

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ³ : A61K 5/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 83/ 02557 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. August 1983 (04.08.83)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE79/00001 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Januar 1979 (02.01.79) (31) Prioritätsaktenzeichen: 38/78-7 (32) Prioritätsdatum: 3. Januar 1978 (03.01.78) (33) Prioritätsland: CH (71)(72) Anmelder und Erfinder: SCHMITT, Werner [DE/DE]; Prinzenweg 10, D-8130 Starnberg (DE). PURRMANN, Robert [DE/DE]; Riemerschmidstrasse 18, D-8130 Starnberg (DE). JOCHUM, Peter [DE/DE]; Pointweg 5, D-8031 Hechendorf (DE). HÜBNER, Heinz-Joachim [DE/DE]; Friedingerstrasse 14, D-8031 Seefeld/Obb. (DE). (74) Anwalt: WUESTHOFF-v.PECHMANN-BEHRENS-GOETZ; Schweigerstrasse 2, D-8000 München 90 (DE).		(81) Bestimmungsstaat: US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Gemäss Artikel 64 Absatz 3(c) Ziffer ii nach Veröffentlichung eines Patents, das auf der internationalen Anmeldung beruht, erteilt vom Patent und Markenamt der Vereinigten Staaten am 8. Februar 1983 (08.02.83) unter der Nummer 4,372,836.</i>
(54) Title: PHOTOPOLYMERIZABLE OPAQUE AMALGAM (54) Bezeichnung: OPAKES, PHOTOPOLYMERISIERBARES ZAHNFÜLLMATERIAL (57) Abstract Photopolymerizable amalgams for dental fillings, based on unsaturated ester, and containing finely distributed calcium fluoride as white pigment. These amalgams are opaque but sufficiently translucent with respect to short wave light to harden homogeneously during irradiation. (57) Zusammenfassung Photopolymerisierbare Zahnfüllmaterialien auf Basis ungesättigter Ester, die als Weisspigmente fein verteiltes Calciumfluorid enthalten, sind opak und besitzen dennoch eine gute Durchlässigkeit für kurzwelliges Licht und werden daher bei der Bestrahlung gut durchgehärtet.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	LI	Liechtenstein
AU	Australien	LK	Sri Lanka
BE	Belgien	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MR	Mauritanien
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Soviet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika
KP	Demokratische Volksrepublik Korea		

B e s c h r e i b u n g

Opakes, photopolymerisierbares Zahnfüllmaterial

Zahnfüllmaterial auf Basis von ungesättigten Polyestern, z. B. Diacrylat- oder Dimethacrylatesterverbindungen, das durch Licht in Gegenwart bestimmter Polymerisationsinitiatoren in situ schnell ausgehärtet werden kann, ist seit langem bekannt. So sind in der GB-PS 569 974 photopolymerisierbare Dentalmassen für Zahnfüllungen beschrieben, die aus einem Gemisch aus Polyacrylaten und Acrylatestermonomeren bestehen und als Photoinitiator Benzoin enthalten. Durch eine Bestrahlung mittels einer UV-Lichtquelle werden diese Massen dann nach Applizierung im Munde gehärtet. Auch in der DE-OS 21 26 419 bzw. der entsprechenden US-PS 3 709 866, ebenso wie in der DE-OS 21 35 645 sind solche durch UV-Licht polymerisierbaren Dentalmassen beschrieben, die noch zusätzliche Polymerisationskatalysatoren enthalten, um die schnelle und vollständige Aushärtung zu erreichen. Durch bestimmte Aktivatoren, insbesondere aliphatische oder aromatische bzw. gemischte aliphatisch-aromatische Phosphite kann die Lichtempfindlichkeit der polymerisierbaren Massen auf Basis von Acrylsäureestern noch gesteigert werden, wie dies in der DE-OS 26 46 416 offenbart ist.

