

(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  
20. September 2018 (20.09.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2018/167128 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
A61C 13/00 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/056354

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. März 2018 (14.03.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2017 002 487.1  
15. März 2017 (15.03.2017) DE

(71) Anmelder: PRITIDENTA GMBH [DE/DE]; Meisenweg  
37, 70771 Leinfelden-Echterdingen (DE).

(72) Erfinder: REUSCH, Berthold; Schröfelhofstrasse 66,  
81375 München (DE). SAX, Michael; Wilhelm-Conrad-Röntgen-Strasse 24, 56759 Kaisersesch (DE). FIGGE, David; Nibelungenstr. 93, 64625 Bensheim (DE).

(74) Anwalt: HERR, Ulrike; Isenbruck Bösl Hörschler LLP,  
Patentanwälte, Prinzregentenstr. 68, 81675 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: POWDER METALLURGICAL METHOD FOR THE PRODUCTION OF A DENTAL BLANK

(54) Bezeichnung: PULVERMETALLURGISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES DENTALEN ROHLINGS

(57) Abstract: The present invention relates to the production of a dental blank, which optionally contains chromophoric substances, a ceramic or metallic powder as the starting material being mixed with an aqueous, aliphatic polyurethane dispersion to a compressible mass, and to a dental blank produced this way and to the use of the polyurethane dispersions for the production of a dental blank.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines dentalen Rohlings, der optional farbgebende Substanzen enthält, wobei ein keramisches oder metallisches Pulver als Ausgangsmaterial mit einer wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersion zu einer verpressbaren Masse vermengt wird, sowie einen so hergestellten dentalen Rohling und die Verwendung der Polyurethan-Dispersionen zur Herstellung eines dentalen Rohlings.



WO 2018/167128 A1

## **Pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung eines dentalen Rohlings**

### **Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines dentalen Rohlings, der optional  
5 farbgebende Substanzen enthält, wobei ein keramisches oder metallisches Pulver als Ausgangsmaterial mit einer wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersion zu einer verpressbaren Masse vermengt wird, sowie einen so hergestellten dentalen Rohling und die Verwendung der Polyurethan-Dispersionen zur Herstellung eines dentalen Rohlings.

### **10 Hintergrund der Erfindung**

Die Verwendung von keramischen oder metallischen Pulvern für die Herstellung von Zahnrestorationen, also Zahnersatzteilen oder ganzen Zähnen, wie Implantaten oder Inlays, Onlays, Veneers, Kronen oder Brücken, ist seit langem bekannt. Ebenso sind Verbundwerkstoffe aus Keramik und Metall, sogenannte Cermets, allgemein bekannt.  
15 Als Gerüstwerkstoff für dentale Restaurationen werden vor allem Oxidkeramiken verwendet, da sich dieses Material durch eine ausgezeichnete Biokompatibilität und hervorragende mechanische Eigenschaften ausweist. Hierbei wird in letzter Zeit gerne auf Keramiken auf der Basis von teil- oder vollstabilisiertem Zirkonoxid zurückgegriffen.

Generell besteht ein Verfahren zur Herstellung von Zahnrestorationen aus mehreren  
20 Teilschritten. In einem ersten Schritt wird das Ausgangsmaterial zu einem Grünkörper verpresst. Anschließend erfolgt üblicherweise ein Vor- und Weißbrand, der einen stabilen dentalen Rohling für die weitere Bearbeitung, insbesondere eine weitere CAD CAM Bearbeitung, ergibt. Das Ausgangsmaterial enthält generell einen sogenannten Binder, um das Pulver pressformbar zu machen. Als Binder werden bekannter Weise  
25 Polysaccharide, wie Stärke, Zucker oder Cellulosederivate, Polymere, wie Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole, oder Polyacrylate, und Alginat eingesetzt. Ein Binder sollte vorzugsweise keine Klebeigung mit den Formwerkzeugen besitzen, das Ausgangsmaterial derartig verfestigen, dass eine Bearbeitung des Grünkörpers möglich ist, und während der Brennprozesse wieder vollständig und rückstandsfrei aus dem  
30 Rohling ausgebrannt werden können. Ein großer Nachteil der bekannten Verfahren zur Herstellung von Rohlingen aus Grünkörpern sind die langen Verfahrensdauern der Wärmebehandlung der Grünkörpern bei hohen Reaktionstemperaturen. Herkömmliche Verfahren erfordern Reaktionszeiten von mehreren Tagen bei Temperaturen von 800 °C bis 1100 °C.

EP 0 588 171 A1 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung eines wasserempfindlichen keramischen Pulvers, insbesondere von Aluminiumnitrid mit einer hydrophoben Beschichtung. Dieses Pulver kann ohne eine Hydrophilierung durch additive Beschichtung nicht mit Wasser verarbeitet werden. Bei dem in EP 0 588 171 A1  
5 skizzierten Verfahren wird ein keramisches Pulver mit einem nichtionischen Tensid und einem Binder, beispielsweise einem polyestermodifizierten Polyurethanharz vermischt, zu einem Binder-haltigen Grünkörper verpresst, und bei ca. 1850 °C zu einem Sinterkörper durchgesintert. Dieser Sinterkörper kann nicht mehr mittels CAD oder CAM bearbeitet werden.

## 10 Zusammenfassung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines dentalen Rohlings, der optional farbgebende Substanzen enthält, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- 15 (a) Herstellen einer Masse aus einem keramischen und/oder metallischen Pulver und einer wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersion, die frei von Isocyanatgruppen ist;
- (b) Herstellen eines Granulates aus der gemäß Schritt (a) erhaltenen Masse;
- (c) Herstellen eines Grünkörpers durch Verpressen des gemäß Schritt (b) erhaltenen Granulates;
- 20 (d) Wärmebehandlung, insbesondere Tempern oder Vorbrennens, des gemäß Schritt (c) erhaltenen Grünkörpers zur Herstellung des dentalen Rohlings bei Temperaturen von 60°C bis 150 °C; und optional
- (e) spanende Bearbeitung des gemäß Schritt (d) erhaltenen dentalen Rohlings zur Herstellung eines bearbeiteten dentalen Rohlings.

