

(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
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/12132 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 6/06, C04B 35/486
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07991
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. August 2000 (16.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 38 143.7 16. August 1999 (16.08.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; ESPE Platz, D-82229 Seefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAUPTMANN, Holger [DE/DE]; Weilbergstrasse 32, D-82404 Sindelsdorf (DE). SCHNAGL, Robert [DE/DE]; Von Eichendorff-Strasse 35, D-86899 Landsberg (DE). FRANK, Sybille [DE/DE]; An der Breite 2a, D-82229 Seefeld (DE).
- (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner, Poschingerstrasse 6, D-81628 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- Mit internationalem Recherchenbericht.
 - Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/12132 A1

(54) Title: BLANK COMPRISED OF A ZIRCONIUM OXIDE CERAMIC WITH AN OXIDIC ADDITIVE AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ROHLING AUS ZIRKONOXIDKERAMIK MIT OXIDISCHEM ZUSATZ UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to blanks comprising a ceramic based on zirconium oxide and having an additive ranging from 0.1 up to 0.50 wt. % of at least one of the oxides of the elements aluminum, gallium, germanium and indium. The invention also relates to the use of said blanks.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Rohlinge, umfassend Keramik auf Zirkonoxidbasis mit einem Zusatz von 0,1 bis zu 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium und deren Verwendung.

Rohling aus Zirkonoxidkeramik mit oxidischem Zusatz und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft Rohlinge zur Herstellung von Zahnersatz aus Zirkonoxidkeramik mit oxidischem Zusatz. Im besonderen betrifft die Erfindung Rohlinge aus Zirkonoxidkeramik, die mit 0,1 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines
5 der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium versetzt wurde, zur Herstellung von Zahnersatz, im besonderen von Kronen und Brücken.

Die Verwendung von keramischen Prothesen im Dentalbereich stellt ein
wünschenswertes Ziel dar, da keramische Werkstoffe sich durch hohe
10 Festigkeiten auszeichnen und im Gegensatz zu Metallprothesen bereits in der Zahnfarbe vorliegen oder diese nach dem Brennen annehmen. Durch die hohe Gewebeverträglichkeit und die geringere Wärmeleitfähigkeit gegenüber Metallen sind Keramiken besonders für Zahnersatz geeignet.

15 Reines Zirkonoxid kann nicht für mechanische Anwendungen verwendet werden, da es beim Abkühlprozess nach dem Sintern sein Volumen durch Modifikationsänderungen zu stark verändert. Durch Zugabe von Magnesium-, Cer- oder Yttriumoxid läßt sich dieser Prozess aber eindämmen. Eine ausführliche Diskussion findet sich in „Aluminium- und Zirkonoxidkeramik in der Medizin“,
20 Sonderdruck aus Industrie Diamanten Rundschau, IDR 2/1993 sowie in der EP-A-0 634 149.

Die EP-A-0 630 622 beschreibt Rohlinge auf Zirkonoxidbasis, die neben den bei der Verwendung von Zirkonoxid unvermeidbaren Bestandteilen Hafnium- und
25 Yttriumoxid bis zu 0,2 Gew.-% Verunreinigungen aufweisen.

In der EP-A-0 634 149 werden ähnliche Zusammensetzungen beschrieben, wobei der Anteil an Verunreinigungen unter 0,1 Gew.-% betragen soll.

30 Nachteilig an Verunreinigungen ist die durch diese verursachte Neigung der Keramik zur Glas- bzw. Glasphasenbildung während des Sinterprozesses.

Verunreinigungen wirken sich daher letztlich auf die Festigkeit der aus diesen Keramiken hergestellten Zahnersatzteile negativ aus und sollten unbedingt vermieden werden.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, Rohlinge zur Herstellung von bruchfestem und passgenauem Zahnersatz bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Rohlinge, umfassend Keramiken auf Zirkonoxidbasis mit einem Zusatz von 0,1 bis zu 0,50 Gew.-% mindestens
10 eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium zur Herstellung von komplexem Zahnersatz und filigraner Strukturen geeignet sind. Vorzugsweise liegen die Oxide der oben erwähnten Elemente in einer wie oben definierten Menge mit homogener Verteilung vor und nicht, wie die Verunreinigungen, ungleichmäßig und mit wechselnder Konzentrationsverteilung.
15 Diese homogene Verteilung kann beispielsweise erreicht werden durch Kofällung, wie sie im Ausführungsbeispiel dieser Erfindung beschrieben ist.