Um eine sichere und insbesondere vollständige Polymerisation und Aushärtung der Zahnfüllungen zu erreichen, muß das durch die Bestrahlung in situ härtbare Material eine gute Durchlässigkeit für kurzwelliges Licht besitzen, damit die Strahlen nicht nur in den Oberflächenbereich, sondern auch tief in die Masse bis zu ihrer



rückwärtigen Oberfläche eindringen können, um auch dort die Polymerisation in gleicher Intensität zu initiieren, wie dies an der der Strahlenquelle zugewandten Oberfläche der Füllungen der Fall ist.

Diese gute Lichtdurchlässigkeit der Zahnfüllmassen hat nun aber kosmetische Nachteile, wenn sie im Frontzahnbereich für Approximalkavitäten, deren palatinale Wand nicht mehr vorhanden ist, Verwendung finden, da dann dort diese durchscheinenden Füllungen infolge des dunklen Hintergrunds der Mundhöhle dunkel erscheinen. Eine ähnliche Problematik ergibt sich bei Füllungen dünner Schichtdicke mit nicht zahnfarbenem Hintergrund, z. B. mit durchscheinender Unterfüllung. Ersichtlich ergibt sich hier nun ein schwieriges Problem bei den durch Licht härtenden Zahnfüllmassen. Wenn man nämlich aus kosmetischen Gründen für die Füllungen an diesen Stellen ein weißpigmentiertes Material, z. B. eine mit Lithopone, Titandioxid bzw. Zinkoxid gefüllte Masse verwendet, wird nur eine dünne Oberflächenschicht des Zahnfüllmaterials bei der Bestrahlung mit Licht gehärtet, weil diese Pigmente nicht nur das sichtbare, sondern mehr oder weniger stark auch die Strahlung im UVA- und UVA-nahen Lichtbereich (ca. 320 - 500 nm) absorbieren. Infolgedessen muß man diese Füllung schichtweise aufbauen und nach jedem dünnen Schichtauftrag erneut die Härtung durch Bestrahlung durchführen. Hierdurch wird aber der Zahnarzt stark belastet und die Behandlung so sehr verzögert, daß dadurch die Vorteile des photohärtbaren Zahnfüllmaterials bei diesen Anwendungen im Frontbereich der Zähne zu nichte gemacht werden. Sie konnten sich daher für diese seitlichen Zahnfüllungen im Frontbereich des Gebisses bisher nicht durchsetzen.

Es wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß eine ausreichend tiefgreifende Härtung dann erreicht werden kann, wenn man als pigmentierenden Füllstoff für diese photohärtbaren Dentalmassen



fein zerteiltes Calciumfluorid verwendet. Vorzugsweise wird dieses Pigment erfindungsgemäß bei dem Zahnfüllmaterial für den Frontbereich in einer Menge von 1 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 15 Gew.-%, bezogen auf die Füllungsmischung, verwendet. Calciumfluorid ist auch physiologisch unbedenklich. Die Teilchengröße soll vorzugsweise unter 60μ liegen; besonders geeignet ist Calciumfluorid $< 10\mu$. Gegebenenfalls kann auch zusätzlich zur Vermeidung von Absetzerscheinungen im Füllungsma-terial noch fein verteilte, sogenannte kolloidale Kieselsäure als Verstärkungsmittel vorhanden sein, da dieses reine Silicium-oxidmaterial bekanntlich UV-lichtdurchlässig ist, was auch mehr oder weniger für den sichtbaren Bereich gilt, wenn es fein genug und gleichmäßig in der Harzmasse verteilt ist. Die Massen können ferner die üblichen Füllstoffe auf Basis von SiO_2 oder Silikaten enthalten.

Durch den pigmentierenden erfindungsgemäß zu verwendenden Füllstoff ist das Zahnfüllmaterial ausreichend durchlässig für kurzwelliges Licht, welches die Härtung in Verbindung mit den Photosensibilisatoren und gegebenenfalls vorhandenen Aktivatoren initiiert, und besitzt dennoch eine ausreichende Absorptions- bzw. Reflektionsfähigkeit für die Strahlen des sichtbaren Teils des Lichtspektrums, so daß das oben erwähnte dunkle Durchscheinen bei ihrer Verwendung nicht auftritt, sondern das Zahnfüllmaterial die übliche mattweiße Färbung der Zähne besitzt.

