentengeometrien zu konstruieren, die früher mit Keramik nicht zu
- 15 erreichen waren.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand darin, die Eigenschaften der bekannten keramischen Materialien weiter zu verbessern.

- Die vorliegende Erfindung betrifft einen keramischen Verbundwerkstoff, bestehend aus den Hauptbestandteilen Aluminiumoxid und Zirkonoxid, sowie
- 20 einem oder mehreren anorganischen Zuschlagstoffen, mit denen die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs beeinflusst werden können. Dabei bildet Aluminiumoxid die Hauptkomponente mit einem Volumengehalt von > 65 %, vorzugsweise 85 bis 90 %, das Zirkonoxid bildet die Nebenkompone
- 25 Zirkonoxid können weiterhin lösliche Bestandteile enthalten. Als lösliche Bestandteile können ein oder mehrere der folgenden Elemente vorliegen: Cr, Fe, Mg, Ti, Y, Ce, Ca, Lanthanide und/oder V. Das Zirkonoxid liegt im

- 3 -

Ausgangszustand zu einem überwiegenden Teil, vorzugsweise zu 80 bis 99 %, besonders bevorzugt von 90 bis 99 %, bezogen auf den Gesamtzirkonoxidgehalt, in der tetragonalen Phase vor. Die bekannte Phasenumwandlung des Zirkonoxids von tetragonal zu monoklin wird bei dem erfindungsgemäßen
 5 Verbundwerkstoff als Verstärkungsmechanismus genutzt, um die Risszähigkeit und die Festigkeit günstig zu beeinflussen.

Die Stabilisierung der tetragonalen Phase des Zirkonoxids erfolgt im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff zum überwiegenden Teil überraschenderweise nicht chemisch sondern mechanisch. Daher ist der Gehalt
 10 an anorganischen chemischen Stabilisatoren relativ zum Zirkonoxid auf Werte begrenzt, die deutlich unterhalb der im Stand der Technik normalerweise verwendeten Gehalte liegen. Der im Stand der Technik üblicherweise bevorzugt verwendete chemische Stabilisator ist Y_2O_3 . Weitere bekannte Stabilisatoren sind CeO_2 , CaO und MgO .

15 Beispiele bekannter Rezepturen für keramische Verbundwerkstoffe sind:

Bezeichnung	Mol % Y_2O_3 bezogen auf ZrO_2
Y-TZP ⁽¹⁾	2,8 oder 3,2
ZTA ⁽²⁾	1,3

⁽¹⁾ Yttrium toughened Zirconia ⁽²⁾ Zirconia toughened Alumina

Im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff wird ein Stabilisatorgehalt verwendet, der deutlich niedriger ist, als die im Stand der Technik verwendeten Gehalte. Erfindungsgemäß wird dies dadurch ermöglicht, dass in dem
 20 erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff das Zirkonoxid derart in die Aluminiumoxid-Matrix eingebettet wird, dass es durch die Einbettung in der

- 4 -

Matrix in der metastabilen tetragonalen Phase stabilisiert wird (mechanische Stabilisierung).

Voraussetzung für die mechanische Stabilisierung ist ein Aluminiumoxidanteil von mindestens 65 Vol.-%, vorzugsweise von 65 bis 90 Vol.-%, bei einem
5 Zirkonoxidanteil von 10 bis 35 Vol.-%. Von besonderer Bedeutung für die erfindungsgemäß überraschenderweise erzielbare mechanische Stabilisierung ist die Korngröße der Zirkonoxidpartikel im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff. Die Korngröße der Zirkonoxidpartikel sollte durchschnittlich 0,5 µm nicht übersteigen (gemessen nach Linienschnittverfahren). Bevorzugt für
10 den erfindungsgemäß mechanisch stabilisierten Verbundwerkstoff sind Zirkonoxidpartikel einer Korngröße von durchschnittlich 0,1 µm bis 0,2 µm, 0,2 µm bis 0,3 µm, 0,3 µm bis 0,4 µm oder von 0,4 µm bis 0,5 µm, bevorzugt von 0,1 µm bis 0,3 µm, besonders bevorzugt von 0,15 µm bis 0,25 µm.

Der Anteil an chemischen Stabilisatoren im erfindungsgemäßen
15 Verbundwerkstoff (Anteil jeweils relativ zum Zirkonoxidgehalt) beträgt für $Y_2O_3 \leq 1,5$ Mol%, bevorzugt $\leq 1,3$ Mol%, für $CeO_2 \leq 3$ Mol%, für $MgO \leq 3$ Mol% und für $CaO \leq 3$ Mol%. Besonders bevorzugt ist ein Gesamtgehalt an Stabilisatoren von weniger als 0,2 Mol%. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt ist ein mechanisch stabilisierter Verbundwerkstoff der keinen
20 chemischen Stabilisator enthält.

