

(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

19. Juni 2014 (19.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/090949 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C23C 8/12 (2006.01) C23C 8/80 (2006.01)  
A61C 8/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/076395
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Dezember 2013 (12.12.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2012 112 277.6  
14. Dezember 2012 (14.12.2012) DE
- (71) Anmelder: SIGMARC GMBH [CH/CH]; Alte  
Steinhauserstraße 1, CH-6330 Cham (CH).
- (72) Erfinder: SCHMOTZER, Hans; Ringstraße 27, CH-8903  
Birmensdorf (CH).
- (74) Anwalt: POPP, Eugen; P.O. Box 86 06 24, 81633  
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, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MEDICAL PRODUCTS COMPRISING A THERMALLY OXIDISED METAL SURFACE AND DESIGNED TO  
REMAIN TEMPORARILY OR PERMANENTLY IN THE HUMAN BODY

(54) Bezeichnung : MEDIZINPRODUKTE MIT THERMISCH OXIDIERTER METALLOBERFLÄCHE FÜR DEN  
TEMPORÄREN ODER PERMANENTEN VERBLEIB IM MENSCHLICHEN KÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a medical product comprising a part consisting of a biocompatible refractory metal or an alloy of said refractory metal, at least one section of the surface of said part having a thickened oxide coating which is formed by the oxidation of the refractory metal or the alloy and which contains at least one metal oxide with a rutile structure. The oxide coating allows durable, aesthetically pleasing surfaces, in particular white surfaces to be produced, thus making the medical products suitable for use beneath the skin or for penetrating the skin or gingiva, such medical products being required, for example, for implant-based dental restoration.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Medizinprodukt beschrieben, das ein Teil aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer Legierung des Refraktärmetalls umfasst, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche des Teils eine verdickte Oxidschicht aufweist, die durch Oxidation des Refraktärmetalls oder der Legierung gebildet ist und die mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Struktur enthält. Durch die Oxidschicht können haltbare und ästhetisch ansprechende, insbesondere weiße Oberflächen erzeugt werden, so dass sich die Medizinprodukte für eine Einsetzung unterhalb der Haut oder für eine Durchdringung der Haut oder der Gingiva eignen, die z.B. für den implantatbasierten Zahnersatz benötigt werden.

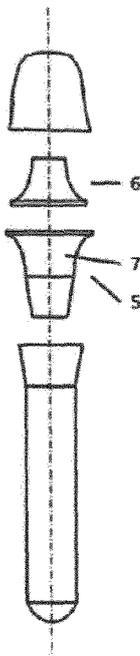


Fig. 3

WO 2014/090949 A1

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).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

---

Medizinprodukte mit thermisch oxidierte Metalloberfläche für den temporären oder permanenten Verbleib im menschlichen Körper

---

Die Erfindung betrifft Medizinprodukte, umfassend ein Teil aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer Legierung des Refraktärmetalls, die auf der Oberfläche zumindest teilweise eine verdickte Oxidschicht aufweist, für den temporären oder permanenten Verbleib im menschlichen Körper und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Zahnimplantate werden heutzutage häufig aus Titan hergestellt. Wegen der dunklen bzw. metallischen Farbe des Titans ist dies aber in ästhetischer Hinsicht oft unbefriedigend, insbesondere im gingivalen oder Halsbereich. Auch bei anderen Medizinprodukten für den temporären oder permanenten Verbleib im menschlichen Körper, die unter der Haut eingesetzt werden oder die Haut oder Gingiva durchdringen, oder sonstwie sichtbar sind kann dieses ästhetische Problem bestehen.

Um dem Problem zu begegnen, gibt es verschiedene Ansätze. Zahnimplantate aus Titan wurden z.B. mit einer weißen Beschichtung versehen oder in einem Hybridsystem zusammen mit einer Keramik gebildet. Diese Systeme weisen aber keine zufriedenstellende Haltbarkeit auf.

EP 1972298 A beschreibt ein Zirkonium-Dentalimplantat, das auf mindestens einem Teil der Oberfläche eine durch anodische Oxidation aufgebraachte,

zahnfarbene Oxidschicht aufweist. Diese Implantate sind auf den Einsatz von Zirkonium als Werkstoff beschränkt.

EP 1927325 A beschreibt ein Verfahren zur Oberflächenmodifikation eines Implantats mit einer annähernd zahnfarbenen Materialschicht, die mittels physikalischer oder chemischer Gasphasenabscheidung oder Plasma-Immersions-Ionenimplantation aufgebracht wird. Diese Verfahren sind aufwändig und kostspielig.

