

(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
11. April 2019 (11.04.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/068807 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/48 (2006.01) C04B 35/645 (2006.01)
C04B 35/486 (2006.01) A61L 27/00 (2006.01)
C04B 35/488 (2006.01) A61C 8/00 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01) A61C 13/083 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) A61K 6/02 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)

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).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/076994

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. Oktober 2018 (04.10.2018)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 217 602.4
04. Oktober 2017 (04.10.2017) DE

(71) Anmelder: CERAMTEC GMBH [DE/DE]; Ceram-
Tec-Platz 1-9, 73207 Plochingen (DE).

(72) Erfinder: GOTTWIK, Lukas; Bühlstr. 8, 73087 Bad Boll
(DE). ROGOWSKI, Dirk; Römerstr. 13, 73061 Ebersbach
(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,

(54) Title: PARTIALLY STABILISED ZIRCONIUM OXIDE MATERIAL WITH HIGH SINTERING ACTIVITY

(54) Bezeichnung: TEILSTABILISierter ZIRKONOXID-WERKSTOFF MIT HOHER SINTERAKTIVITÄT

(57) Abstract: The invention relates to an XA partially stabilised zirconium oxide material having the following composition: zirconium oxide, a stabilisation phase A which leads to a metastable state of the zirconium oxide and is selected from the list consisting of yttrium, erbium, cerium, magnesium, calcium or mixtures thereof and which is present in a proportion X in mol % in relation to the total amount of zirconium oxide. At least one further element, i.e. a doping element, which is an element of sub-group I, II and/or VI to VIII or a rare-earth element, is additionally added to the zirconium oxide. At least two doping elements are preferably added, with at least one doping element being an element of sub-group I, II and/or VI to VIII and a further doping element being a rare-earth element.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein XA-teilstabilisierter Zirkonoxid-Werkstoff mit folgender Zusammensetzung vorgeschlagen: Zirkonoxid, eine Stabilisierungsphase A, die zu einem metastabilen Zustand des Zirkonoxids führt und ausgewählt ist aus der Liste bestehend aus Yttrium, Erbium, Cer, Magnesium, Calcium oder Mischungen daraus und die in einem Anteil X in mol-% bezogen auf die Gesamtmenge an Zirkonoxid vorliegt. Dem Zirkonoxid wird zusätzlich mindestens ein weiteres Element, ein Dotierungselement, zugegeben, das ein Element der I., II. und/oder VI. bis VIII Nebengruppe oder ein Seltenerd-Element ist. Bevorzugt werden mindestens zwei Dotierungselemente zugegeben, wobei mindestens ein Dotierungselement ein Element der I., II. und/oder VI. bis VIII Nebengruppe ist und ein weiteres ein Seltenerd-Element ist.

WO 2019/068807 A1

- 1 -

Teilstabilisierter Zirkonoxid-Werkstoff mit hoher Sinteraktivität

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der teilstabilisierten Zirkonoxid-Werkstoffe für Dental- und Technische Keramiken.

5 Zirkonoxid-Werkstoffe für mechanische Anwendungen werden in der Regel mit 3 Mol% Yttriumoxid tetragonal teilstabilisiert (3Y-TZP), um eine optimale Kombination guter keramischer, mechanischer und optischer Eigenschaften zu erhalten. Für spezielle Anwendungen kann die Teilstabilisierung auch mit 4 Mol% (4Y-TZP) oder 5 Mol% Yttriumoxid (5Y-TZP) erfolgen. Dadurch wird die Transluzenz erheblich gesteigert, gleichzeitig nimmt aber die mechanische Festigkeit deutlich ab. Dieser Kompromiss wird
10 häufig bei speziellen Anwendungen z.B. im Dentalbereich eingegangen.

Im Zuge einer angestrebten Verkürzung der Fertigungszeit kleiner Zirkonoxid-Bauteile aus 3Y-TZP, 4Y-TZP oder 5Y-TZP, z.B. bei Zahnrestorationen, wird zunehmend das Schnellsintern angewendet. Dabei wird innerhalb von deutlich weniger als 30 Minuten ein vorgesintertes Bauteil mit mindestens 50% Dichte von kalt nach kalt auf annähernd
15 100% Dichte gesintert. Um diese Randbedingungen erfüllen zu können, ist eine ausreichend hohe Sinteraktivität des Materials notwendig.