Es ist bekannt, dass Werkstoffe, die durch die Verwendung von chemischen Stabilisatoren, insbesondere Werkstoffe, die durch Y_2O_3 stabilisiert sind, zu hydrothermalen Alterung neigen. Bei diesen Werkstoffen tritt eine spontane Phasenumwandlung in Anwesenheit von Wassermolekülen bei erhöhten
25 Temperaturen, beispielsweise bereits bei Körpertemperatur auf. Die Ursache für diese Empfindlichkeit gegenüber Wasser bei erhöhten Temperaturen ist die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen im Zirkonoxid-Gitter, die von Hydroxidionen

- 5 -

besetzt werden können. Dieses Phänomen wird „hydrothermale Alterung“ genannt.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff weist eine deutlich geringere Neigung zu hydrothormaler Alterung auf, als Werkstoffe, die durch die Verwendung von chemischen Stabilisatoren, insbesondere durch die Verwendung von Y_2O_3 stabilisiert sind.

Durch den reduzierten Gehalt an chemischen Stabilisatoren enthält das Zirkonoxidgitter in dem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff proportional weniger Sauerstoffleerstellen. Somit reagiert der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff wesentlich weniger empfindlich auf die Anwesenheit von Wasser bei erhöhten Temperaturen als dies bei den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien der Fall ist: der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff neigt wesentlich weniger zu hydrothormaler Alterung.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs erfolgt mittels an sich bekannter, konventioneller Keramiktechnologie. Die wesentlichen Prozessschritte sind beispielsweise:

- a) Pulvermischung gemäß vorgegebener Zusammensetzung in Wasser ansetzen, ggfls. Verwendung von Verflüssigern zur Vermeidung der Sedimentation.
- 20 b) Homogenisieren im Dissolver (schnelllaufender Rührer).
- c) Mahlen in Rührwerkskugelmühle, dabei Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Pulvermischung (= Zerkleinerung).
- d) Evtl. Zugabe von organischen Bindern.
- e) Sprühtrocknen, dabei entsteht ein rieselfähiges Granulat mit definierten
25 Eigenschaften.

- 6 -

- f) Befeuchten des Granulats mit Wasser.
- g) Axial oder isostatisch pressen.
- h) Spanabhebende Grünbearbeitung, dabei wird unter Berücksichtigung der Sinterschwindung weitgehend die Endkontur abgebildet.
- 5 i) Vorbrand, dabei Schwindung auf ca. 98% der theoretischen Dichte. Die noch verbleibenden Restporen sind nach außen geschlossen.
- j) Heißisostatisches Pressen unter hoher Temperatur und hohem Gasdruck, dadurch praktisch vollständige Endverdichtung.
- 10 k) So genannter Weißbrand, dadurch wird das beim heißisostatischen Pressen erzeugte Ungleichgewicht der Sauerstoffionen in der Keramik ausgeglichen.
- l) Hartbearbeitung durch Schleifen und Polieren.
- m) Tempern.

Verwendet werden kann der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff
15 beispielsweise zur Herstellung von Sinterformkörpern, zur Herstellung von Bauteilen mit der Fähigkeit zur Energieabsorption bei dynamischer Belastung in der Medizintechnik, zur Herstellung von Orthesen und Endoprothesen, beispielsweise zu Hüftgelenk- oder Kniegelenkimplantaten, Bohrern, beispielsweise für medizinische Anwendungen, Maschinenbaukomponenten, die
20 tribologisch, chemisch und/oder thermisch beansprucht werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft folglich einen Verbundwerkstoff aus Aluminiumoxid als keramische Matrix, darin dispergiertem Zirkonoxid und gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen, wobei