Zur Polymerisation der erfindungsgemäßen Zahnfüllmaterialien werden die herkömmlichen Photoinitiatoren verwendet, wie z. B. Benzoin und seine Derivate, Benzilmonoketale und 1,2-Diketone. Um eine schnellere Aushärtung dieser auf UV-Strahlung und/oder den kurzwelligen Anteil des sichtbaren Lichts (UVA und UVA-nahe Strahlung) reagierenden Massen zu erzielen, können ferner organische Phosphite oder tertiäre Amine zugesetzt werden.



Zum Nachweis der besonderen Wirkung des erfindungsge-
mäßigen Weißpigmentzusatzes wurden Vergleichsversuche durchge-
führt. Es wurde hierbei unter Verwendung sonst identischer Be-
standteile des Zahnfüllmaterials jeweils so viel Weißpigment
zugegeben, daß die Polymerisationstiefe (Schichtdicke) bei
einer Belichtung während 20 Sekunden mit einem Standard UV-
Polymerisationsgerät (Uviolite) stets $3,2 \pm 0,1$ mm betrug.

Diese Schichtdickenbestimmung erfolgte in der Weise,
daß ein Ring mit einer lichten Weite von 5 mm und einer Dicke
von 5 mm mit der zu polymerisierenden Masse beschickt wurde;
zur Abdeckung der Oberflächen wurden jeweils dünne Glasplatten
verwendet. Für alle Versuche wurde folgende Standardmischung
verwendet:

T A B E L L E I

<u>Substanz</u>	<u>Gew.-Teile</u>
2,2-Bis- [p-(γ -hydroxy-propoxy-)phenyl] - propan-dimethacrylat	100
p-Methoxy-phenol	0,02
Benzil-dimethylketal	0,5
Didecyl-phenyl-phosphit	0,5
Mikrofeine, pyrogene Kieselsäure (silanisiert)	5
Quarz ($< 60, \mu$) zahnfarben pigmentiert (silanisiert)	420



Die Polymerisation erfolgt mit dem UV-Gerät in der Weise, daß der Quarzstab, an dessen Ende die UV-Strahlen austreten, unmittelbar auf die obere Glasplatte senkrecht aufgesetzt wurde. Anschließend wurde die Dicke der polymerisierten Schicht gemessen. Durch mehrere Versuche wurde dann die Menge an dem jeweiligen Pigment ermittelt, die den gleichen Wert der Polymerisationstiefe von ca. 3,2 mm unter sonst gleichen Bedingungen ergibt. Die Mengen der zu dieser Paste jeweils zugegebenen Weißpigmente sind in Spalte 2 der folgenden Tabelle II aufgeführt. Für die Transparenzmessung wurden jeweils runde Plättchen mit einem Durchmesser von 14,5 mm und einer Dicke von 0,6 mm verwendet. Zur Messung der Lichtdurchlässigkeit diente das Dr.-Lange-Transparenzmessgerät, mittels dessen der Anteil des durchgehenden sichtbaren Lichts bestimmt werden kann. In der Tabelle II finden sich diese Angaben in Prozent in der letzten Spalte.

T A B E L L E II

Weißpigment	% auf Paste	Lichtdurchlässigkeit
Lithopone	0,08	13,6 %
Titanweiß R 25 (Kronos)	0,05	17,9 %
Calciumfluorid (Merck)	10	3,0 %
Zinkoxid G 6	0,017	29,1 %
Zinndioxid (Merck)	0,32	9,2 %



Trotz der zum Teil mehr als 100-fachen Menge an Pigment wird bei dem erfindungsgemäßen Stoff die gewünschte Härtung erreicht. Aus der letzten Spalte der Tabelle II ist zu ersehen, daß bei einer Polymerisationstiefe von jeweils 3,2 mm die Durchlässigkeit für sichtbares Licht bei Verwendung der erfindungsgemäßen Substanz Calciumfluorid nur etwa $1/4 - 1/6$ derjenigen beträgt, die sich mit den üblicherweise verwendeten Weißpigmenten Lithopone oder Titanweiß ergibt. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß bei den erfindungsgemäßen Massen sogar bei dünnen Füllungen das oben erwähnte kosmetisch unerwünschte dunkle Durchscheinen der Mundhöhle nicht mehr beobachtet wird.