Überdies ist eine gleichmäßige Verteilung der während eines Vorsinterprozesses gebildeten Partikel von Vorteil. Die Kornform der Partikel ist hierbei bevorzugt
20 equiaxial mit einem mittleren Korndurchmesser kleiner 1 μm , besonders bevorzugt kleiner 0,7 μm .

Rohlinge gemäß der Erfindung weisen üblicherweise ein Porenvolumen von 50 bis 65 % auf. Die mittlere Porengröße liegt üblicherweise im Bereich von 3 μm bis
25 0,1 μm , wobei der Bereich von 2 μm bis 0,2 μm bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäßen Rohlinge umfassen Keramiken, enthaltend die Komponenten der nachfolgend beschriebenen Zusammensetzung (1):

- 30 (A) 91 bis 98,40 Gew.-%, bevorzugt 91 bis 97,25 Gew.-% Zirkonoxid,
(B) 0 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
(C) 1,5 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,

- (D) 0,1 bis 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium,
- 5 (E) 0 bis 1,9 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 1,5 Gew.-% färbende Zusätze.

Die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (E) muss sich zu 100 ergänzen.

- 10 Unter Komponente (E) der Zusammensetzung (1) sind färbende Oxide aus Elementen der Gruppe Pr, Er, Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Cu, Mn zu verstehen, wobei bevorzugt Fe_2O_3 , Er_2O_3 oder MnO_2 eingesetzt werden.

- 15 Die erfindungsgemäßen Rohlinge weisen überdies eine besonders hohe und gleichmäßig verteilte Härte und Festigkeit auf, die sie zur Verwendung bei der Herstellung von hochwertigem Zahnersatz durch Bearbeiten von Rohlingen im nicht-dichtgesinterten Zustand hervorragend geeignet macht.

- 20 Da hierbei eine homogene Verteilung der Härte und Festigkeit sowie Dichte innerhalb jeder Raumrichtung des nicht-dichtgesinterten Rohlings benötigt wird, ist es vorteilhaft, dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Rohlinge auch kleinste Abweichungen in der Dichte- und Härteverteilung der nicht-dichtgesinterten Keramik vermieden werden.

- 25 Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn filigrane Strukturen oder mehrgliedrige Brücken hergestellt werden sollen, da schon geringste Inhomogenitäten zu Sollbruchstellen führen, die die Haltbarkeit dieser komplexen Strukturen während der Bearbeitung erheblich beeinträchtigen oder zu einem unterschiedlichen Sinterverhalten, welches am Verzug des Werkstückes
30 erkennbar ist, führen.

Der Zusatz von 0,1 bis zu 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium zu derartigen Keramiken führt zur Erniedrigung der
5 Sintertemperatur und Erhöhung der Stabilität und der hydrolytischen Beständigkeit im dichtgesinterten Zustand. Dieser Sachverhalt findet sich für Aluminiumoxid in der Produktinformation der Firma Tosoh „Zirconia Powder“ 09/97 wieder.

10 Die Verwendung des dort angegebenen Pulvers zur Herstellung passgenauen Zahnersatzes ist nicht angesprochen. Es überrascht vielmehr dessen Eignung für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck, da wie vorher ausgeführt, davon ausgegangen werden musste, dass Drittoxide die Bruchfestigkeit negativ beeinflussende Verunreinigungen darstellen und vermieden werden müssen.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (1) gelingt durch Auflösen der in käuflichem Zirkonsand enthaltenen Komponenten (A) und (B) der Zusammensetzung (1) mit HCl, mechanischer Abtrennung der schwerlöslichen Verunreinigungen und Vereinigung mit den nach Behandlung mit HCl ebenfalls
20 als Oxichloride bzw. Chloride vorliegenden Additiven (C) und (D) als wässrige, stark saure Lösung.

Färbend wirkende Zusätze gemäß Komponente (E) werden anschließend ebenfalls als Chloride, erhalten durch Auflösung in HCl, zugesetzt.