- 7 -

- 5
- der Verbundwerkstoff als erste Phase einen Aluminiumoxidanteil von mindestens 65 Vol.-% und als zweite Phase einen Zirkonoxidanteil von 10 bis 35 Vol.-%, gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Zuschlagstoffe enthält und wobei das Zirkonoxid, bezogen auf den Gesamtzirkonoxidgehalt, zum überwiegenden Teil, vorzugsweise zu 80 bis 99 %, besonders bevorzugt zu 90 bis 99 %, in der tetragonalen Phase vorliegt und wobei die Stabilisierung der tetragonalen Phase des Zirkonoxids zum überwiegenden Teil nicht chemisch sondern mechanisch erfolgt.
- 10
- Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Verbundwerkstoff, bei dem
- die Zirkonoxidpartikel eine Korngröße von durchschnittlich 0,1 bis 0,5 μm , bevorzugt von durchschnittlich 0,15 bis 0,25 μm aufweisen;
- der Gehalt an chemischen Stabilisatoren relativ zum Zirkonoxid auf Werte begrenzt ist, die deutlich unterhalb der im Stand der Technik für die
- 15
- jeweilig verwendeten chemischen Stabilisatoren liegen;
- der Anteil an chemischen Stabilisatoren im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff (Anteil jeweils relativ zum Zirkonoxidgehalt) für $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 1,5 \text{ Mol}\%$, bevorzugt $\leq 1,3 \text{ Mol}\%$, für $\text{CeO}_2 \leq 3 \text{ Mol}\%$, für $\text{MgO} \leq 3 \text{ Mol}\%$ und für $\text{CaO} \leq 3 \text{ Mol}\%$ beträgt;
- 20
- der Gesamtgehalt an chemischen Stabilisatoren $< 0,2 \text{ Mol}\%$ beträgt;
- der Verbundwerkstoff keinen chemischen Stabilisator enthält;
- das Aluminiumoxid und/oder das Zirkonoxid lösliche Bestandteile enthält;
- als lösliche Bestandteile im Aluminiumoxid und/oder im Zirkonoxid ein oder mehrere der folgenden Elemente vorliegen: Cr, Fe, Mg, Ti, Y, Ce,
- 25
- Ca, Lanthanide und/oder V.

- 8 -

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs

- zur Herstellung von Sinterformkörpern;
- 5 ➤ zur Herstellung von Bauteilen mit der Fähigkeit zur Energieabsorption bei dynamischer Belastung;
- in der Medizintechnik;
- zur Herstellung von künstlichen Prothesen in der Medizintechnik, beispielsweise zur Herstellung von Orthesen und Endoprothesen;
- zur Herstellung von Hüftgelenk- und Kniegelenkimplantaten.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff aus Aluminiumoxid als keramische Matrix, darin dispergiertem Zirkonoxid und gegebenenfalls weiteren Zuschlagstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbundwerkstoff als erste Phase
5 einen Aluminiumoxidanteil von mindestens 65 Vol.-% und als zweite Phase einen Zirkonoxidanteil von 10 bis 35 Vol.-%, gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Zuschlagstoffe enthält und wobei das Zirkonoxid, bezogen auf den Gesamtzirkonoxidgehalt, zum überwiegenden Teil, vorzugsweise zu 80 bis 99 %, besonders bevorzugt zu 90 bis 99 %, in der tetragonalen Phase vorliegt und wobei die Stabilisierung der
10 tetragonalen Phase des Zirkonoxids zum überwiegenden Teil nicht chemisch sondern mechanisch erfolgt.
2. Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zirkonoxidpartikel eine Korngröße von durchschnittlich 0,1 bis 0,5 µm, bevorzugt von durchschnittlich 0,15 bis 0,25 µm aufweisen.
15
3. Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an chemischen Stabilisatoren relativ zum Zirkonoxid auf Werte begrenzt ist, die deutlich unterhalb der im Stand der Technik für die jeweilig verwendeten chemischen Stabilisatoren liegen.
- 20 4. Verbundwerkstoff gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an chemischen Stabilisatoren im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff (Anteil jeweils relativ zum Zirkonoxidgehalt) für $Y_2O_3 \leq 1,5$ Mol%, bevorzugt $\leq 1,3$ Mol%, für $CeO_2 \leq 3$ Mol%, für $MgO \leq 3$ Mol% und für $CaO \leq 3$ Mol% beträgt.

- 10 -

5. Verbundwerkstoff gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt an chemischen Stabilisatoren $< 0,2$ Mol% beträgt.
- 5 6. Verbundwerkstoff gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbundwerkstoff keinen chemischen Stabilisator enthält.
7. Verbundwerkstoff gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid und/oder das Zirkonoxid lösliche Bestandteile enthält.
- 10 8. Verbundwerkstoff gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als lösliche Bestandteile im Aluminiumoxid und/oder im Zirkonoxid ein oder mehrere der folgenden Elemente vorliegen: Cr, Fe, Mg, Ti, Y, Ce, Ca, Lanthanide und/oder V.
- 15 9. Verwendung des Verbundwerkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Sinterformkörpern.
10. Verwendung des Verbundwerkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Bauteilen mit der Fähigkeit zur Energieabsorption bei dynamischer Belastung.
- 20 11. Verwendung des Verbundwerkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in der Medizintechnik.
12. Verwendung des Verbundwerkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von künstlichen Prothesen in der Medizintechnik, beispielsweise zur Herstellung von Orthesen und Endoprothesen.

