(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
17. November 2005 (17.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/107830 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: A61L 27/06, 27/30, 27/32, 27/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004862

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2005 (04.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 022 768.3 5. Mai 2004 (05.05.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **HERAEUS KULZER GMBH** [DE/DE]; Grüner Weg 1, 63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **MARX, Günter** [DE/DE]; Jakobshöhe 12, 99448 Kranichfeld (DE). **SCHRECKENBACH, Joachim** [DE/DE]; Hohensteinerstr. 20, 09337 Hohenstein-Ernstthal (DE). **GRAF, Hans-Ludwig** [DE/DE]; Kuckucksweg 42, 04451 Panitzsch (DE). **CLOSTERMANN, Volkhard-Hagen** [DE/DE]; Kreishausstrasse 11, 58097 Hagen (DE).

(74) Anwalt: **KÜHN, Hans-Christian**; Heraeus Holding GmbH, Schutzrechte, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

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 2005/107830 A1

(54) Title: MEDICAL IMPLANT WITH GLASS CERAMIC MULTIELEMENT SURFACE LAYER

(54) Bezeichnung: MEDIZINISCHE IMPLANTATE MIT GLASKERAMIKARTIGER MULTIELEMENT-OBERFLÄCHENSCHICHT

(57) Abstract: Medical implants with glass ceramic multielement surface layers, containing compounds of the elements Ca, Mg, Ti, F, P, O, K and/or Na, whereby said elements adopt various energetic states due to the phase state and chemical composition thereof, are disclosed.

(57) Zusammenfassung: Es werden medizinische Implantate mit glaskeramikartigen Multielement-Oberflächenschichten, die Verbindungen der Elemente Ca, Mg, Ti, F, P, O, K und/oder Na enthalten, wobei diese Elemente durch ihren Phasenbestand und chemische Zusammensetzung verschiedene energetische Zustände einnehmen, beschrieben.

Patentanmeldung

Heraeus Kulzer GmbH

Medizinische Implantate mit glaskeramikartiger Multielement-Oberflächenschicht

Die Erfindung betrifft medizinische bzw. veterinärmedizinische Implantate mit einer glaskeramikartigen Multielement-Oberflächenschicht, besonders Dentalimplantate aus Titan oder Titanbasislegierungen, die sich zur Implantation in Knochen eignen, sowie ein Verfahren zur Herstellung der oberflächenbeschichteten Implantate.

Die Oberfläche von Implantaten soll nicht nur biokompatibel sein, sie soll möglichst auch noch das Einheilen fördern. Ein sehr gängiger Implantatwerkstoff ist Titan. Gegenwärtig basiert ein Großteil der kommerziell verfügbaren Implantatsysteme auf Titanwerkstoffen. Eine wesentliche Eigenschaft des Titans ist seine »Passivierung« durch eine Oxidschicht – analog zu Aluminium. Wird Titan mit seiner oberflächlichen Oxidschicht in Kontakt mit lebendem Körpergewebe gebracht, erkennt der Organismus die Titanoxidschicht nicht als Fremdkörper. Es findet daher auch keine Abwehrreaktion statt, die daraufhin ausgerichtet ist, den »Fremdkörper« aus der Sicht des Organismus zu isolieren und abzustoßen. Obwohl gegenwärtig ca. 95 Prozent aller eingebrachten Zahnwurzelimplantate fest mit dem Kieferknochen verwachsen und einheilen, wird versucht, die Einheilquote zu erhöhen.

Zur Oberflächenbehandlung wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen, z.B. Erzeugen von Struktur oder Porosität, Beschichtung mit einer biostabilen und einer weiteren bioresorbierbaren Schicht (DE 197 23 287 A1); anodische Oxidation in Gegenwart von Silizium und dem in der Oxidschicht ohnehin vorhandenen Sauerstoff (DE 102 06 627 A1); Aufbringen von bioverträglichen Schichten wie Hydroxylapatit („HA") (DE 38 41 705), auch in nanokörniger Form.