25 In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens wird der dentale Rohling in einem weiteren Schritt gesintert.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens ist das keramische Pulver ein Zirkonoxidpulver.

30 In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Zirkonoxidpulver ein teilstabilisiertes Zirkonoxidpulver.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens ist das metallische Pulver ein Chrom-Kobalt-Molybdän-Sintermetallpulver ist.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Polyurethan ausgewählt aus einem Polyester-Polyurethan, Polycarbonat-Polyurethan, Polyester-Polycarbonat-Polyurethan, Copolymerisat auf Basis eines Polycarbonat-Polyurethans und einem Polyacrylat, und/oder einem Polyether-Polyurethan.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens liegen das Polyester-Polyurethan und/oder das Polyester-Polycarbonat-Polyurethan in kolloidaler Form vor.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens liegen das Polyester-Polyurethan, das Polycarbonat-Polyurethan, das Polyester-Polycarbonat-Polyurethan und/oder das Polyether-Polyurethan in anionischer Form vor.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Polyurethan-Dispersion Beimischungen oder funktionelle Gruppen von Polyestern, Polycarbonaten, Polyester-Carbonaten und/oder Polyethern.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens besitzt die Polyurethan-Dispersion einen Festkörpergehalt von ca. 20-50 Gew.-%, vorzugsweise von ca. 29-46 Gew.-%, insbesondere von ca. 31-46 Gew.-%, vor allem von ca. 44-46 Gew.-%.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Gehalt des aliphatischen Polyurethans bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Gehalt des aliphatischen Polyurethans bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%.

In einer Ausführungsform des hierin beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Polyurethan-Dispersion zusätzlich mindestens ein Antioxidationsmittel, mindestens ein Pressmittel, mindestens ein Gleithilfsmittel und/oder mindestens ein Plastifizierungsmittel.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen dentalen Rohling mit optional farbgebenden Verbindungen herstellbar nach einem hierin beschriebenen Verfahren.

Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung einer wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersion, die frei von Isocyanatgruppen ist, zur Herstellung einer Masse

aus einem keramischen und/oder metallischen Pulver zur Herstellung eines ggf. gesinterten dentalen Rohlings, der optional farbgebende Verbindungen enthält, insbesondere gemäß einer der hierin beschriebenen Ausgestaltungen.

### **Ausführliche Beschreibung der Erfindung**

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Binder oder eine Bindermischung aufzufinden, der oder die in vorteilhafter Weise bei der Herstellung eines Rohlings, insbesondere eines dentalen Rohlings, eingesetzt werden kann.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung eines Rohlings, insbesondere eines dentalen Rohlings, bei kurzen  
10 Verfahrensdauern und niedrigen Reaktionstemperaturen ermöglicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine wässrige, aliphatische Polyurethan-Dispersion, die frei von Isocyanatgruppen ist, als Binder generell bei der Herstellung eines Rohlings, insbesondere eines dentalen Rohlings, eingesetzt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer wässrigen, aliphatischen  
15 Polyurethan-Dispersion, die frei von Isocyanatgruppen ist, zur Herstellung einer Masse aus einem keramischen und/oder metallischen Pulver zur Herstellung eines ggf. gesinterten Rohlings, insbesondere eines ggf. gesinterten dentalen Rohlings, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Rohlings, insbesondere eines dentalen Rohlings, und  
20 ein Rohling, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar ist, wie in den unabhängigen Patentansprüchen beansprucht. Der Rohling ist insbesondere ein dentaler Rohling. Weitere Ausgestaltungen des bezeichneten Gegenstandes der Erfindung finden sich in den Unteransprüchen sowie in der nachfolgenden Beschreibung.

Der hierin verwendete Begriff "dental" bedeutet die Eignung für jede Anwendung oder zur  
25 Verwendung im Dentalbereich oder im kieferorthopädischen Bereich, vor allem im für die Zahnrestauration.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Verwendung der beschriebenen Polyurethan-Dispersion als Bindemittel sind vor allem: (a) im Wesentlichen fehlende  
30 Klebeneigung mit den Formwerkzeugen, insbesondere bei der Pressformgebung; (b) Verfestigung durch Wärmebehandlung, die eine spanende Bearbeitung ermöglicht; (c) Herstellung eines äußerst homogenen Grünkörpers bzw. Presskörpers; (d) Herstellung eines Grünkörpers mit signifikant höherer Grünfestigkeit und somit einer deutlich höheren Kantenfestigkeit als mit bekannten Bindemittelsystemen erreicht werden kann,

was insbesondere bei nanoskaligen Pulvern eine Oberflächenbearbeitung zulässt; (e) Nassbearbeitung des Grünkörpers, da das Netzwerk des Bindemittels nicht mehr in Wasser redispersierbar ist; (f) gute, rückstandsfreie Ausbrennbarkeit ohne deutliche Geruchsentwicklung; und/oder (g) Redispersierbarkeit in Alkohol, wodurch  
5 Bearbeitungsrückstände (recycelt) wiedergewonnen werden können.

Aufgrund der im Wesentlichen fehlenden Klebeneigung mit Formwerkzeugen können beim biaxialen, isostatischen und/oder postisostatischen Pressen bestmögliche Pressergebnisse erzielt werden. Eine nachträgliche Wärmebehandlung, die eine netzwerkartige Aushärtung des Binders ergibt, führt dazu, dass der erhaltene  
10 Grünkörper derart verfestigt werden kann, dass eine nachfolgende spanende Bearbeitung vergleichbar einer Polymerbearbeitung möglich ist. Die Bearbeitungseigenschaften der ausgehärteten Masse sind daher signifikant besser als bei üblichen Bindemittelsystemen. Das letztendlich rückstandsfreie Ausbrennen des Binders ermöglicht es, dass die mechanischen und optischen Eigenschaften, wie  
15 Transparenz und Transluzenz, des Ausgangsmaterials beibehalten werden, was für dentale Zwecke sehr vorteilhaft ist. Bearbeitungsrückstände wie bruchstückartige Grünkörper oder Zerspanungsabfälle der Grünkörper lassen sich leicht recyceln, da der Binder in Alkohol redispersierbar ist und somit für das Verfahren wiedergewonnen werden kann.