B e i s p i e l 1
=====

Es wird ein Gemisch hergestellt, enthaltend

<u>Substanz</u>	<u>Gew.-Teile</u>
2,2-Bis-[p-(γ -hydroxy-propoxy-)phenyl]-propan-dimethacrylat	100
p-Methoxy-phenol	0,02
Benzil-dimethylketal	0,5
Didecyl-phenyl-phosphit	0,5
Mikrofeine, pyrogene Kieselsäure (silanisiert)	5



42 g dieses Gemischs werden dann mit 189 g zahnfarben pigmentiertem Quarz ($< 60, \mu$), der in üblicherweise silanisiert ist sowie mit 11 g feinkörnigem CaF_2 zu einer Zahnfüllmischung verknetet.

Durch Bestrahlen mit dem UV-Polymerisationsgerät Uviolite erhält man Polymerisate, die eine Druckfestigkeit von 3600 kp/cm^2 aufweisen. Zahnfüllungen, die aus dieser Masse hergestellt werden, sind kosmetisch hervorragend; auch bei durchgehenden Füllungen im Frontzahnbereich erscheinen sie völlig zahnähnlich.

B e i s p i e l 2
=====

Es wird ein Gemisch hergestellt, enthaltend

<u>Substanz</u>	<u>Gew.-Teile</u>
2,2-Bis-[p-(γ -hydroxy-propoxy-)phenyl]-propan-dimethacrylat	100
p-Methoxy-phenol	0,02
α -Methyl-benzoin-methyläther	0,5
Dioctylphosphit	0,8
Mikrofeine, pyrogene Kieselsäure (silanisiert)	5



Man verfährt weiter wie in Beispiel 1 und erhält so eine Zahnfüllmasse, deren Konsistenz für die Herstellung von Zahnfüllungen und für Aufbauten fehlender Zahnteile hervorragend geeignet ist.

Die damit gelegten Füllungen sind auch im Frontzahnbereich ausreichend opak und kosmetisch einwandfrei.

B e i s p i e l 3
=====

Es wird ein Gemisch hergestellt, enthaltend

<u>Substanz</u>	<u>Gew.-Teile</u>
Bis-hydroxymethyl-tricyclo [5.2.1.0 ^{2,6}]-decan-diacrylat	100
Jonol	0,02
p-Methoxyphenol	0,02
Phenanthrenchinon	0,05
N,N-Dimethylethanolaminmethacrylat	4
Mikrofeine, pyrogene Kieselsäure (silanisiert)	5

Ferner wird eine Pulvermischung hergestellt aus 179,5 g silanisiertem zahnähnlich eingefärbtem Quarz (<60,µ) und 9,1 g feinkörnigem Calciumfluorid. Man verknetet 4 g des flüssigen Gemischs mit 18 g der Pulvermischung und erhält so eine Zahnfüllmasse, die mit dem kurzwelligen Anteil des sichtbaren Lichts erhärtet werden kann.



Damit hergestellte Aufbauten fehlender Zahnteile und Füllungen im Front-Zahnbereich sind nach dem Aushärten zahnähnlich opak und kosmetisch einwandfrei.

B e i s p i e l 4
=====

Ein flüssiges Gemisch wird hergestellt aus

<u>Substanz</u>	<u>Gew.-Teile</u>
Bis-hydroxymethyl-tricyclo [5.2.1.0 ^{2,6}]-decan-diacrylat	100
p-Methoxyphenol	0,02
Jonol	0,02
Benzildimethylketal	0,6
Didecyl-phenyl-phosphit	0,5
Mikrofeiner, pyrogener Kieselsäure (silanisiert)	15

Weiterhin wird eine Pulvermischung hergestellt aus 153 g silanisiertem, zahnähnlich eingefärbtem Bariumglas ($< 60 \mu$; 25 Gew.-% BaO) und 5 g feinkörnigem Calciumfluorid.