In WO 02/07792 A2 werden zur Verbesserung von Osteointegrationseigenschaften von Ti-Implantaten Oberflächenmodifizierungen beispielsweise durch Amino-, Amid- oder Carboxylgruppen aufgeführt. Nach WO 02/078759 A1 können bioaktive Oberflächenschichten auf Ti-Implantaten mittels Ethylendiamintetraessigsäure –haltigen Elektrolyten erhalten werden.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Auf Grund des in diesen Patentanmeldungen beschriebenen Einsatzes von organischen Verbindungen ist eine mögliche ungewollte chemische Veränderung dieser Verbindungen während der Herstellung oder Lagerung der Implantate in Betracht zu ziehen.

In WO 00/72776 werden poröse Oxidschichtstrukturen auf Ti-Implantaten diskutiert, die zwar keine organischen Komponenten enthalten, aber auch keine die Biokompatibilität steigernden Verbindung wie beispielsweise Ca-Phosphate aufweisen, wie sie z.B. in US-Patent 6,596,338 B2 aufgeführt werden. Eine Kombination von organischen Wirkstoffe mit Kalziumphosphat-Materialien wird in DE 10113,108 A1 offengelegt.

Glaskeramik-Kompaktmaterialien auf der Basis von Kalziumphosphaten mit Zusätzen der Seltenerdenelemente Dy, Pr, Tb oder Eu sind in DE 691 23 312 T2 beschrieben. Diese anorganischen Materialkombinationen sind in der beschriebenen Form nicht als Oberflächenbeschichtungen für Metallimplantate einsetzbar.

Die Oberflächenbehandlung bezweckt, durch unterschiedliche Morphologie der Titanoberflächen das Einheilverhalten zu verbessern.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Oberflächen von Metallimplantaten derart zu beschichten bzw. zu modifizieren, dass ein breites Spektrum anorganisch-chemischer Verbindungen und Strukturen optimierte Bedingungen für die komplexen Reaktionen an der Grenzfläche des Implantates zum biologischen System schafft und damit zu einer Verbesserung der Implantate hinsichtlich ihrer Biokompatibilität und des Einheilverhaltens ihnen gegenüber erreicht wird.

Zur Optimierung der bei Proteinadsorptions- und Osseointegrationsprozesse ablaufenden komplexen Grenzflächenreaktionen werden Verbindungen der Elemente Ca, Mg, Ti, F, P, O, K und/oder Na, die hinsichtlich ihres Phasenbestandes und/oder chemischer Zusammensetzung verschiedene energetische Zustände einnehmen, in Implantatbeschichtungen eingearbeitet. Überraschenderweise kommt es nämlich nicht nur auf die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Implantatoberfläche an, sondern auch darauf, in welchen chemischen Umgebungen die einzelnen Elemente wie Sauerstoff, Phosphor, Magnesium oder Calcium vorliegen.

Die Schichten enthalten die Elemente Ca und Mg bevorzugt im Verhältnis $10,2 > Ca/Mg > 0,08$ und die Elemente F und K, Na im Verhältnis $F/K,Na > 1,5$.

Die Aufgabe wird somit durch medizinische Implantate mit einer glaskeramikartigen Multielement-Oberflächenschicht gelöst, die Verbindungen der Elemente Ca, Mg, Ti, F, P, O, K und/oder Na enthält, die durch ihren Phasenbestand und chemische Zusammensetzung verschiedene energetische Zustände einnehmen.

Mit dem Gegenstand der Erfindung wird den verschiedenen Reaktionstypen und Anforderungen an die Oberflächenreaktivität in Abhängigkeit vom jeweiligen Integrationsstadium des Implantates in der biologischen Matrix Rechnung getragen. Die erfindungsgemäße Schicht enthält ein Gemisch kondensierter, fester Phasen von Oxiden, Phosphaten und Fluoriden der Elemente Ti, Ca, Mg, die in einen kinetisch instabilen und durch erhöhte Reaktivität gekennzeichnete röntgenamorphen Zustand vorliegen. Die Schicht enthält dabei vorzugsweise die Elemente Ca und Mg im Verhältnis

$$10{,}2 > Ca/Mg > 0{,}08$$ und die Elemente F und K,Na im Verhältnis $F/K,Na > 1{,}5$.