20 Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren im Einzelnen dargestellt:

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren dienen keramische oder metallische Pulver. Die keramischen und metallischen Pulver sind käuflich erhältlich.

Als keramische Pulver eignen sich besonders Zirkonoxidpulver, die teil- und vollstabilisiert sein können. Die Verwendung von teilstabilisiertem Zirkonoxid ist  
25 besonders bevorzugt, da die Biegefestigkeit besonders hoch ist (z. B. höher als 1.100 MPa). Es kann auch eine gemischte Phase von tetragonalem und kubischem Zirkonoxid eingesetzt werden, was zu einer ausreichenden Biegefestigkeit von größer als 500 MPa führen kann. Generell werden Biegefestigkeiten von größer als 500 MPa oder größer als 800 MPa angestrebt. Als Stabilisierungssubstanzen eignen sich Oxide  
30 wie Calciumoxid (CaO), Magnesiumoxid (MgO), Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Erbiumoxid (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder Ceroxid (CeO<sub>2</sub>). Der Gehalt der stabilisierenden Oxide kann im Bereich von 2,5 mol% bis 6 mol%, vorzugsweise im Bereich von 2,5 mol% bis 5 mol% relativ zum Gesamtgehalt an Zirkoniumoxid und dem Stabilisierungsoxid liegen. Als besonders vorteilhaft hat sich Yttrium-vollstabilisiertes oder Yttrium-teilstabilisiertes Zirkonoxid  
35 herausgestellt. Die optionale Anwesenheit von Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kann je nach

Bedarf die Festigkeit erhöhen und die Lichtdurchlässigkeit (Transluzenz) erniedrigen. Der relative Gehalt von Aluminiumoxid bewegt sich vorzugsweise in einem Bereich von 0 Gew.-% (kein Aluminiumoxid) bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 0,05 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%. Die optionale Anwesenheit von Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) kann die Transluzenz weiter erniedrigen. Der Gehalt liegt vorzugsweise bei weniger als 0,02 Gew.-%. Als optional vorhandene farbgebende Substanzen eignen sich beispielsweise Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Erbiumoxid ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Praseodymiumoxid ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), Manganoxid ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) oder Kobaltoxid ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ). So ergibt beispielsweise die Anwesenheit von Eisenoxid einen eher gelblichen Farbton, die Anwesenheit von Erbiumoxid einen eher rötlichen Farbton und die Anwesenheit von Kobaltoxid einen eher grauen Farbton. Anhand von geeigneten Farbmischungen kann die Farbe bzw. der Farbverlauf eines natürlichen Zahnes somit weitgehend abgebildet werden. Der Gehalt der farbgebenden Substanzen kann im Allgemeinen bei weniger als 1 Gew.-% liegen, vorzugsweise in einem Bereich von 0,03 bis 0,6 Gew.-%. Zirkonoxidpulver sind generell käuflich erhältlich. Beispiele von geeigneten Zirkonoxidpulvern besitzen folgende Zusammensetzungen: Zirkoniumoxid (über 90 bzw. 94 Gew.-%) mit Hafniumoxid (unter 3 Gew.-%), Yttriumoxid (5 bis 9,5 Gew.-%) und Aluminiumoxid (0,05 bis 0,3 Gew.-%) bei einem Gesamtgehalt in der Mischung von über 99,9 Gew.-%; mit weiteren Zusätzen an Siliziumoxid ( $\leq 0,02$  Gew.-%), Eisenoxid ( $\leq 0,01$  Gew.-%) und ggf. Erbiumoxid (0,1 Gew.-% bis 0,6 Gew.-%). Hierdurch lassen sich Lichtdurchlässigkeiten von 10% bis 35% und Helligkeiten von 65-90 ( $L^*$ -Wert) einstellen. Weitere Beispiele finden sich z. B. in US 9,212,065 oder EP 1 900 341.

Als metallische Pulver haben sich insbesondere Kobalt-Chrom-Mischungen bewährt. Üblicherweise enthalten die Pulvermischungen 50-70 Gew.-% Kobalt und 20-30 Gew.-% Chrom und ggf. weitere Metalle wie Molybdän, Mangan, Silizium, Wolfram oder Eisen und ggf. minimale Anteile an Kohlenstoff, um ggf. die Festigkeit zu steigern. Ein Beispiel für ein geeignetes metallisches Pulver ist ein Chrom-Kobalt-Molybdän-Sintermetallpulver, welches auch käuflich erhältlich ist. Des Weiteren ist es vorteilhaft ein Antioxidationsmittel bzw. einen Oxidationshemmer hinzuzugeben, um eine chemische Reaktion des Metallpulvers mit Wasser aus der Bindemittel-Dispersion zu unterdrücken. Geeignete Antioxidationsmittel sind beispielsweise Oxidationshemmer für die wässrige Hartmetallaufbereitung, wie Metamax I-15 der Fa. Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, Lahnstein.