Die Aufgabe der Erfindung bestand in der Bereitstellung von Medizinprodukten, die eine ästhetische befriedigende Lösung bieten und gleichzeitig eine hohe Haltbarkeit aufweisen.

Die Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst, indem die Oberfläche eines biokompatiblen Refraktärmetalls oder einer Legierung davon durch thermische Oxidation des Refraktärmetalls oder der Legierung davon mit einer Oxidschicht versehen wird, die mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Kristallstruktur enthält. Durch eine geeignete Wahl der Prozessparameter und Prozessschritte haftet diese Oxidschicht fest auf dem darunterliegenden Metall, ist sehr beständig und kann zahnfarben sein und insbesondere eine weiße Farbe aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher ein Medizinprodukt, umfassend ein Teil aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer Legierung des Refraktärmetalls, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche des Teils eine verdickte Oxidschicht aufweist, die durch thermische Oxidation des Refraktärmetalls oder der Legierung des Refraktärmetalls gebildet ist und die mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Struktur enthält. Die Oxidschicht kann auch mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Struktur und mindestens ein Metalloxid von einer anderen Kristallstruktur enthalten.

Figur 1 zeigt eine Knochenplatte gemäß der Erfindung

Figuren 2 und 3 zeigen einen Zahnimplantat-Aufbau gemäß der Erfindung

Die Erfindung wird im Folgenden näher erläutert.

Das Medizinprodukt umfasst ein Teil aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer Legierung des Refraktärmetalls, das mit der nachstehend erläuterten verdickten Oxidschicht zumindest teilweise versehen ist. Das Medizinprodukt kann

aus einem Teil bestehen. Das Medizinprodukt kann auch aus zwei oder mehr Komponenten aufgebaut sein, wovon mindestens eine Komponente ein Teil aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer Legierung des Refraktärmetalls ist, das mit der verdickten Oxidschicht zumindest teilweise versehen ist. Andererseits kann das erfindungsgemäße Medizinprodukt auch als Komponente für ein mehrteiliges zusammengesetztes Medizinprodukt geeignet sein.

Das erfindungsgemäße Medizinprodukt eignet sich für den temporären oder permanenten Verbleib im menschlichen Körper, insbesondere für eine Einsetzung unterhalb der Haut oder für eine Durchdringung der Haut oder der Gingiva. Das Medizinprodukt ist vorzugsweise ein Implantat oder ein Teil davon oder ein mit einem Implantat verbindbares Medizinprodukt oder ein Teil davon. Die Erfindung eignet sich insbesondere für Medizinprodukte, die für den implantatbasierten Zahnersatz benötigt werden.

Beispiele für geeignete Medizinprodukte sind ein Zahnimplantat, ein Aufbauteil für ein Zahnimplantat (Abutment), ein Gerüst für eine Krone oder Brücke (Coping), eine Abdeckkappe für das Implantat bei der Einheilung oder ein Gingivaformer, ein Mittel zur Osteosynthese, wie z.B. Platten oder Schrauben, ein Drahtgeflecht, ein Verankerungsnagel für Prothesen der Gliedmaßen, ein Verankerungselement für Hörgeräte oder Teile dieser Medizinprodukte. Mit der Abdeckkappe kann das in den Knochen eingesetzte Implantat während der Einheilphase verschlossen und so vor Verunreinigung geschützt werden. In einer besonderen Ausführungsform für eine implantatbasierende Zahnversorgung kann das Aufbauteil (Abutment) auch zweiteilig ausgeführt sein, mit einem individuell auswählbaren, der Zahnfleischdicke entsprechenden Zwischenring, welcher an seiner dem Gewebe zugewandten Oberfläche eine verdickte Oxidschicht hat.

Das Teil des Medizinprodukts ist aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer biokompatiblen Legierung des Refraktärmetalls. Refraktärmetalle sind hochschmelzende Metalle aus der 4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Biokompatible Refraktärmetalle oder biokompatible Legierungen dieser Refraktärmetalle und deren Einsatz in Medizinprodukten sind dem Fachmann bekannt. Beispiele hierfür sind Titan, Zirkonium, Tantal und Legierungen dieser Metalle. Bevorzugt handelt es sich bei dem biokompatiblen Refraktärmetall oder der biokompatiblen Legierung davon um Titan, eine

Titanlegierung, Tantal oder eine Tantallegierung, wobei Titan und Titanlegierung besonders bevorzugt sind und Titan am meisten bevorzugt ist.