Unter festkörperanalytischen bzw. –chemischen Gesichtspunkten versteht man allgemein unter Phasen einheitliche Bereiche von Teilchen mit gleichen Eigenschaften. Z.B. spricht man von Glasphasen bei unregelmäßigen Teilchenanordnungen. Im Gegensatz dazu kennzeichnen kristalline Phasen definierte, regelmäßige Teilchenanordnungen, so sind z.B. für TiO_2 Anordnungen im Rutil- oder Anatasgitter möglich. Der Phasenbestand eines Elements wirkt sich also auf dessen energetischen Zustand aus.

Der Ausdruck „verschiedene energetische Zustände" soll als Summenparameter verstanden werden (z. B. Bindungs-, Dissoziations-, Oberflächenenergie), die sich aus der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung, z.B. den verschiedenen Verbindungsformen - z.B. Fluoride, Oxide, Hydroxide, verschieden kondensierte Phosphate - und aus den amorphen bzw. nano- bis mikrokristallinen Phasen dieser Verbindungen (Phasenbestand) sowie aus der Oberflächenmorphologie der Schicht ergeben. Verschiedene Bindungsenergiezustände sind zum Beispiel für Ti und P in den erfindungsgemäßen Schichten bekannt.

Mit „energetischen Zuständen" sind besonders Oberflächen- und Bindungsenergien gemeint, die je nach Ordnungszustand der Teilchen und räumlicher Dimension der Phasen bzw. Art und Weise der chemischen Bindung verschiedene Werte aufweisen. So beträgt beispielsweise die Energiedifferenz der Ti 2p Elektronen in TiO und TiO_2 wegen der unterschiedlichen Ti-O Bindungen etwa 3-4 eV. Da es sich im vorliegenden Fall um glaskeramikartige Strukturen (Phasen) mit verschiedenen Ordnungszuständen und unterschiedlichen räumlichen Dimensionen handelt, sowie die Bindungsenergien zwischen verschiedenen Bindungskombinationen und Bin-

dungspartnern beachtet werden müssen, ergibt sich im Vergleich zu z.B. Einkristallen (diese besitzen klar definierte Struktur und chemische Zusammensetzung) für diese glaskeramischen Schichtstrukturen ein verbreitertes Spektrum energetischer Zustände.

In Untersuchungen mittels Röntgen- und Elektronendiffraktion sind die in den erfindungsgemäßen Beschichtungen vorliegenden amorphen Zustände nachgewiesen worden. Sie sind charakteristischerweise auch in solchen glaskeramikartigen Zuständen vorhanden, in welchen nur partiell eine Bildung von Kristalliten stattfindet.

Weitere Schlüsse können aus der quantitiativen Elementaranalyse (z.B. EDS-spektrometrisch) gezogen werden: Speziell F ist nicht nur wie im ursprünglich eingesetzten KF mit K verbunden, sondern auch mit anderen Elementen. Das geht z.B. daraus hervor, dass das Verhältnis von F/K in der Schicht deutlich größer als 1 ist (im Fall KF wäre F/K=1).

Unterstützend zum chemisch/strukturellen Schichtaufbau wirkt sich im Sinne eines positiven synergetischen Effektes die poröse Morphologie dieser Implantatschichten aus. Diese Porenstrukturen kommen durch ein elektrochemisch-plasmachemisches Beschichtungsverfahren zustande, welches zu einem partiellen Anschmelzen der glaskeramikartigen Oberfläche führt, wobei die gleichzeitig elektrolytisch und thermisch gebildeten Gase Sauerstoff und Wasserdampf im Moment der plastischen Verformbarkeit dieser glaskeramikartigen Multielement-Oberflächenschicht deren Porenstruktur bewirkt. In der erfindungsgemäßen polynären Schichtmatrix finden während der elektrochemisch-plasmachemischen Prozesse komplexe Reaktionen zwischen den Elektrolytbestandteilen und den Anodenmaterialien statt, die zu glaskeramikartigen, festhaftenden Schichten auf den als Anode fungierenden Ti-Implantatmaterialien führen. Hierbei entstehen multivalente Mischoxide des Titans infolge von Konversionsreaktionen des Ti-Basismaterials. Parallel dazu ablaufende Depositionsprozesse von Elektrolytbestandteilen führen beispielsweise zu einer thermisch initiierten Phosphatkondenstion und der Ausbildung von Di- und Polyphosphatstrukturen, die für die Glasbildungtendenz dieser Schichten mitverantwortlich sind.