25 Es schließt sich eine Kofällung der gelösten Komponenten durch Hydrolyse, Kalzination des Fällungsproduktes, Mahlung des Kalzinates auf die gewünschte Endfeinheit sowie unter Verwendung von temporären Gleit- und Bindemitteln ein Sprühtrockenprozess an.

30 Die erfindungsgemäßen Rohlinge werden aus dem auf diese Weise erhaltenen Granulat mit bekannten Preßverfahren in die gewünschte Vorform, beispielsweise

Zylinder gebracht. Diese Presslinge werden durch eine binderabhängige Wärmebehandlung entbindert und bei einer Temperatur zwischen 850°C und 1000°C, vorzugsweise zwischen 950°C und 995°C mit 0,5 bis 2h Haltezeit vorgesintert.

5

Die mit gebräuchlichen Verfahren, beispielsweise CAD/CAM oder Kopierfräsen bearbeiteten Rohlinge werden beispielsweise bei 1200°C bis 1650°C, besonders bevorzugt 1350°C bis 1550°C dichtgesintert.

- 10 Insbesondere das Vorhandensein von Verunreinigungen in der oben angegebenen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Rohlinge fördert die Entstehung von Glasphasen bzw. Glasanteilen während des Sinterprozesses. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung sind daher Zusammensetzungen, die eine Generierung von Rohlingen erlauben, die während dem Dichtsintern
15 keine Glasphasen bzw. Glasanteile bilden.

Die erfindungsgemäßen Rohlinge weisen ferner eine bevorzugte Abweichung von der Linearität des Schrumpfes pro Raumrichtung auf, die kleiner als 0,05%, besonders bevorzugt kleiner als 0,01% ist.

20

- Es ist ferner bekannt, dass die Festigkeit von nichtmetallisch-anorganischen Systemen im allgemeinen vom kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} abhängt. Dieser Faktor ist bei amorphen Werkstoffen, beispielsweise Gläsern deutlich niedriger als bei rein kristallinen Systemen (D. Munz/T. Fett: Mechanisches
25 Verhalten keramischer Werkstoffe, Springer-Verlag). Somit sinkt auch die Festigkeit von Keramiken, wenn sich amorphe Phasen an den Korngrenzen bilden. Die erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbaren Keramiken weisen daher beispielsweise einen Wert für K_{IC} von 5 bis 10, bevorzugt 8 bis 10, bestimmt gemäß EN 843 auf.

30

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne dass sie durch diese beschränkt werden soll.

Angaben zu Festigkeiten, insbesondere Bruchfestigkeiten im Rahmen dieser Ausführungen beziehen sich auf den „Punch on three ball Test“ gemäß ISO 6872.

- 5 Die offenbaren Zirkonoxidkeramiken lassen sich mit besonderem Vorteil im Rahmen des in der DE-199 38 144 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Zahnersatz mit vorgesinterten Rohlingen anwenden.

10 Gegenstand der Erfindung sind daher auch Vorrichtungen, die mindestens einen erfindungsgemäßen Rohling enthalten. Unter Vorrichtungen sind beispielsweise offene oder geschlossene Rohlingshalterungen zu verstehen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rohlinge wird von unter Anwendung von Druck erhaltenen Vorkörpern ausgegangen. Bei Herstellung dieser Vorkörper wird
15 beispielsweise von reinen Chloriden, Oxichloriden oder Nitraten ausgegangen, in den Beispielen werden Chloride eingesetzt.

Herstellungsbeispiele 1 und 2

Zirkonoxidkeramik mit Aluminiumoxidanteil

Um ca. 200 g fertigdotiertes Pressgranulat zu erhalten, werden die Komponenten
5 gemäß folgender Tabelle in destilliertem Wasser gelöst:

Nr.	M(ZrCl ₄) [g]	M(YCl ₃ ·6 H ₂ O) [g]	M(AlCl ₃) [g]	M(FeCl ₃) [g]	M(ErCl ₃) [g]
1 [Gefärbt] (%-Anteil als Oxid)	355,6 (94,0)	33,4 (5,17)	0,65 (0,25)	0,77 (0,2)	0,29 (0,38)
2 [Ungefärbt] (%-Anteil als Oxid)	357,66 (94,55)	33,36 (5,20)	0,65 (0,25)	0	0
Komponente	(A)	(C)	(D)	(E)	(E)