Man verknetet 10 g des flüssigen Gemischs mit 41 g der Pulvermischung.



Mit der erhaltenen Zahnfüllmasse gelegte Füllungen und Zahnaufbauten sind röntgenopak und durch ihre Opazität auch für den Frontzahnbereich kosmetisch bestens geeignet.

B e i s p i e l 5
=====

Ein flüssiges Gemisch wird hergestellt aus:

<u>Substanz</u>	<u>Gew.-Teile</u>
Bis-hydroxymethyl-tricyclo [5.2.1.0 ^{2,6}]-decan-dimethacrylat	100
Jonol	0,02
p-Methoxyphenol	0,02
Benzildimethylketal	0,3
Didecyl-phenyl-phosphit	0,5
Mikrofeiner, pyrogener Kieselsäure (silanisiert)	5

Ein Heißpolymerisat, bestehend aus 40 Gew.-Teilen Poly-(bis-hydroxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan-dimethacrylat) und 60 Gew.-Teilen mikrofeiner, pyrogener, silanisierter Kieselsäure wird gemahlen, gesiebt und zahnähnlich eingefärbt.

11,2 g dieses Füllstoffs werden mit 0,8 g Calciumfluorid vermengt und mit 5 g des flüssigen Gemischs zu einer Zahnfüllmasse verknetet.



Diese Zahnfüllmasse ergibt nach dem Aushärten durch Bestrahlung polierfähige, zahnähnlich opake Füllungen, die auch im Frontzahnbereich kosmetisch hervorragend geeignet sind.



Opakes, photopolymerisierbares ZahnfüllmaterialP a t e n t a n s p r ü c h e

1. Opakes, photopolymerisierbares Zahnfüllmaterial auf Basis von Acrylsäureesterverbindungen enthaltend mono- und/oder polyfunktionelle Acryl- oder Methacrylesterverbindungen, Photo-Initiatoren, Pigmente sowie gegebenenfalls Aktivatoren und Siliciumdioxid- oder Silikat-Füllmittel, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß es als Weißpigment fein verteiltes Calciumfluorid in einer Menge von 1 - 20 Gew.-%, bezogen auf die Füllungsmischung, enthält.
2. Zahnfüllmaterial nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß das Weißpigment in einer Menge von 2 - 15 Gew.-% enthalten ist.
3. Zahnfüllmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Teilchengröße des Weißpigments weniger als 60 μ , vorzugsweise weniger als 10 μ beträgt.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE79/00001