Ein weiteres Ausgangsmaterial für das Verfahren sind die erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersionen, die frei von Isocyanatgruppen sind, und die als sogenannter Binder dienen. Die Polyurethan-Dispersionen können funktionelle Gruppen oder Beimischungen von Polyestern,

Polycarbonaten, Polyester-Carbonaten oder Polyethern besitzen. Die Polyurethan-Dispersionen können frei von organischen Lösungsmitteln sein, aber auch organische Lösungsmittel wie Alkohol enthalten. Sie können je nach funktioneller Gruppe anionisch oder neutral sein. Die Eigenschaften können viskos oder niedrig viskos und/oder  
5 kolloidal sein. Die aliphatischen, Isocyanat-freien Polyurethane sind vorzugsweise allgemein bekannte Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane, Polycarbonat-Polyurethane, Polyester-Polycarbonat-Polyurethane oder Copolymerisate eines Polycarbonat-Polyurethans und einem Polyacrylat. Der Festkörpergehalt in der Dispersion bewegt sich beispielsweise bei ca. 20-50 Gew.-%, vorzugsweise bei ca. 29-  
10 46 Gew.-%, insbesondere bei ca. 31-46 Gew.-%, vor allem bei ca. 44-46 Gew.-%. Der pH-Wert liegt üblicherweise bei 7,0-9,0. Die Viskosität beträgt im Allgemeinen 10-1000 mPa·s. Eine bevorzugte Polyurethan-Dispersion ist eine wässrige, anionische, aliphatische Polyether-Polyurethan-Dispersion ohne freie Isocyanatgruppen mit einem Festkörpergehalt von 44-46 Gew.-%, einem pH von 7,0-8,0 und einer Viskosität von  
15 100-1000 mPa·s. Weitere einsetzbare Polyurethandispersionen finden sich in der nachfolgenden Tabelle. Die wässrigen Polyurethan-Dispersionen sind im Allgemeinen käuflich erhältlich. Herstellungsbeispiele finden sich aber auch z.B. in EP 1 717 284 oder EP 1 773 919.

Der Gehalt des aliphatischen Polyurethans bezogen auf den Feststoffgehalt der  
20 Mischung beträgt im Allgemeinen von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vor allem von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gehalt des aliphatischen Polyurethans bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% .

25 Die genannten Polyurethan-Dispersionen können als Bindemittel sowohl in der Nass-, als auch in der Trockenaufbereitung eingesetzt werden. Erfindungsgemäß wird in einem ersten Schritt eine Masse, auch Schlicker genannt, aus einem keramischen und/oder metallischen Pulver, das vorteilhafterweise eine Primärkorngroße bis zu 16 µm besitzt, wobei die Primärkorngroße auch größer 16 µm sein kann, und einer wässrigen,  
30 aliphatischen Polyurethan-Dispersion, die frei von Isocyanatgruppen ist, hergestellt. Der Masse kann zusätzlich mindestens ein Antioxidationsmittel, mindestens ein Pressmittel oder Gleithilfsmittel, mindestens ein Plastifizierungsmittel, und/oder Verflüssigungsmittel hinzugegeben werden. Hierdurch kann das Press- und/oder Zerspanverhalten des Grünkörpers, auch Pulverpresskörper genannt, angepasst bzw. verbessert werden.  
35 Geeignete Pressmittel oder Gleithilfsmittel basieren z. B. auf Fettsäuren oder Kohlenwasserstoffe wie z. B. Wachse, Ölsäuren, Mineralöle und/oder Petroleum. Geeignete Plastifizierungsmittel sind beispielsweise Cellulosederivate, z. B.

Methylcellulosen oder Ethylcellulosen, Glycerin, Polyole, Polyethylenglykol, z. B. PEG 400, und/oder Polyethylenaddukte. Geeignete Verflüssigungsmittel sind z. B. Fischöle oder raffinierte Produkte, Acrylate, Citrate und/oder Kombinationen aus Carbonsäuren, die z. T. mit Ammonium oder Aminen neutralisiert sein können. Beispielsweise enthält  
5 ein oxidkeramischer Schlicker für die Nassaufbereitung und nachgeschalteter Sprühgranulation neben der erfindungsgemäß verwendbaren wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersion vorzugsweise folgende zusätzlichen Komponenten:

- (a) Pressmittel zur Ausbildung von Gleitschichten und Reduzierung der inneren  
10 Reibung der keramischen Masse beim Pressvorgang,
- (b) Plastifizierungsmittel zur Erhöhung der Bildsamkeit und des Einformverhaltens keramischer Massen und
- (c) Verflüssigungsmittel zur Beeinflussung des rheologischen Verhaltens des Schlickers.

15 Die erfindungsgemäß verwendbaren wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersion erfüllen vorteilhafterweise mehrere Aufgaben gleichzeitig. Die Dispersion ist beispielsweise stark filmbildend und zeigt rheologisch keine negativen Veränderungen der Schlickerviskositäten z.B. durch Eindickprozesse. Die nachgeschaltete Pressformgebung liefert optimal verdichtete homogene Grünkörper mit höheren  
20 Kantenfestigkeiten. Die Option, den fertigen Presskörper in einem nachgeschalteten Wärmebehandlungsprozess dann zusätzlich auszuhärten, ermöglicht eine außergewöhnlich gute und vorteilhafte Grünbearbeitung. Zudem verhält sich die genannte Polyurethan-Dispersion vergleichsweise geruchsneutral.

Die Aufbereitung der Masse oder des Schlickers kann über Mischaggregate mit  
25 nachgeschalteter Siebgranulation, über eine gezielte Rücktrocknung mit anschließender Granulation oder über Sprühgranulation von wässrigen oder alkoholischen Schlickern erfolgen. Hierdurch wird in einem weiteren Schritt ein Granulat aus der erhaltenen Masse hergestellt. Ausgehend von einem Metallpulver soll die Granulatgröße vorteilhafterweise kleiner als 250  $\mu\text{m}$  sein. Ausgehend von einem keramischen Pulver  
30 soll die Granulatgröße vorteilhafterweise kleiner als 125  $\mu\text{m}$  sein. Die Pressfeuchte der Masse liegt vorzugsweise bei 4-6%. Anschließend kann das Granulat mittels konventioneller Presstechniken z. B. biaxial, isostatisch und/oder postisostatisch verpresst und ggf. nachverdichtet werden. Die Verpressung erfolgt vorteilhafterweise biaxial. Die Nachverdichtung erfolgt vorteilhafterweise isostatisch. Die Pressdichte des  
35 erhaltenen Grünkörpers liegt vorteilhafterweise bei 5,7-6,4  $\text{g}/\text{cm}^3$  bei Verwendung von metallischen Pulvern, z. B. CrCo-Legierungen, und bei 3,3-3,4  $\text{g}/\text{cm}^3$  bei Verwendung von keramischen Pulvern, z. B. Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid.