Die Sinteraktivität der aktuell kommerziell verfügbaren Materialien erfüllt diese Anforderungen jedoch nicht ausreichend.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin, die Sinteraktivität von
20 teilstabilisiertem Zirkonoxid des Typs XA-TZP zu erhöhen.

Die Aufgabe wird gelöst durch den Werkstoff gemäß Anspruch 1. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausgestaltungen wider. Ausgestaltungen können frei miteinander kombiniert werden.

XA-TZP steht für ein teilstabilisiertes Zirkonoxid (TZP), mit einem bestimmten Anteil X in
25 mol% einer Stabilisierungsphase A. Das X gibt die Stabilisierungsanteile in mol% bezogen auf die Gesamtmenge an Zirkonoxid wieder. Bevorzugt werden 3 mol-%, 4 mol-%, 5 mol-% oder höhere Stabilisierungsanteile eingesetzt, besonders bevorzugt werden 3 mol-%, 4 mol-% oder 5 mol % eingesetzt. Entsprechend der Dichte und

- 2 -

Zusammensetzung der Zusatzstoff lassen sich die Anteile in Gew.-% bzw. Vol.-% umrechnen.

Die Stabilisierung erfolgt durch Zugabe von mindestens einer Stabilisierungsphase A. Die Stabilisierungselemente erzeugen im kristallinen Gefüge Leerstellen, die zu einem metastabilen Zustand der Zirkonoxid-Matrix führen. Bevorzugt wird die Stabilisierungsphase ausgewählt aus der Liste bestehend aus Yttrium, Erbium, Cer, Magnesium, Calcium oder Mischungen daraus. Besonders bevorzugt umfasst die Stabilisierungsphase mindestens Yttrium. Die Elemente werden bevorzugt in Form ihrer Oxide, Carbide und/oder Nitride eingesetzt, besonders bevorzugt werden die Oxide eingesetzt. Die Oxide dieser Elemente dienen der Stabilisierung des metastabilen Zustands.

Insbesondere bevorzugt umfasst die Stabilisierungsphase zumindest Yttriumoxid (Y_2O_3).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde untersucht, mittels welcher zusätzlichen Dotierungen mit Dotierelementen die Diffusionsgeschwindigkeit, Löslichkeit, Kornwachstum oder andere Parameter der Sinteraktivität erhöht bzw. verbessert werden können.

Es ist bekannt, dass auf Grund des Sintermechanismus von Yttriumoxid-teilstabilisiertem Zirkonoxid eine Erhöhung der freien Oberflächen die Sinteraktivität steigert. Allerdings lässt sich bei der Verwendung immer feinerer Primärkörnungen oder der immer weiteren Vergrößerung der freien Oberflächen durch Mahlung unterhalb einer bestimmten Grenze kein nennenswerter bzw. ausreichender Effekt erzielen, der zu einer verbesserten Sinteraktivität führt. Dies liegt z.B. an der durch Reibungsverluste im dispersen System überproportional steigenden notwendigen Mahlenergie für die Zerkleinerung und an der zunehmenden Reagglomeration der feiner werdenden Partikel.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass die Dotierung mit einem weiteren Metalloxid, bevorzugt mit mindestens zwei weiteren Metalloxiden, eine Verstärkung bzw. Vervielfachung der Sinteraktivität bewirkt. Der Effekt zeigt sich in einer früheren, das heißt bei niedrigeren Temperaturen beginnender, Verdichtung und damit einer schnelleren Zunahme der Dichte. In einem „Dichte gegen Temperatur“-Diagramm zeigt

- 3 -

sich dies graphisch in einer zu niedrigeren Temperaturen verschobenen und steileren Verdichtungskurve.