Es schließt sich eine Kofällung der gelösten Komponenten durch Hydrolyse an,
wobei die vorgenannte Lösung mit 32 l 6-molarer wässriger NH₄OH-Lösung
10 versetzt wird. Dabei ist ein mindestens 30-facher Überschuß der OH⁻-
Konzentration gegenüber dem stöchiometrischen Bedarf empfohlen. Das
Fällungsprodukt muss anschließend Cl⁻-frei gewaschen werden. Die Kalzination
des Fällungsproduktes erfolgt bei 700°C über 0,75 Stunden, gefolgt von einer
Mahlung des Kalzinates auf eine Endfeinheit von D₅₀ = 0,6 µm sowie von einem
15 Sprühtrockenprozess unter Verwendung von temporären Gleit- und Bindemitteln
(hier: 2,0 Gew.-% PVA, 0,15 Gew.-% Ölsäure bezogen auf Oxidversatz).

Das erhaltene Granulat wird mit einer isostatischen Presse, beispielsweise bei
1500 bis 2500, bevorzugt 1700 bis 2200 bar in Vorkörper der Abmessungen d =
20 31 mm und l = 150 mm gebracht.

Die Vorkörper werden durch eine Wärmebehandlung (Aufheizrate: 4 K/min bis
650°C, 1 h Haltezeit) entbindert und bei einer Temperatur bei 970°C mit 0,5 h
Haltezeit zu den erfindungsgemäßen Rohlingen vorgesintert.

Verfahrensbeispiele

Zur Herstellung von passgenauen Brücken werden nach den
Herstellungsbeispielen 1 und/oder 2 hergestellte Rohlinge mit einem CAD/CAM-
5 System durch Fräsen oder Schleifen bearbeitet und unter den folgenden
Parametern, beispielsweise unter Zuhilfenahme einer Vorrichtung aus der DE-
199 04 534 dichtgesintert:

Aufheizrate: 10 K/min bis Endtemperatur: 1500°C

10 Haltezeit bei Endtemperatur: 2 h

Das Ergebnis ist in beiden Fällen ein extrem passgenauer Zahnersatz mit hoher
Bruchfestigkeit ($\sigma > 1000$ MPa).

Patentansprüche

1. Rohling, umfassend Keramik auf Zirkonoxidbasis mit einem Zusatz von 0,1 bis zu 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium.
- 5
2. Rohling, umfassend Keramik auf Zirkonoxidbasis, enthaltend:
- (A) 91 bis 98,4 Gew.-% Zirkonoxid,
- 10 (B) 0 bis 3,5 Gew.-% Hafniumoxid,
- (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
- (D) 0,1 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium,
- (E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze (als Oxide gerechnet),
- 15 wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.
3. Rohling gemäß Anspruch 2, enthaltend:
- 20 (A) 91 bis 97,25 Gew.-% Zirkonoxid,
- (B) 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
- (C) 2,5 bis 6 Gew.-% Yttriumoxid,
- (D) 0,1 bis 0,50 Gew.-% Aluminiumoxid,
- (E) 0,0005 bis 1,5 Gew.-% färbende Zusätze (als Oxide gerechnet),
- 25 wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.
4. Rohling gemäß Anspruch 2, enthaltend:
- 30 (A) 91 bis 98,25 Gew.-% Zirkonoxid,
- (B) 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
- (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,

- 10 -

- (D) 0,25 bis 0,50 Gew.-% Aluminiumoxid,
- (E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze,

wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.

5

5. Rohling gemäß Anspruch 2, enthaltend:

- (A) 91 bis 98,20 Gew.-% Zirkonoxid,
- (B) 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
- 10 (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
- (D) 0,25 bis 0,50 Gew.-% Aluminiumoxid,
- (E) 0,0005 bis 1,5 Gew.-% färbende Zusätze.