Der gemäß Verfahrensschritt (c) erhaltene Grünkörper wird zur Herstellung des Rohlings in einem weiteren Schritt einer Wärmebehandlung (Verfahrensschritt (d)) (Temperprozess) unterzogen. Die Wärmebehandlung kann bei Temperaturen von 60 °C und 150 ° C durchgeführt werden, vorzugsweise bei Temperaturen von 80°C und  
5 130 °C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 100 °C bis 125 °C. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Wärmebehandlung bei ca. 120 °C durchgeführt. Bei Temperaturen zwischen 60°C und 150°C, vorteilhafterweise bei ca. 120°C, kann das Bindemittel zusätzlich noch aushärten. Die Haltezeit bei diesen Temperaturen liegt vorteilhafterweise bei 1-10 Stunden.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Wärmebehandlung des Verfahrensschritts (d) 1-10 Stunden, beispielsweise 1-2 Stunden, 2 Stunden, 3 Stunden, 4 Stunden, 5 Stunden, 6 Stunden, 7 Stunden, 8 Stunden, 9 Stunden oder 10 Stunden durchgeführt.

Ein signifikanter Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt somit darin, dass die  
15 Wärmebehandlung des Verfahrensschritts (d) zum einen in einem deutlich niedrigeren Temperaturbereich, nämlich bei Temperaturen von 60 °C und 150 ° C durchgeführt werden kann, als bei herkömmlichen Verfahren, die bei Temperaturen von 800 °C und 1000 ° C durchgeführt werden. Zum anderen ist die Verfahrensdauer deutlich kürzer als bei herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Rohlingen, die bei 3 Tagen liegt.  
20 Überraschenderweise ist somit der Energieverbrauch bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich niedriger als bei herkömmlichen Verfahren, so dass das erfindungsgemäße Verfahren umweltfreundlicher als bisher bekannte Verfahren ist.

Der so erhaltene Rohling kann anschließend mit konventionellen  
25 Bearbeitungstechniken nass oder trocken spanend bearbeitet werden. Hierzu zählen beispielsweise Drehen, Fräsen, Schleifen, Bohren oder Sägen. Vorteilhafterweise kann der Rohling unter Einsatz von Wasser bearbeitet werden. Hierdurch kann die Fräsgeschwindigkeit bis zu viermal schneller als bei bekannten Verfahren erfolgen. Auch ist die Oberflächenqualität hierbei deutlich verbessert. Ein wesentlicher Vorteil des  
30 erfindungsgemäß erhaltenen Rohlings liegt in einer deutlich erhöhten Grünfestigkeit, insbesondere in einer deutlich erhöhten Kantenfestigkeit. Hierdurch können wesentlich filigranere Strukturen herausgearbeitet werden. Insbesondere bei Verwendung von Zirkonoxid als Ausgangsmaterial lassen sich deutlich feinere Strukturen und dünnere Wandstärken erstellen als beispielsweise mit vorgesinterten Keramikrohlingen. Die  
35 einstellbaren Fräsgeschwindigkeiten sind ebenso drei- bis viermal so schnell als bei konventionellen Herstellverfahren. Vorteilhaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist

auch, dass die Zerspanungsabfälle oder der Grünbruch anschließend in Alkohol (z.B. Ethanol) redispergiert und im Wesentlichen vollständig recycelt und neu eingesetzt werden kann. Hierbei zeigen sich recycelte Massen grundsätzlich keinerlei negative Eigenschaftsveränderungen beim Endprodukt.

- 5 Der so erhaltene Rohling ist überraschenderweise für Anwendungen im Dentalbereich oder im kieferorthopädischen Bereich besser geeignet als Rohlinge, die nach herkömmlichen Verfahren hergestellt wurden.

Der so erhaltene bearbeitete Rohling kann des Weiteren unter üblichen Sinterbedingungen, z. B. unter oxidierender oder reduzierender Atmosphäre, gesintert  
10 werden. Hierbei erfolgt eine sogenannte Entbinderung des Bindemittels, wobei das erfindungsgemäße Bindemittel vollständig und nahezu geruchsfrei ausbrennt. Insbesondere bei Verwendung von metallischen Sinterwerkstoffen finden hierbei keine negativen Wechselwirkungsreaktionen, z. B. Carbiddbildung, statt.

Die vorhergehenden und abschließenden Formgebungen können vorteilhafterweise  
15 computergesteuert, z. B. mittels eines CAD/CAM-Systems oder Kopierfräsverfahren, durchgeführt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie zu beschränken.

## Beispiele

### 20 1. Einsetzbare Polyurethan-Dispersionen

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind wässrige, lösungsmittelfreie oder lösungsmittelhaltige, viskose oder niedrigviskose, ionische oder anionische Dispersionen auf Basis eines aliphatischen Polyurethans ohne freie Isocyanatgruppen einsetzbar. Die Polyurethan-Dispersion kann auch Beimischungen oder funktionelle  
25 Gruppen von Polyestern, Polycarbonaten, Polyester-Carbonaten oder Polyethern besitzen. Die nachfolgende Tabelle gibt Beispiele von geeigneten Polyurethan-Dispersionen (PU-Dispersionen) an:

	Basis	Festkörpergehalt [%]	pH-Wert	Viskosität [mPas]
1	Wässrige, kolloidale, niedrigviskose Dispersion eines aliphatischen Polyester-Polyurethans ohne freie Isocyanatgruppen	29 - 31	7,5 - 8,5	10 - 300
2	Wässrige, anionische, niedrigviskose, lösungsmittelfreie Dispersion eines aliphatischen	37 - 39	7,5 - 9,0	50 - 500