Die erfindungsgemäße chemisch/strukturelle Konstitution der Schicht wird durch den Einsatz komplexer Elektrolytsysteme bei pH Wert < 5,9 für den Beschichtungsprozess, sowie durch eine sich anschließende Konditionierung der entstandenen Schichten in einem weiteren Elektrolyten, welcher neben der Verbesserung der hydrophilen Oberflächeneigenschaften insbesondere die Bildung von Fluoriden der Form $[Me^{+n}F_x]^{+n-x}$ (Me = Ti, Ca, Mg) ermöglicht, erreicht, wobei „M" für Ca, Mg oder Ti und „n" und „x" für ganze Zahlen von 2- 4 stehen.

Dabei bestehen die Elektrolyte für die plasmachemisch-elektrochemischen Beschichtungen aus phoshorsauren Lösungen von Ca- bzw. Mg-Hydrogenphosphaten, wobei die Erdalkalisalze zweckmäßigerweise maximal bis zum Erreichen der Sättigungsgrenze des jeweiligen Elektrolytsystem zugesetzt werden.

Die nachgelagerte Konditionierung der Schichten erfolgt in wässrigen KF und/oder NaF Elektrolyten. Dabei bilden sich neben den komplexen amorphen Fluoriden Alkalifluorid-Mikrokristallite an der Schichtoberfläche, deren Ionen in der Initialphase der Implantation sehr leicht mobilisiert werden können. Die erfindungsgemäße Schicht zeichnet sich dadurch aus, dass hinsichtlich ihres chemischen Aufbaus die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten erreicht wird, so dass im oberflächennahen Bereich eine hohe Konzentration verschiedenartig gebundener Fluoride existiert, die mit zunehmender Entfernung von der Schichtoberfläche in inneren Schichtbereichen durch Oxide und kondensierten Phosphate ersetzt ist.

Die Erfindung wird an nachstehendem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Beispiel:

0,2 Mol Kalziumdihydrogenphospat und 0,2 Mol Magnesiumhydrogenphosphat werden in phosphorsaurer Lösung gelöst (pH < 2,3). In diesem Elektrolyten wird die elektrochemisch-plasmachemische Oxidation eines Ti-Dentalimplantates mit einer Gesamtoberfläche von 3,7 cm^2 bei Elektrolyttemperaturen zwischen 18 ° C bis 35°C so durchgeführt, dass 60 s an der Implantatoberfläche Plasmaentladungen auftreten.

Anschließend erfolgt die Spülung des Implantates in dest. Wasser. Zur weiteren Oberflächenkonditionierung wird das Implantat 1 h in einer 15% KF Lösung fluoridiert.

Die Abschlussspülung erfolgt in eine Wasser/Propanol Gemisch 1:1.

Patentansprüche

1. Medizinisches Implantat mit glaskeramikartiger Multielement-Oberflächenschicht, gekennzeichnet dadurch, dass die Schicht Verbindungen der Elemente Ca, Mg, Ti, F, P, O, K und/oder Na enthält, die durch ihren Phasenbestand und/oder chemische Zusammensetzung verschiedene energetische Zustände einnehmen.

2. Implantat nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Schicht röntgenamorphe Oxide, kondensierte Phosphate und Fluoride der Elemente Ti, Ca und Mg enhält.

3. Implantat nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Fluoride der Formel $[M^{+n}F_x]^{+n-x}$ entsprechen, wobei M für Ca, Mg oder Ti und n und x für ganze Zahlen von 2 - 4 stehen.

4. Implantat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, dass die Schicht im Oberflächenbereich Mikrokristallite von KF und/oder NaF aufweist.

5. Implantat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, dass in der Schicht hinsichtlich ihres chemischen Aufbaus ein Konzentrationsgradient in der Weise besteht, dass im oberflächennahen Bereich eine erhöhte Konzentration verschiedenartig gebundener Fluoride existiert.

6. Implantat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, dass die Schicht die Elemente Ca und Mg im Verhältnis $10,2 > Ca/Mg > 0,08$ und die Elemente F und K und/oder Na im Verhältnis $F/K,Na > 1,5$ enthält.