Eine verbesserte Sinteraktivität liegt vor, wenn die zur Verdichtung der Keramik notwendige Temperatur geringer ist als die Temperatur die zur Verdichtung (Sintern) der undotierten Keramik notwendig ist und/oder die Verdichtung schneller erfolgt.

Aus der Literatur ist die Verwendung von Oxiden der Übergangsmetalle als Dotierungselemente bekannt, um verschiedene keramische oder physikalische Eigenschaften zu beeinflussen. Einige dieser Übergangsmetalloxide verbessern auch die Sinteraktivität bzw. senken die zur Verdichtung notwendige Sinter Temperatur. Nachteilig sind in vielen Fällen jedoch die notwendige hohe Dotierungsmenge, die für verschiedene keramische und mechanische Werkstoffeigenschaften nachteilig ist, oder die optischen Effekte durch die Dotierungselemente, wie z.B. Färbungen oder Trübungen.

Zur Erhöhung der Sinteraktivität erfolgt erfindungsgemäß eine Dotierung des XA-teilstabilisierten Zirkonoxids mit einem, zwei, drei oder mehreren Dotierungselementen, bevorzugt zwei oder drei, besonders bevorzugt zwei, bevorzugt in Form der Oxide.

Mindestens eines dieser Dotierungselemente ist ein Nebengruppenelement, d.h. ein Elemente der I., II. und/oder VI. bis VIII Nebengruppe oder ein Seltenerd-Element (Lanthanoid). Bevorzugt wird ein Nebengruppenelement der I., II. und/oder VI. bis VIII Nebengruppe mit einem oder mehreren Seltenerd-Element der Seltenen Erden kombiniert. Besonders bevorzugt wird ein Element der I., II. und/oder VI. bis VIII Nebengruppe mit einem Seltenerd-Element kombiniert.

Bevorzugt wird das mindestens eine Nebengruppenelement ausgewählt aus der Liste bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni und Zn. Diese Elemente werden bevorzugt als Oxide zugesetzt, da diese im Prozess und im Werkstoff eine gute Kompatibilität mit der Zirkonoxid-Matrix besitzen. Im Falle einer Copräzipitation als Dotierungsprozess werden die Elemente als Salzlösung eingesetzt, z.B. als Nitrat oder Acetat.

Bevorzugt wird mindestens ein Seltenerd-Element ausgewählt aus der Liste bestehend aus La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu. Insbesondere bevorzugt ausgewählt aus der Liste bestehend aus Pr, Sm, Eu, Gd und Er, da diese

- 4 -

Elemente sinterfördernd wirken, d.h. die Sinteraktivität steigern. In einer weiteren Ausgestaltung wird das mindestens eine Seltenerd-Element bevorzugt ausgewählt aus der Liste bestehend aus Ce, Pr, Tb, Er, da diese Elemente färbend wirken, was insbesondere für die Herstellung naturnaher Dentalkeramiken interessant ist.

- 5 Die Dotierungselemente werden zusätzlich zu den Elementen der Stabilisierungsphase eingesetzt, sofern sie in dieser Funktion nicht schon zugegeben wurden, d.h. wird Cer bereits als Stabilisierungsphase zugegeben, wird es nicht als Dotierungselement eingesetzt. Gleiches gilt für Erbium.

- 10 Überraschenderweise können bei der erfindungsgemäßen Dotierung mit mindestens einem Dotierungselement zusätzlich zur Stabilisierungsphase A die erforderlichen Mengen an Dotierungselementen deutlich reduziert werden. Der Anteil der einzelnen Dotierelemente beträgt ≤ 1 Gew.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Gew.-% bezogen auf die Masse des Zirkonoxids. Dadurch können negative Einflüsse durch die Dotierung, wie z.B. eine bestimmte Farbgebung oder unerwünschte Veränderung der Werkstoffeigenschaften, 15 minimiert werden. mit Kombinationen von Oxiden geeigneter Elemente

Besonders bevorzugt ist eine Kombination von Gadolinium und Zink, bevorzugt als Oxide, wobei die Anteile bezogen auf die Masse an Zirkonoxid sich jeweils im Bereich von 0,01 – 1,0 Gew.-% bewegen, bevorzugt im Bereich 0,05 – 0,5 Gew.-%.