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC A61K 5/06																							
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; padding: 5px;">Classification System</th> <th style="padding: 5px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl. ²</td> <td style="padding: 5px;">A61K 5/00; A61K 5/04; A61K 5/06; A61F 1/00</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ²	A61K 5/00; A61K 5/04; A61K 5/06; A61F 1/00																	
Classification System	Classification Symbols																						
Int.Cl. ²	A61K 5/00; A61K 5/04; A61K 5/06; A61F 1/00																						
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category *</th> <th style="padding: 5px;">Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td></td> <td>DE, A, 2646416, published on 25 May 1977, (cited in the application), see page 7, lines 22-29, claim 1, Espe ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td></td> <td>DE, A, 2126419, published on 16 December 1971 (cited in the application), see page 18, line 9 -page 19, line 34; claims 1 and 18, Dentsply ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>US, A, 4046578, published on 06 September 1977, see claims 1 and 9, D.F. Smith ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>FR, A, 765693, published on 14 June 1934, see page 1, lines 47-49; page 2, lines 14-18, lines 25-33 and line 90; page 3, line 4, H. Herzog ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>CH, A, 168872, published on 16 July 1934, see example, H. Herzog ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">T</td> <td>Practical Spectroscopy, 1948 (Prentice-Hall Inc., New York), pages 52-53 see page 52, paragraph 4; page 53, paragraph 1, G.R. Harrison et al.</td> <td></td> </tr> </table>			Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸		DE, A, 2646416, published on 25 May 1977, (cited in the application), see page 7, lines 22-29, claim 1, Espe ---	1		DE, A, 2126419, published on 16 December 1971 (cited in the application), see page 18, line 9 -page 19, line 34; claims 1 and 18, Dentsply ---	1	A	US, A, 4046578, published on 06 September 1977, see claims 1 and 9, D.F. Smith ---	1	A	FR, A, 765693, published on 14 June 1934, see page 1, lines 47-49; page 2, lines 14-18, lines 25-33 and line 90; page 3, line 4, H. Herzog ---	1	A	CH, A, 168872, published on 16 July 1934, see example, H. Herzog ---	1	T	Practical Spectroscopy, 1948 (Prentice-Hall Inc., New York), pages 52-53 see page 52, paragraph 4; page 53, paragraph 1, G.R. Harrison et al.	
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸																					
	DE, A, 2646416, published on 25 May 1977, (cited in the application), see page 7, lines 22-29, claim 1, Espe ---	1																					
	DE, A, 2126419, published on 16 December 1971 (cited in the application), see page 18, line 9 -page 19, line 34; claims 1 and 18, Dentsply ---	1																					
A	US, A, 4046578, published on 06 September 1977, see claims 1 and 9, D.F. Smith ---	1																					
A	FR, A, 765693, published on 14 June 1934, see page 1, lines 47-49; page 2, lines 14-18, lines 25-33 and line 90; page 3, line 4, H. Herzog ---	1																					
A	CH, A, 168872, published on 16 July 1934, see example, H. Herzog ---	1																					
T	Practical Spectroscopy, 1948 (Prentice-Hall Inc., New York), pages 52-53 see page 52, paragraph 4; page 53, paragraph 1, G.R. Harrison et al.																						
* Special categories of cited documents: ¹⁵ ----- "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 "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																							
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ³ 27 March 1979 (27.03.79) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² 03 April 1979 (03.04.79) </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ European Patent Office </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ³ 27 March 1979 (27.03.79)	Date of Mailing of this International Search Report ² 03 April 1979 (03.04.79)	International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰																	
Date of the Actual Completion of the International Search ³ 27 March 1979 (27.03.79)	Date of Mailing of this International Search Report ² 03 April 1979 (03.04.79)																						
International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰																						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 79/00001

I. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ³		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC		
A 61 K 5/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ²	A 61 K 5/00; A 61 K 5/04; A 61 K 5/06; A 61 F 1/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN¹⁴		
Art +	Kennzeichnung der Veröffentlichung, ¹⁶ mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. 18
	DE, A, 2646416, veröffentlicht am 25. Mai 1977, (in der Anmeldung angeführt), siehe Seite 7, Zeilen 22-29, Patentanspruch 1, Espe	1
	DE, A, 2126419, veröffentlicht am 16. Dezember 1971, (in der Anmeldung angeführt), siehe Seite 18, Zeile 9 - Seite 19, Zeile 34; Patentansprüche 1 und 18, Dentsply	1
A	US, A, 4046578, veröffentlicht am 6. September 1977, siehe Patentansprüche 1 und 9, D.F. Smith	1
A	FR, A, 765693, veröffentlicht am 14. Juni 1934, siehe Seite 1, Zeilen 47-49; Seite 2, Zeilen 14-18, Zeilen 25-33 und Zeile 90 - Seite 3, Zeile 4, H. Herzog	1
A	CH, A, 168872, veröffentlicht am 16. Juli 1934, siehe Beispiel, H. Herzog	1
T	Practical Spectroscopy, 1948, (Prentice-Hall Inc., New York), Seite 52-53 siehe Seite 52, Absatz 4 - Seite 53, Absatz 1, G.R. Harrison et al.	1
+ Besondere Arten von angegebenen Veröffentlichungen:¹⁵ "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert "E" frühere Veröffentlichung, die erst am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist "L" Veröffentlichung, die aus anderen als den bei den übrigen Arten genannten Gründen angegeben ist "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber am oder nach dem beanspruchten Prioritätsdatum erschienen ist "T" Spätere Veröffentlichung die am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wurde "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche ²	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ²	
27. März 1979	3. April 1979	
Internationale Recherchenbehörde ¹ EUROPÄISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ²⁰ G.L.M. Kruidenberg	