Titan und Tantal sind im Handel in verschiedenen Reinheitsstufen im Handel erhältlich, z.B. hochreines Titan bzw. Tantal oder cp-Titan bzw. cp-Tantal in unterschiedlichen Reinheitsgraden (cp = commercially pure). Diese Handelsprodukte können für die vorliegende Erfindung eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Titanlegierungen sind Ti6Al4V und Ti6Al7Nb.

Die Oberfläche des Teils aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer Legierung davon weist zumindest teilweise eine verdickte Oxidschicht von dem Refraktärmetall oder der Legierung davon auf. Es kann auch die gesamte Oberfläche des Teils mit der verdickten Oxidschicht versehen sein. In der Regel ist es aber ausreichend und bevorzugt, dass nur die Oberflächen des Teils zumindest teilweise oder vollständig mit der verdickten Oxidschicht versehen sind, die bei der beabsichtigten Einsetzung im oder am menschlichen Körper der Haut oder Gingiva oder Körperoberfläche zugewandt sind oder die Haut oder Gingiva nach außen durchdringen.

Die Oxidschicht wird durch thermische Oxidation des Refraktärmetalls oder der Legierung des Refraktärmetalls gebildet, wie nachstehend ausführlich erläutert. Es ist bekannt, dass Refraktärmetalle oder deren Legierungen wie Titan oder Tantal in der Regel mit einer dünnen Oxidschicht, z.B. mit einer Dicke von 20 bis 40 nm, überzogen sind, die sich aufgrund der Reaktivität dieser Metalle bereits bei Raumtemperatur bilden kann. Durch die thermische Oxidation gemäß der Erfindung wird demgegenüber eine verdickte Oxidschicht auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Teils gebildet. Wenn im folgenden auf Oxidschicht Bezug genommen wird, ist damit die durch thermisch Oxidation gebildete verdickte Oxidschicht gemeint, sofern nicht anders angegeben.

Durch die thermische Oxidation des Refraktärmetalls oder der Legierung des Refraktärmetalls wird eine Oxidschicht gebildet, die mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Struktur enthält. Die Oxidschicht kann gegebenenfalls eine Kombination von mindestens zwei Kristallstrukturen enthalten, wo denen eine die Rutil-Struktur ist. Die Kombination von zwei oder mehr Kristallstrukturen in der Oxidschicht kann leicht durch Röntgenstrahlbeugung (XRD) nachgewiesen werden.

Die Rutil-Struktur ist eine häufig auftretende Kristallstruktur für Verbindungen vom Typ  $AB_2$ , Verbindungen die in der Rutil-Struktur kristallisieren sind z.B.  $TiO_2$  und  $TaO_2$ . Es ist bekannt, dass dieselbe Verbindung je nach Bildungsbedingungen auch in unterschiedlichen Kristallstrukturen vorkommen kann.  $TiO_2$  kann z.B. nicht nur in der Rutil-Struktur, sondern auch in anderen Kristallstrukturen kristallisieren (Anatas, Brookit). Das heißt, sofern die Oxidschicht mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Struktur und mindestens ein Metalloxid von einer anderen Kristallstruktur enthält, kann die Oxidschicht gegebenenfalls nur eine Oxidverbindung enthalten, die aber in zwei verschiedenen Kristallsystemen vorliegt.

Sofern die Oxidschicht mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Struktur und mindestens ein Metalloxid von einer anderen Kristallstruktur enthält, enthält die Oxidschicht aber in der Regel eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen Metalloxiden, die eine unterschiedliche Kristallstruktur aufweisen. Titanoxide, die bei der thermischen Oxidation von Titan oder einer Titanlegierung gebildet werden können, sind z.B.  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$  und  $TiO_2$ . Die Tantaloxide, die bei der thermischen Oxidation von Tantal oder einer Tantallegierung gebildet werden können, sind z.B.  $TaO$ ,  $TaO_2$  und  $Ta_2O_5$ .

Die Oxidschicht, die auf einem Teil aus Titan oder einer Titanlegierung gebildet ist, kann z.B.  $TiO_2$  mit Rutilstruktur enthalten. Die Oxidschicht, die auf einem Teil aus Titan oder einer Titanlegierung gebildet ist, kann gegebenenfalls z.B.  $TiO_2$  und mindestens ein anderes Titanoxid ausgewählt aus  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  und  $Ti_3O_5$  enthalten, wobei das  $TiO_2$  Rutilstruktur aufweist und das andere Titanoxid eine von der Rutilstruktur verschiedene Kristallstruktur aufweist.