	Polycarbonat-Polyurethans ohne freie Isocyanatgruppen			
3	Wässrige, anionische, lösungsmittelfreie kolloidale, niedrig-viskose Dispersion eines aliphatischen Polyester- Polycarbonat-Polyurethans ohne freie Isocyanatgruppen	34 - 36	8,0 - 9,0	20 - 300
4	Wässrige, kolloidale, anionische, niedrigviskose Dispersion eines aliphatischen Polyester-Polyurethans ohne freie Isocyanatgruppen	31 - 34	8,0 - 9,0	10 - 500
5	Wässrige, niedrigviskose, anionische, lösungsmittelfreie Dispersion eines Copolymerisates auf Basis eines aliphatischen Polycarbonat-Polyurethans und eines Polyacrylates.	34 - 36	7,5 - 8,5	20 - 200
6	Wässrige, anionische Dispersion eines aliphatischen Polyether-Polyurethans ohne freie Isocyanatgruppen	44 - 46	7,0 - 8,0	100 - 1000

## 2. Herstellung eines Chrom-Kobalt-Sintermetall-Formkörpers

20 kg eines schmelzverdünsten Chrom-Kobalt-Molybdän-Sintermetallpulvers der Fa. H.C. Starck GmbH (Ampersint® F75) wurde in einem Mischbehälter vorgelegt und nachfolgend mit einem flüssigen Bindemittelgemisch bestehend aus 175 g Ethanol,

5 600 g eines anionischen aliphatischen Polyether-Polyurethans ohne freie Isocyanatgruppen mit einem Feststoffgehalt von 44 bis 46 Gew.-% (PU-Dispersion Nr. 6), sowie 100 g des Antioxidationsmittels Metamax I-15 von Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG versetzt. Der Gehalt des aliphatischen Polyurethans bezogen auf den

10 Metallpulver eine Primärkorngröße von bis 16 µm. Der Einsatz des Antioxidationsmittels verhindert die chemische Wechselwirkung des Metallpulvers mit Wasser aus dem Bindemittel. Danach wurde das Stoffgemisch in einem 20 Liter Lindor Intensivmischer für 5 bis 10 Minuten gemischt. Nach dem Mischvorgang wurde aus dem resultierenden feuchten Gemisch ein Siebgranulat erstellt, welches eine Granulatgröße kleiner als 250

15 µm besitzt. Die eingestellte Pressfeuchte der Pressmasse lag hierbei bei 4 bis 6%. Das Siebgranulat wurde anschließend zuerst biaxial vorgepresst und danach in einer eingeschweißten Plastikfolie isostatisch nachverdichtet. Mehrere Versuchsreihen ergaben einen bevorzugten biaxialen Pressdruck von 400 kp/cm<sup>2</sup> bei einem Werkzeugdurchmesser von 92 mm. Versuche mit isostatischen Pressdrücken von

20 1.000 bis 3.000 bar ergaben eine bevorzugte Nachverdichtung bei 1.400 bar. Es resultierten postisostatische Formkörper mit Dichten von 5,70 bis 6,40 g/cm<sup>3</sup>, üblicherweise von 6,05 g/cm<sup>3</sup>, die nachfolgend getrocknet und getempert wurden, so dass Lösungsmittelreste und Feuchtigkeit ausgetrieben wurden. Eine weitere

Versuchsreihe bei Temperaturen zwischen 60 und 150°C für 1 bis 2 Stunden ergab eine zusätzliche Aushärtung des Bindemittels bei vorzugsweise 120°C. Nach der Wärmebehandlung konnte der Blank oder der entsprechende Rohling durch Drehen, Fräsen, Bohren, Schleifen oder Sägen mit konventionellen Bearbeitungsmaschinen problemlos spanend nass oder trocken bearbeitet werden.

Im Vergleich zu den konventionellen Grünkörpern lagen die Festigkeiten und auch insbesondere die vorliegende Kantenfestigkeiten der gewonnenen Presskörper wesentlich höher mit der Folge, dass daraus wesentlich filigranere Strukturen herausgearbeitet werden konnten.

Nach der Bearbeitung wurden die Sintermetallkörper oder Bauteile in einem Schutzgassinterofen unter reduzierender Atmosphäre, wie nachfolgend aufgeführt, gebrannt.

#### **Sinterprogramm:**

- Stufe 1: Erhitzen von Raumtemperatur mit 10°C/min (600°C/h) auf 500°C; danach ist die atmosphärische Entbinderung abgeschlossen;
- Stufe 2: Erhitzen von 500°C mit 12°C/min (720°C/h) auf 1.130°C  
Gasfluss zuschalten - kleine Sinterschale (Ø 80 mm) 1 l/min Argon  
- große Sinterschale (Ø 100 mm) 1,2 l/min Argon;
- Stufe 3: Erhitzen von 1.130°C mit 5°C/min (300°C/h) auf 1.280°C für den Temperatúrausgleich;
- Stufe 4: Haltezeit von einer Stunde auf der Sintertemperatur;
- Stufe 5: Abkühlen von 1.280°C mit 10°C/min (600°C/h) auf 400°C;  
Gasspülung wird automatisch abgeschaltet und der Ofen fährt auf.  
Programmende – Sinterteile können entnommen werden.

Nach dem Brand resultierte ein Chrom-Kobalt-Sintermetall-Formkörper, welcher nachfolgende optimierte und verbesserte Werkstoffeigenschaften aufwies:

#### **Legierungszusammensetzung:**

Co	Basis
Cr	27,5% – 29,5%
Mo	5,5% - 6,5%
Si	< 0,1%
Fe	< 0,1%
Mn	< 0,1%
C	< 0,1%

Ni < 0,1%

**Technische Eigenschaften:**

	Dichte:	7,9 - 8,0 g/cm <sup>3</sup>
	Bruchdehnung:	10%
5	E-Modul:	ca. 190 GPa
	Vickers Härte:	ca. 285 HV 10
	Wärmeausdehnung:	14,1 • 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (25 – 600°C)
	Schmelzbereich:	1.390 – 1.415°C
10	Sintertemperatur:	1.260°C
	Korrosionsbeständigkeit:	sehr gut
	Farbe:	metallisch grau

Ein Vergleich mit bekannten Chrom-Kobalt-Produkten ergab, dass die erzielte Enddichte um ca. 5% höher und die Biegefestigkeit um 5-10% höher war und keine  
 15 Carbidbildung erfolgte, was keine Versprödung, eine geringere Härte und eine bessere Nachbearbeitung ergab.