6. Verwendung eines Rohlings nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur
15 Herstellung von Zahnersatz.

7. Herstellung eines Rohlings, umfassend Keramik auf Zirkonoxidbasis, wobei
folgende Verfahrensschritte zur Anwendung kommen:

20 (1) Bereitstellen eines Pulvers oder Granulates, enthaltend:

- (A) 91 bis 98,4 Gew.-% Zirkonoxid,
- (B) 0 bis 3,5 Gew.-% Hafniumoxid,
- (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
- 25 (D) 0,1 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der
Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium,
- (E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze (als Oxide gerechnet),
wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen

(2) Formung des Granulats oder Pulvers unter Anwendung von Druck
zu Vorkörpern,

30 (3) Wärmebehandlung der Vorkörper.

8. Vorrichtungen, enthaltend mindestens einen Rohling nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 00/07991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K6/06 C04B35/486				
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) IPC 7 A61K C04B				
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, PAJ, COMPENDEX				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199927 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1999-323336 XP002153963 & JP 11 116328 A (NGK SPARK PLUG CO LTD), 27 April 1999 (1999-04-27) abstract	1-8		
X	EP 0 908 425 A (TOSOH CORP) 14 April 1999 (1999-04-14) examples 1-4, 6, 8-12 Vergleichsbeispiele 1, 2 table 1	1-5, 7, 8		
--- -/--				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
° Special categories of cited documents :				
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*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 *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 *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. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
29 November 2000	11/12/2000			
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer			
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Rosenberger, J			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/07991

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>KOSMAC TOMAZ ET AL: "Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics" J BIOMEDICAL MATER RES; JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH 2000 JOHN WILEY & SONS INC, NEW YORK, NY, USA, vol. 53, no. 4, 2000, pages 304-313, XP000972222 abstract page 305, right-hand column, paragraph 3 page 313, left-hand column, paragraph 2</p>	1-8
A	<p>DE 42 07 179 A (HOYA CORP) 10 September 1992 (1992-09-10) claims 1-3 page 7, line 48 - line 52 examples; tables</p>	1-8
A	<p>EP 0 634 149 A (METOXIT AG) 18 January 1995 (1995-01-18) cited in the application claim 1</p>	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/07991

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11116328 A	27-04-1999	NONE	
EP 0908425 A	14-04-1999	JP 11240757 A US 6087285 A	07-09-1999 11-07-2000
DE 4207179 A	10-09-1992	JP 2571646 B JP 4280864 A US 5263858 A US 5219805 A	16-01-1997 06-10-1992 23-11-1993 15-06-1993
EP 0634149 A	18-01-1995	CH 687740 A US 5453227 A	14-02-1997 26-09-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 00/07991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A61K6/06 C04B35/486

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 A61K C04B

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, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199927 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1999-323336 XP002153963 & JP 11 116328 A (NGK SPARK PLUG CO LTD), 27. April 1999 (1999-04-27) Zusammenfassung	1-8
X	EP 0 908 425 A (TOSOH CORP) 14. April 1999 (1999-04-14) Beispiele 1-4,6,8-12 Vergleichsbeispiele 1,2 Tabelle 1	1-5,7,8



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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International ktenzeichen

PCT/EP 00/07991

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	<p>KOSMAC TOMAZ ET AL: "Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics"</p> <p>J BIOMED MATER RES; JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH 2000 JOHN WILEY & SONS INC, NEW YORK, NY, USA, Bd. 53, Nr. 4, 2000, Seiten 304-313, XP000972222</p> <p>Zusammenfassung Seite 305, rechte Spalte, Absatz 3 Seite 313, linke Spalte, Absatz 2</p>	1-8
A	<p>DE 42 07 179 A (HOYA CORP) 10. September 1992 (1992-09-10) Ansprüche 1-3 Seite 7, Zeile 48 - Zeile 52 Beispiele; Tabellen</p>	1-8
A	<p>EP 0 634 149 A (METOXIT AG) 18. Januar 1995 (1995-01-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1</p>	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Zeichen

PCT/EP 00/07991

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11116328 A	27-04-1999	KEINE	
EP 0908425 A	14-04-1999	JP 11240757 A US 6087285 A	07-09-1999 11-07-2000
DE 4207179 A	10-09-1992	JP 2571646 B JP 4280864 A US 5263858 A US 5219805 A	16-01-1997 06-10-1992 23-11-1993 15-06-1993
EP 0634149 A	18-01-1995	CH 687740 A US 5453227 A	14-02-1997 26-09-1995