- 11 -

13. Verwendung des Verbundwerkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Hüftgelenk- und Kniegelenkimplantaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/069991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/106 C04B35/119 A61L27/10
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"Zirconiumoxid" In: W. Kollenberg (Hrsg.): "Technische Keramik; Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik; 2. Auflage", 30 November 2009 (2009-11-30), VULKAN VERLAG, D- 45128 Essen, XP002629667, ISBN: 978-3-8027-2927-7 pages 231-250, Seite 234, Bild 69 (c); und erster folgender Absatz; Seite 240-->"3.2.3.4" bis Seite 242, Ende des ersten Absatzes; Seite 243-->"3.2.3.6" bis Ende von Seite 245; Seite 247-->"Medizintechnik"; Seiten 248-250; Literaturstellen (1), (15), (64) und (65). ----- -/--	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 23 March 2011	Date of mailing of the international search report 02/05/2011
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Vathilakis, S
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/069991

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 2 168 936 A1 (IBU TEC ADVANCED MATERIALS AG [DE]) 31 March 2010 (2010-03-31) the whole document	1,2
X	----- US 2002/010070 A1 (CALES BERNARD [FR] ET AL) 24 January 2002 (2002-01-24) claims 1,2,11,12	1,2,9,11
X	----- US 5 032 555 A (YAMANIS JEAN [US] ET AL) 16 July 1991 (1991-07-16) Spalte 4, Zeilen 31-34; Beispiel 2; claim 7	1,2,9
X	----- WO 01/80783 A2 (SAINT GOBAIN CERAMIQUES AVANCE [FR]; CALES BERNARD [FR]; BLAISE LAUREN) 1 November 2001 (2001-11-01) claims 1,2,3,11,15-18; figure 2	1,2,9-13
X	----- HANNINK R H J: "TRANSFORMATION TOUGHENING IN ZICONIA-CONTAINING CERAMICS", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, vol. 83, no. 3, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 461-487, XP008078755, ISSN: 0002-7820 the whole document	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/069991

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2168936	A1	31-03-2010 DE 102008044906 A1	04-03-2010
US 2002010070	A1	24-01-2002 NONE	
US 5032555	A	16-07-1991 JP 2018327 A	22-01-1990
WO 0180783	A2	01-11-2001 AU 5640201 A FR 2807945 A1	07-11-2001 26-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/069991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B35/106 C04B35/119 A61L27/10
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B A61L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	"Zirconiumoxid" In: W. Kollenberg (Hrsg.): "Technische Keramik; Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik; 2. Auflage", 30. November 2009 (2009-11-30), VULKAN VERLAG, D- 45128 Essen, XP002629667, ISBN: 978-3-8027-2927-7 Seiten 231-250, Seite 234, Bild 69 (c); und erster folgender Absatz; Seite 240-->"3.2.3.4" bis Seite 242, Ende des ersten Absatzes; Seite 243-->"3.2.3.6" bis Ende von Seite 245; Seite 247-->"Medizintechnik"; Seiten 248-250; Literaturstellen (1), (15), (64) und (65). ----- -/--	1-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. März 2011	02/05/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Vathilakis, S
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 2 168 936 A1 (IBU TEC ADVANCED MATERIALS AG [DE]) 31. März 2010 (2010-03-31) das ganze Dokument	1,2
X	----- US 2002/010070 A1 (CALES BERNARD [FR] ET AL) 24. Januar 2002 (2002-01-24) Ansprüche 1,2,11,12	1,2,9,11
X	----- US 5 032 555 A (YAMANIS JEAN [US] ET AL) 16. Juli 1991 (1991-07-16) Spalte 4, Zeilen 31-34; Beispiel 2;Anspruch 7	1,2,9
X	----- WO 01/80783 A2 (SAINT GOBAIN CERAMIQUES AVANCE [FR]; CALES BERNARD [FR]; BLAISE LAUREN) 1. November 2001 (2001-11-01) Ansprüche 1,2,3,11,15-18; Abbildung 2	1,2,9-13
X	----- HANNINK R H J: "TRANSFORMATION TOUGHENING IN ZICONIA-CONTAINING CERAMICS", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, Bd. 83, Nr. 3, 1. Januar 2000 (2000-01-01), Seiten 461-487, XP008078755, ISSN: 0002-7820 das ganze Dokument	1,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/069991

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 2168936	A1	31-03-2010	DE 102008044906 A1	04-03-2010
US 2002010070	A1	24-01-2002	KEINE	
US 5032555	A	16-07-1991	JP 2018327 A	22-01-1990
WO 0180783	A2	01-11-2001	AU 5640201 A	07-11-2001
			FR 2807945 A1	26-10-2001