3. Herstellung eines Zirkonoxid-Formkörpers

600 g binderloses teilstabilisiertes Zirkonoxidpulver enthaltend 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Qualität Zpex (3Y-TZP) der Fa. Tosoh Corporation und 400 g deionisiertes Wasser  
 20 wurden in eine Mischtrommel gegeben und unter Einsatz von 800 g 1 mm Zirkonoxidmahlkugeln dispergiert. Der Aufbereitungsprozess des keramischen Schlickers erfolgte auf einer Rollenbank für 24 Stunden bei einer Umdrehungszahl von 60 U/min. Nach der Laufzeit wurde dem Schlicker in einer Versuchsreihe ein anionisches aliphatisches Polyether-Polyurethan ohne freie Isocyanatgruppen mit  
 25 einem Feststoffgehalt von 44 bis 46 Gew.-% (PU-Dispersion Nr. 6) in einer Konzentration von 6 bis 10 Gew.-% bezogen auf das trockene Zirkonoxidpulver zugegeben. Der Gehalt des aliphatischen Polyurethans bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung beträgt somit 2,64 Gew.-% bis 4,6 Gew.-%. Als vorteilhaft haben sich 8 Gew.-%, also 48 g Feststoffgehalt ergeben. Nach der Zugabe wurde der  
 30 Schlicker wiederum für 2 bis 3 Stunden homogenisiert. Nach der Konditionierung wurde der Schlicker von der Rollenbank genommen und die zur Aufbereitung beigetzten Mahl­kugeln abgesiebt.

Aus dem so erhaltenen Keramischlicker konnte nachfolgend mittels Sprühtrocknung oder durch Trocknen und nachfolgendes Sieben ein Pressgranulat erstellt werden. Es  
 35 hatte sich gezeigt, dass die Sprühtrocknung ein homogeneres und fehlerfreies

Pressgranulat lieferte als bei herkömmlichen Verfahren. Die Sprühtrocknung wurde auf einem Anhydro-Technikumsprühturm durchgeführt. Die Eintrittstemperatur betrug 250°C, die Ablufttemperatur 110°C. Der Sprühturm funktionierte nach dem Gegenstromprinzip. Das nach der Sprühtrocknung resultierende Sprühgranulat wurde  
5 vor der Verpressung bis zu einer Größe von kleiner 125 µm schutzgeseibt.

Das Verpressen des Sprühgranulates erfolgte auf einer biaxialen Presse. Der Werkzeugdurchmesser war 105 mm und der Biaxialdruck war 500 kp/cm<sup>2</sup>. Anschließend wurde der Grünkörper wiederum in Folie vakuumverschweißt und in einer Testserie mit einem kaltisostatischen Pressdruck von 1.000 bis 4.000 bar postisostatisch  
10 gepresst. Als vorteilhaft ergab sich ein Pressdruck von 3.000 bar. Der resultierende Grünkörper besaß eine Pressdichte von 3,30 bis 3,40 g/cm<sup>3</sup>. Danach erfolgte das Tempern des Presslings für 1 bis 2 Stunden in einer Testserie im Temperaturbereich von 60 bis 150°C. Als vorteilhaft ergab sich eine Tempertemperatur von 120°C.

Nach erfolgter Wärmebehandlung konnte der Blank oder der entsprechende Rohling  
15 durch Drehen, Fräsen, Schleifen Bohren oder Sägen mit konventionellen Bearbeitungsmaschinen nass oder trocken problemlos spanend bearbeitet werden.

Insbesondere beim Zirkonoxid, welches feinkeramisch ist, ließen sich mittels mechanischer Bearbeitung deutlich feinere Strukturen und dünnere Wandstärken erstellen als beispielsweise mit vorgesinterten Keramikrohlingen. Die einstellbaren  
20 Fräsgeschwindigkeiten waren drei- bis viermal so schnell wie bei den konventionell eingestellten dentalen Vorbrandblanks.

Das Sintern der Keramik erfolgte unter atmosphärischen Bedingungen und bedarf keiner Änderung der für den Werkstoff üblichen Sinterbedingungen. Das noch im Blank oder den erstellten Frästeilen befindliche Additiv brannte vollständig und nahezu  
25 geruchsfrei aus.

#### **Chemische Zusammensetzung:**

Zirkonoxid (ZrO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> ):	94%
Yttriumoxid (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):	4,5-5,4%
Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):	< 0,5%
30 Andere	< 0,5%

#### **Technische Eigenschaften:**

Dichte:	6,05 /cm <sup>3</sup>
Vickers Härte:	1250 Hv <sub>10</sub>
Biegefestigkeit:	1.175 MPa
35 E-Modul	210 GPa
WAK:	10·10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup>