- 20 In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung wird ein Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid, dotiert mit mindestens einem Nebengruppenelement, bevorzugt Zink, und mindestens einem Seltenerd-Element, bevorzugt Gadolinium, zur Erhöhung der Sinteraktivität eingesetzt, dem weitere Elemente zur Einfärbung und/oder zur Modifikation der Werkstoffeigenschaften zugesetzt sind, wie z.B. Fe_2O_3 , Tb_3O_4 , Co_3O_4 oder MnO_2 .

- 25 Bevorzugt werden die Oxide, Nitride oder Carbide der Dotierungsmittel, besonders bevorzugt deren Oxide, eingesetzt.

Die Dotierung des Werkstoffs mit den erfindungsgemäßen Elementen erfolgt bevorzugt durch Copräzipitation der Komponenten oder durch gemeinsame Mischmahlung und

- 5 -

Sprühtrocknung zu einem Granulat. Das vorstabilisierte Granulat, das heißt ein Granulat, das neben dem Zirkonoxid bereits die Elemente der Stabilisierungsphase enthält, bzw. die Rohstoffkomponenten werden in Wasser dispergiert. Der Feststoffanteil beträgt bevorzugt 40-60 Gew.-%, besonders bevorzugt 50-55 Gew.-%.

- 5 Die Dotierungselemente werden bevorzugt in Form ihrer Oxide zugesetzt, die Dispersion in z.B. einer Rührwerkskugelmühle mit Zirkonoxidskugeln für mehrere Stunden, bevorzugt 5 h gemahlen. In einer Ausgestaltung wird die Suspension in flüssigem Stickstoff gefriergranuliert und dann gefriergetrocknet.

- 10 Aus den so hergestellten Granulaten werden in einer Ausgestaltung axial oder isostatisch Rohlinge oder fertige Bauteile gepresst. Die Teile werden bei angepasster Temperatur und Haltezeit gesintert. So hergestellte Teile können sowohl im technischen als auch im medizinischen beispielsweise im dentalen Bereich Verwendung finden. Bevorzugt werden die Teile als Zahnersatz eingesetzt.

- 15 Die Dotierelemente, die einzeln nur geringe positive Effekte haben, zeigen in der Kombination untereinander deutlich bessere Werte z.B. bzgl. der Sinteraktivität, wie oben beschrieben. So kann ohne Dotierungselemente bei 1200°C beispielsweise eine Sinterdichte von ca. 70% der theoretischen Dichte erreicht werden, bei Zusatz von nur Gadoliniumoxid eine Sinterdichte von ca. 76%, bei Zusatz von nur Zinkoxid eine Sinterdichte von ca. 74%, und bei einem kombinierten Zusatz von Gadoliniumoxid und
20 Zinkoxid eine Sinterdichte von ca. 89% der theoretischen Dichte.

Der erfindungsgemäße Zirkonoxid-Werkstoff kann auch eine Zweitphase aus einer weiteren Keramik enthalten oder mit einer weiteren Keramik kombiniert werden.

Der erfindungsgemäße Werkstoff bringt folgende Vorteile:

- 25
- Verringerte Sintertemperatur
 - Verringerung des Kornwachstums beim Sintern
 - Erhöhung der Festigkeit und Veränderung elektrischer Eigenschaften
 - Veränderung der Ionenleitfähigkeit

- 30 Daraus ergibt sich, dass Teile aus diesen Werkstoffen schon bei einer 50 – 100 K niedrigerer Temperatur als ohne Dotierung dicht gesintert werden und dadurch ein deutlich feineres Gefüge mit verbesserten mechanischen Werkstoffeigenschaften

- 6 -

erreicht wird. Durch die Kombination der Dotierelemente wird z.B. die Festigkeit des Werkstoffs erhöht. Außerdem werden durch die niedrigere Sintertemperatur die Sinterzeiten verkürzt und Kosten reduziert.