7. Verfahren zur Herstellung eines Implantats nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, dass die Schicht auf dem Implantat in einer ersten Stufe durch plasmachemisch-elektrochemische Oxidation unter Ausbildung von Mikroporen gebildet und anschließend das Implantat in einer zweiten Stufe in einem fluoridhaltigen Elektrolyten konditioniert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet dadurch, dass die plasmachemisch-elektrochemische Oxidation in einem phosphorsaurer Elektrolyt mit Kalziumdihydrogenphospat und Magnesiumhydrogenphosphat bei pH Wert < 5,9 durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61L27/06 A61L27/30 A61L27/32 A61L27/56

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 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, BIOSIS, EMBASE, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DD 210 607 B (GRAF, HANS-LUDWIG, DR. MED; KNOEFLER, WOLFRAM, DR. MED; KRYSMANN, WALD) 14 April 1994 (1994-04-14) claims	1-8
Y	US 4 917 702 A (SCHEICHER ET AL) 17 April 1990 (1990-04-17) column 4, line 30 - column 5, line 40 column 11, line 60 - column 12, line 6 column 15, line 35 - column 16, line 35	1-8
Y	US 5 039 546 A (CHUNG ET AL) 13 August 1991 (1991-08-13) column 2, line 20 - column 3, line 65	1-8
Y	EP 1 266 874 A (BUNDESANSTALT FUER MATERIALFORSCHUNG UND -PRUFUNG) 18 December 2002 (2002-12-18) paragraph '0001!; example 9	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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 August 2005	06/09/2005

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	Winger, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004862

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 210607 B	14-04-1994	DD 210607 A1	20-06-1984
		DD 210607 B5	14-04-1994
US 4917702 A	17-04-1990	DE 3433210 C1	05-06-1986
		AT 64861 T	15-07-1991
		DE 3583392 D1	08-08-1991
		WO 8601726 A1	27-03-1986
		EP 0193588 A1	10-09-1986
		JP 5088148 B	21-12-1993
		JP 62500153 T	22-01-1987
US 5039546 A	13-08-1991	NONE	
EP 1266874 A	18-12-2002	DE 10223102 A1	03-04-2003
		AT 276979 T	15-10-2004
		DE 50201070 D1	28-10-2004
		EP 1266874 A1	18-12-2002
		US 2002193230 A1	19-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004862

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L27/06 A61L27/30 A61L27/32 A61L27/56

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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, BIOSIS, EMBASE, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DD 210 607 B (GRAF, HANS-LUDWIG, DR. MED; KNOEFLER, WOLFRAM, DR. MED; KRYSMANN, WALD) 14. April 1994 (1994-04-14) Ansprüche	1-8
Y	US 4 917 702 A (SCHEICHER ET AL) 17. April 1990 (1990-04-17) Spalte 4, Zeile 30 - Spalte 5, Zeile 40 Spalte 11, Zeile 60 - Spalte 12, Zeile 6 Spalte 15, Zeile 35 - Spalte 16, Zeile 35	1-8
Y	US 5 039 546 A (CHUNG ET AL) 13. August 1991 (1991-08-13) Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 3, Zeile 65	1-8
Y	EP 1 266 874 A (BUNDESANSTALT FUER MATERIALFORSCHUNG UND -PRUFUNG) 18. Dezember 2002 (2002-12-18) Absatz '0001!; Beispiel 9	1-8

☐ 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. August 2005	06/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Winger, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004862

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DD 210607	B	14-04-1994	DD	210607 A1	20-06-1984
			DD	210607 B5	14-04-1994
US 4917702	A	17-04-1990	DE	3433210 C1	05-06-1986
			AT	64861 T	15-07-1991
			DE	3583392 D1	08-08-1991
			WO	8601726 A1	27-03-1986
			EP	0193588 A1	10-09-1986
			JP	5088148 B	21-12-1993
			JP	62500153 T	22-01-1987
US 5039546	A	13-08-1991	KEINE		
EP 1266874	A	18-12-2002	DE	10223102 A1	03-04-2003
			AT	276979 T	15-10-2004
			DE	50201070 D1	28-10-2004
			EP	1266874 A1	18-12-2002
			US	2002193230 A1	19-12-2002