Sintertemperatur: 1.450°C  
Haltezeit: 2 h  
Farbe: weiß

#### 4. Herstellung eines alternativen Zirkonoxid-Formkörpers

- 5 Zur Optimierung der Press- und Verdichtungseigenschaften wurden einem Polyurethan-Dispersion basierendem Versatz zusätzlich Press- und Gleithilfsmittel zugegeben. Das Verfahren wurde gemäß Beispiel 3 auf Basis des teilstabilisierten Zirkonoxid (3Y-TZP) mit Sprühtrocknung und Trockenaufbereitung durchgeführt. Der Versatz enthielt ein aliphatisches Polyester-Polyurethan ohne freie Isocyanatgruppen mit einem
- 10 Feststoffgehalt von 29 bis 31 Gew.-% (PU-Dispersion Nr. 1) in einer Konzentration von 1,5 Gew.-% bezogen auf das trockene Zirkonoxidpulver. Aufgrund der weiteren Zugabe von 0,7 Gew.-% Ölsäure und 0,5% Gew.-% Polyethylenglykol 400 zeigte sich ein optimiertes Press- und Verdichtungsverhalten. Auch diese Versatzvariante zeigte nach dem finalen Sinterbrand eine vollständige Verdichtung des Sinterkörpers.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines dentalen Rohlings, der optional farbgebende Substanzen enthält, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
  - 5 (a) Herstellen einer Masse aus einem keramischen und/oder metallischen Pulver und einer wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersion, die frei von Isocyanatgruppen ist;
  - (b) Herstellen eines Granulates aus der gemäß Schritt (a) erhaltenen Masse;
  - 10 (c) Herstellen eines Grünkörpers durch Verpressen des gemäß Schritt (b) erhaltenen Granulates;
  - (d) Wärmebehandlung, insbesondere Tempern oder Vorbrennens, des gemäß Schritt (c) erhaltenen Grünkörpers zur Herstellung des dentalen Rohlings bei Temperaturen von 60°C bis 150 °C; und optional
  - 15 (e) spanende Bearbeitung des gemäß Schritt (d) erhaltenen dentalen Rohlings zur Herstellung eines bearbeiteten dentalen Rohlings.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem weiteren Schritt der dentale Rohling gesintert wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Pulver ein Zirkonoxidpulver ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Zirkonoxidpulver teilstabilisiertes Zirkonoxid ist.
- 25 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Pulver ein Chrom-Kobalt-Molybdän-Sintermetallpulver ist.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Polyurethan ausgewählt ist aus einem Polyester-Polyurethan, Polycarbonat-Polyurethan, Polyester-Polycarbonat-Polyurethan, Copolymerisat auf Basis eines Polycarbonat-Polyurethans und einem Polyacrylat, und/oder einem Polyether-Polyurethan.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester-Polyurethan und/oder das Polyester-Polycarbonat-Polyurethan in kolloidaler Form vorliegt.
- 35

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester-Polyurethan, das Polycarbonat-Polyurethan, das Polyester-Polycarbonat-Polyurethan und/oder das Polyether-Polyurethan in anionischer Form vorliegt.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Dispersion Beimischungen oder funktionelle Gruppen von Polyestern, Polycarbonaten, Polyester-Carbonaten und/oder Polyethern enthält.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Dispersion einen Festkörpergehalt von ca. 20-50 Gew.-%, vorzugsweise von ca. 29-46 Gew.-%, insbesondere von ca. 31-46 Gew.-%, vor allem von ca. 44-46 Gew.-% besitzt.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des aliphatischen Polyurethans bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% beträgt.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des aliphatischen Polyurethans bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% beträgt.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Dispersion zusätzlich mindestens ein Antioxidationsmittel, mindestens ein Pressmittel, mindestens ein Gleithilfsmittel und/oder mindestens ein Plastifizierungsmittel enthält.
14. Dentaler Rohling mit optional farbgebenden Verbindungen herstellbar nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1-11.
- 30 15. Verwendung einer wässrigen, aliphatischen Polyurethan-Dispersion, die frei von Isocyanatgruppen ist, zur Herstellung einer Masse aus einem keramischen und/oder metallischen Pulver zur Herstellung eines ggf. gesinterten dentalen Rohlings, der optional farbgebende Verbindungen enthält, insbesondere gemäß einer der Ausgestaltungen nach mindestens einem der Ansprüche 3-13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2018/056354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. A61C13/00  
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)  
A61C

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 practicable, 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.
A	WO 00/43328 A1 (SIEMENS AG [DE]; ERNY TOBIAS [DE]) 27 July 2000 (2000-07-27) the whole document	1-13,15
A	EP 0 588 171 A1 (HOECHST AG [DE]) 23 March 1994 (1994-03-23) cited in the application the whole document	1-13,15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent 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  15 May 2018	Date of mailing of the international search report  24/05/2018
--	--

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  Fouquet, Michèle
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/056354

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: **14**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**see supplement PCT/ISA/210**
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

#### Claim 14

The application does not meet the requirements of PCT Article 6, because claim 6 is not clear. This patent claim in respect of a product (dental blank) does not contain any technical features. In the claim, the attempt is made to define the product by a method of production. A product does not become novel if it is produced by another method. Since claim 14 does not contain any technical structural features, no search can be carried out.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-IV, 7.2) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/056354

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0043328	A1	27-07-2000	
		EP 1152999 A1	14-11-2001
		JP 2002535231 A	22-10-2002
		US 6521686 B1	18-02-2003
		WO 0043328 A1	27-07-2000
-----			
EP 0588171	A1	23-03-1994	
		EP 0588171 A1	23-03-1994
		JP H06172013 A	21-06-1994
		US 5498382 A	12-03-1996
-----			

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A61C13/00

ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A61C

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.
A	WO 00/43328 A1 (SIEMENS AG [DE]; ERNY TOBIAS [DE]) 27. Juli 2000 (2000-07-27) das ganze Dokument	1-13,15
A	EP 0 588 171 A1 (HOECHST AG [DE]) 23. März 1994 (1994-03-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13,15

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/05/2018

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

Fouquet, Michèle

**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr. 14  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

**Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 14

Die Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT, weil der Anspruch 6 nicht klar ist. Dieser Patentanspruch für ein Erzeugnis (dentaler Rohling) enthält keine technischen Merkmale. In dem Anspruch wird versucht, das Erzeugnis durch ein Verfahren zur Herstellung zu definieren. Ein Erzeugnis wird nicht neu wenn es mittels ein anderes Verfahren hergestellt wird. Da Anspruch 14 keine technischen, strukturellen Merkmale enthält, ist eine Recherche nicht möglich.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-IV, 7.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/056354

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0043328	A1 27-07-2000	EP 1152999 A1 JP 2002535231 A US 6521686 B1 WO 0043328 A1	14-11-2001 22-10-2002 18-02-2003 27-07-2000
-----			
EP 0588171	A1 23-03-1994	EP 0588171 A1 JP H06172013 A US 5498382 A	23-03-1994 21-06-1994 12-03-1996
-----			