Die keramischen Werkstoffe finden in einer Ausgestaltung im Dental-Bereich Anwendung, da die Kombination eines nicht färbenden Nebengruppen-Elements mit einem nicht färbenden Seltenerd-Element zu rein-weißen teilstabilisierten Zirkonoxid-Keramiken führt.

Weiterhin sind Werkstoffsysteme mit temperaturempfindlichen Zusätzen z.B. mit sehr feinen Zusätzen mit Korngrößen im Bereich weniger Nanometer denkbar, da die Sintertemperatur verringert wird.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele beschrieben, ohne dass diese die Erfindung einschränken soll.

Für die Untersuchungen wurden mit 5 mol% Yttrium (5Y-TZP) vordotierte Granulate eingesetzt. Das Granulat wurde in Wasser dispergiert (ca. 55 Gew.-% Feststoff). Die Dotierungselemente wurden in Form ihrer Oxide zugesetzt. Die Dispersion wurde in einer Rührwerkskugelmühle mit Zirkonoxidkugeln 5 h gemahlen, in flüssigem Stickstoff gefriergranuliert und dann gefriergetrocknet.

Aus den so hergestellten Granulaten wurden axial bei 200 MPa Zylinder mit Durchmesser 16,5 mm und Höhe 7 mm gepresst. Die Prüfkörper wurden bei 1200°C und einer Haltezeit von 2 Stunden gesintert. Die Aufheizrate betrug bis 600°C 24K/h, bis 1200°C 75K/h. An den so gesinterten Prüfkörpern wurde die Dichte bestimmt.

Vergleichsbeispiel 1

5Y-TZP Pulver ohne Dotierung → Sinterdichte bei 1.200°C 4,26 g/cm³

Erfindungsgemäßes Beispiel 2

5Y-TZP Pulver dotiert mit 0,2 Gew.-% Gd₂O₃ → Sinterdichte bei 1.200°C 4,60 g/cm³

Erfindungsgemäßes Beispiel 3

5Y-TZP Pulver dotiert mit 0,3 Gew.-% Gd₂O₃ → Sinterdichte bei 1.200°C 4,64 g/cm³

Erfindungsgemäßes Beispiel 4

5Y-TZP Pulver dotiert mit 0,4 Gew.-% Gd₂O₃ → Sinterdichte bei 1.200°C 4,72 g/cm³

Erfindungsgemäßes Beispiel 5

- 7 -

5Y-TZP Pulver dotiert 0,05 Gew.-% ZnO → Sinterdichte bei 1.200°C 4,47 g/cm³

Erfindungsgemäßes Beispiel 6

5Y-TZP Pulver dotiert mit 0,2 Gew.-% Gd₂O₃ + 0,1 Gew.-% ZnO → Sinterdichte bei 1.200°C 5,35 g/cm³

5 Erfindungsgemäßes Beispiel 7

5Y-TZP Pulver dotiert mit 0,3 Gew.-% Gd₂O₃ + 0,1 Gew.-% ZnO → Sinterdichte bei 1.200°C 5,41 g/cm³

Das Beispiele ist ein Vergleichsbeispiele aus dem Stand der Technik, Beispiele 2 bis 7 sind erfindungsgemäßen Beispiele, wobei die Beispiele 6 und 7 besonders bevorzugte

10 Kombinationen zeigen.

- 8 -

Ansprüche

1. XA-Teilstabilisierter Zirkonoxid-Werkstoff mit folgender Zusammensetzung
Zirkonoxid,
5 eine Stabilisierungsphase A die zu einem metastabilen Zustand des Zirkonoxids
führt und ausgewählt ist aus der Liste bestehend aus Yttrium, Erbium, Cer,
Magnesium, Calcium oder Mischungen daraus und mit einem Anteil X in mol-%
bezogen auf die Gesamtmenge an Zirkonoxid vorliegt,
wobei dem Zirkonoxid zusätzlich mindestens ein weiteres Element , ein
10 Dotierungselement, zugegeben wird, wobei das mindestens eine
Dotierungselement ein Elemente der I., II. und/oder VI. bis VIII Nebengruppe oder
ein Seltenerd-Element ist.
2. Werkstoff gemäß Anspruch 1, wobei $X \geq 3$ mol-%, bevorzugt $X = 3$ mol-%, 4
mol-% oder 5 mol %.
- 15 3. Werkstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Elemente der
Stabilisierungsphase A als Oxide, Carbide und/oder Nitride vorliegen, bevorzugt
als Oxide.
4. Werkstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Anteil der
einzelnen Dotierungselemente ≤ 1 Gew.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Gew.-% bezogen
20 auf die Masse des Zirkonoxids beträgt.
5. Werkstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei mindestens zwei
Dotierungselemente zugegeben werden, wobei mindestens ein
Dotierungselement ein Elemente der I., II. und/oder VI. bis VIII Nebengruppe ist,
und mindestens ein weiteres Dotierungselement ein Seltenerd-Element ist.
- 25 6. Werkstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das mindestens
eine Nebengruppenelemente ausgewählt ist aus der Liste bestehend aus Cr, Mn,
Fe, Co, Cu, Ni und Zn.

- 9 -

7. Werkstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Seltenerd-Elemente ausgewählt aus der Liste bestehend aus La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu.
- 5 8. Werkstoff gemäß Anspruch 6, wobei das mindestens eine Seltenerd-Element ausgewählt ist aus der Liste bestehend aus Pr, Sm, Eu, Gd und Er.
9. Werkstoff gemäß Anspruch 7, wobei das mindestens eine Seltenerd-Element ausgewählt ist aus der Liste bestehend aus Ce, Pr, Er.
10. Werkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei als Dotierungselemente Gd_2O_3 und ZnO eingesetzt werden
- 10 11. Werkstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Dotierungselemente jeweils 0,01 – 1,0 Gew.-% bezogen auf die Menge an Zirkonoxid, bevorzugt 0,05 – 0,5 Gew.-%, Gd_2O_3 und ZnO eingesetzt werden.
12. Verwendung eines Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1-10 im technischen, dentalen oder medizinischen Bereich
- 15 13. Verwendung nach Anspruch 12 als Teil-, Vollzahnersatz.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/076994**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C04B 35/48(2006.01)i; **C04B 35/486**(2006.01)i; **C04B 35/488**(2006.01)i; **C04B 35/622**(2006.01)i; **C04B 35/626**(2006.01)i; **C04B 35/64**(2006.01)i; **C04B 35/645**(2006.01)i; **A61L 27/00**(2006.01)i; **A61C 8/00**(2006.01)i; **A61C 13/083**(2006.01)i; **A61K 6/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B; A61L; A61C; A61K

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, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102014202256 A1 (CERAMTEC GMBH [DE]) 14 August 2014 (2014-08-14) the whole document	1-13
X	WO 2005001155 A1 (FNE GMBH [DE]; HUETTL GRIT [DE]) 06 January 2005 (2005-01-06) the whole document	1-13
X	DE 19938143 A1 (ESPE DENTAL AG [DE]) 22 February 2001 (2001-02-22) the whole document	1-13
X	DE 102013216440 A1 (CERAMTEC GMBH [DE]) 20 February 2014 (2014-02-20) the whole document	1-13
X	EP 2939993 A1 (TOSOH CORP [JP]) 04 November 2015 (2015-11-04) the whole document	1-13
X	US 2008303181 A1 (HOLAND WOLFRAM [LI] ET AL) 11 December 2008 (2008-12-11) the whole document	1-13

☒ 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

19 November 2018

Date of mailing of the international search report

29 November 2018

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Fortunati, Taddiano

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/076994**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2500009 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 19 September 2012 (2012-09-19) the whole document	1-13
X	EP 3214057 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC [JP]) 06 September 2017 (2017-09-06) the whole document	1-13
X	WO 2013170705 A1 (SHENZHEN UPCERA CO LTD [CN]; LIAONING UPCERA CO LTD [CN]) 21 November 2013 (2013-11-21) the whole document	1-13
X	EP 2191809 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 02 June 2010 (2010-06-02) the whole document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/076994

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
DE	102014202256	A1	14 August 2014	BR	112015019352 A2	18 July 2017
				CA	2900426 A1	21 August 2014
				CN	104995155 A	21 October 2015
				DE	102014202256 A1	14 August 2014
				EP	2956427 A1	23 December 2015
				JP	2016513058 A	12 May 2016
				RU	2015138785 A	20 March 2017
				US	2015376067 A1	31 December 2015
				WO	2014124874 A1	21 August 2014
WO	2005001155	A1	06 January 2005	DE	10329338 A1	10 February 2005
				WO	2005001155 A1	06 January 2005
DE	19938143	A1	22 February 2001	AT	272381 T	15 August 2004
				AU	762841 B2	03 July 2003
				CA	2380636 A1	22 February 2001
				DE	19938143 A1	22 February 2001
				EP	1210054 A1	05 June 2002
				JP	2003506309 A	18 February 2003
				US	6713421 B1	30 March 2004
				WO	0112132 A1	22 February 2001
DE	102013216440	A1	20 February 2014	BR	112015003594 A2	04 July 2017
				CN	104736498 A	24 June 2015
				CN	108530064 A	14 September 2018
				DE	102013216440 A1	20 February 2014
				EP	2885259 A1	24 June 2015
				JP	6333254 B2	30 May 2018
				JP	2015533754 A	26 November 2015
				RU	2015109629 A	10 October 2016
				US	2015175485 A1	25 June 2015
EP	2939993	A1	04 November 2015	WO	2014029757 A1	27 February 2014
				CN	104884408 A	02 September 2015
				CN	108358627 A	03 August 2018
				EP	2939993 A1	04 November 2015
				KR	20150099708 A	01 September 2015
				US	2015315086 A1	05 November 2015
US	2008303181	A1	11 December 2008	WO	2014104236 A1	03 July 2014
				US	2008303181 A1	11 December 2008
EP	2500009	A1	19 September 2012	US	2012196737 A1	02 August 2012
				EP	2500009 A1	19 September 2012
				EP	2685958 A1	22 January 2014
				RU	2013142866 A	27 April 2015
				US	2013341812 A1	26 December 2013
EP	3214057	A1	06 September 2017	WO	2012125885 A1	20 September 2012
				CN	107148407 A	08 September 2017
				EP	3214057 A1	06 September 2017
				EP	3266439 A1	10 January 2018
				JP	WO2016068288 A1	05 October 2017
				KR	20170078694 A	07 July 2017
				US	2017247295 A1	31 August 2017
				US	2017334786 A1	23 November 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/076994

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)			Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)		
							WO	2016068288	A1	06 May 2016		
							WO	2013170705	A1	21 November 2013		
							CN	102674888	A	19 September 2012		
							CN	103113132	A	22 May 2013		
							EP	2850043	A1	25 March 2015		
							KR	20150008876	A	23 January 2015		
							US	2015122147	A1	07 May 2015		
							WO	2013170705	A1	21 November 2013		
							EP	2191809	A1	02 June 2010		
							BR	PI0916485	A2	16 February 2016		
							CN	102271647	A	07 December 2011		
							EP	2191809	A1	02 June 2010		
							EP	2352480	A1	10 August 2011		
							US	2011236860	A1	29 September 2011		
							WO	2010062541	A1	03 June 2010		

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C04B35/48 C04B35/64 A61K6/02	C04B35/486 C04B35/645
	C04B35/488 A61L27/00	C04B35/622 A61C8/00
	C04B35/626 A61C13/083	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C04B A61L A61C A61K		
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, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2014 202256 A1 (CERAMTEC GMBH [DE]) 14. August 2014 (2014-08-14) das ganze Dokument	1-13
X	WO 2005/001155 A1 (FNE GMBH [DE]; HUETTL GRIT [DE]) 6. Januar 2005 (2005-01-06) das ganze Dokument	1-13
X	DE 199 38 143 A1 (ESPE DENTAL AG [DE]) 22. Februar 2001 (2001-02-22) das ganze Dokument	1-13
X	DE 10 2013 216440 A1 (CERAMTEC GMBH [DE]) 20. Februar 2014 (2014-02-20) das ganze Dokument	1-13
	- / - -	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. November 2018		29/11/2018
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 Fortunati, Taddiano

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 939 993 A1 (TOSOH CORP [JP]) 4. November 2015 (2015-11-04) das ganze Dokument -----	1-13
X	US 2008/303181 A1 (HOLAND WOLFRAM [LI] ET AL) 11. Dezember 2008 (2008-12-11) das ganze Dokument -----	1-13
X	EP 2 500 009 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 19. September 2012 (2012-09-19) das ganze Dokument -----	1-13
X	EP 3 214 057 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC [JP]) 6. September 2017 (2017-09-06) das ganze Dokument -----	1-13
X	WO 2013/170705 A1 (SHENZHEN UPCERA CO LTD [CN]; LIAONING UPCERA CO LTD [CN]) 21. November 2013 (2013-11-21) das ganze Dokument -----	1-13
X	EP 2 191 809 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 2. Juni 2010 (2010-06-02) das ganze Dokument -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/076994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102014202256 A1	14-08-2014	BR 112015019352 A2 CA 2900426 A1 CN 104995155 A DE 102014202256 A1 EP 2956427 A1 JP 2016513058 A RU 2015138785 A US 2015376067 A1 WO 2014124874 A1	18-07-2017 21-08-2014 21-10-2015 14-08-2014 23-12-2015 12-05-2016 20-03-2017 31-12-2015 21-08-2014
WO 2005001155 A1	06-01-2005	DE 10329338 A1 WO 2005001155 A1	10-02-2005 06-01-2005
DE 19938143 A1	22-02-2001	AT 272381 T AU 762841 B2 CA 2380636 A1 DE 19938143 A1 EP 1210054 A1 JP 2003506309 A US 6713421 B1 WO 0112132 A1	15-08-2004 03-07-2003 22-02-2001 22-02-2001 05-06-2002 18-02-2003 30-03-2004 22-02-2001
DE 102013216440 A1	20-02-2014	BR 112015003594 A2 CN 104736498 A CN 108530064 A DE 102013216440 A1 EP 2885259 A1 JP 6333254 B2 JP 2015533754 A RU 2015109629 A US 2015175485 A1 WO 2014029757 A1	04-07-2017 24-06-2015 14-09-2018 20-02-2014 24-06-2015 30-05-2018 26-11-2015 10-10-2016 25-06-2015 27-02-2014
EP 2939993 A1	04-11-2015	CN 104884408 A CN 108358627 A EP 2939993 A1 KR 20150099708 A US 2015315086 A1 WO 2014104236 A1	02-09-2015 03-08-2018 04-11-2015 01-09-2015 05-11-2015 03-07-2014
US 2008303181 A1	11-12-2008	US 2008303181 A1 US 2012196737 A1	11-12-2008 02-08-2012
EP 2500009 A1	19-09-2012	EP 2500009 A1 EP 2685958 A1 RU 2013142866 A US 2013341812 A1 WO 2012125885 A1	19-09-2012 22-01-2014 27-04-2015 26-12-2013 20-09-2012
EP 3214057 A1	06-09-2017	CN 107148407 A EP 3214057 A1 EP 3266439 A1 JP WO2016068288 A1 KR 20170078694 A US 2017247295 A1 US 2017334786 A1 WO 2016068288 A1	08-09-2017 06-09-2017 10-01-2018 05-10-2017 07-07-2017 31-08-2017 23-11-2017 06-05-2016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/076994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2013170705	A1	21-11-2013	CN	102674888 A	19-09-2012
			CN	103113132 A	22-05-2013
			EP	2850043 A1	25-03-2015
			KR	20150008876 A	23-01-2015
			US	2015122147 A1	07-05-2015
			WO	2013170705 A1	21-11-2013

EP 2191809	A1	02-06-2010	BR	PI0916485 A2	16-02-2016
			CN	102271647 A	07-12-2011
			EP	2191809 A1	02-06-2010
			EP	2352480 A1	10-08-2011
			US	2011236860 A1	29-09-2011
			WO	2010062541 A1	03-06-2010