Die Oberfläche der Oxidschicht ist bevorzugt zahnfarben, z.B. weiß, grau, beige oder gelblich, und besonders bevorzugt weiß.

Die Farbe der Oxidschicht kann auch überraschend hell sein, was in ästhetischer Hinsicht von Vorteil ist. Die Farbe einer Oberfläche kann durch Farbwerte in einem Farbraumsystem charakterisiert werden. Dem Fachmann ist bekannt, dass verschiedene standardisierte Farbraumsysteme entwickelt wurden, die durch Koordinaten bzw. Farbwerte definiert werden. Beispielsweise wird im geräteunabhängigen  $L^*a^*b^*$ -Farbraum gemäss EN ISO 11664-4 (CIELAB) der Farbraum durch die Koordinaten  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  definiert, wobei  $L^*$  für die Helligkeit,

$a^*$  für den Grün- und Rotanteil und  $b^*$  für den Blau- oder Gelbanteil einer Farbe steht. Der RGB-Farbraum ist ein additiver Farbraum, der die Farbe durch additives Mischen der Grundfarben Rot (R), Grün (G) und Blau (B) wiedergibt. eciRGB v2 ist ein standardisierter RGB Farbraum der European Color Initiative. Im HSL-Farbraum wird die Farbe durch den Farbton ( $H = \text{hue}$ ), die Farbsättigung ( $S = \text{saturation}$ ) und die relative Helligkeit ( $L = \text{lightness}$ ) definiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfüllen die Farbwerte der Oberfläche der Oxidschicht mindestens eine der folgenden Bedingungen:

- a) im  $L^*a^*b^*$ -Farbraum gemäß EN ISO 11664-4:  $L^*$  ist im Bereich von 39 bis 74, bevorzugt von 50 bis 71,
- b) im RGB-Farbraum gemäß eciRGB v2 :  $R > 70\%$ ,  $G > 70\%$  und  $B > 70\%$ , bevorzugt  $R > 78\%$ ,  $G > 78\%$  und  $B > 78\%$  und bevorzugter  $R > 84\%$ ,  $G > 84\%$  und  $B > 84\%$ .

Für die Farbwerte der Oberfläche der Oxidschicht im RGB-Farbraum gemäß eciRGB v2 ist es insbesondere bevorzugt, dass die Werte R, G und B sich jeweils untereinander um nicht mehr als  $\pm 15\%$  und bevorzugt nicht mehr als  $\pm 10\%$  unterscheiden, insbesondere bezüglich der vorstehend angegebenen Werte für R, G und B. Auf diese Weise bewegt man sich im Wesentlichen auf der Achse weiß-schwarz.

Für die Bestimmung von  $L^*$  ist die Verwendung eines geeigneten, kalibrierten Messgerätes bedeutsam, da in Abhängigkeit des verwendeten Gerätetyps Unterschiede möglich sind. Die Farbwerte  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  werden mittels eines derartigen Geräts bestimmt (color-guide, BYK-Gardner, Lausitzer Strasse 8, 82538 Geretsried, Deutschland).

Es ist bevorzugt, dass der  $L^*$  (Luminanz)-Wert der Oberfläche der Oxidschicht im  $L^*a^*b^*$ -Farbraum gemäß EN ISO 11664-4 (CIELAB) im Bereich von 39 bis 74, bevorzugt von 50 bis 71, liegt.

Die Schichtdicke der Oxidschicht liegt bevorzugt im Bereich von  $2 \mu\text{m}$  bis  $50 \mu\text{m}$ , bevorzugter im Bereich von  $4 \mu\text{m}$  bis  $25 \mu\text{m}$  und besonders bevorzugt im Bereich von  $5 \mu\text{m}$  bis  $15 \mu\text{m}$ .

Die Oxidschicht wird durch thermische Oxidation des biokompatiblen Refraktärmetalls oder der biokompatiblen Legierung des Refraktärmetalls gebildet. Das bevorzugte Verfahren umfasst dabei insbesondere das Oxidieren mindestens eines Teils der Oberfläche des Teils aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer Legierung des Refraktärmetalls in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei einer Oberflächentemperatur im Bereich von 600°C bis 900°C über einen Zeitraum von weniger als 24 Stunden, wobei die Kerntemperatur des Teils während der Oxidationsbehandlung gleich der oder kleiner als die Oberflächentemperatur ist, um die Oxidschicht zu bilden.

Die thermische Oxidation kann z.B. in einer an sich bekannten Weise in einer Prozesskammer erfolgen. Oberflächen oder Teile von Oberflächen des Teils, die nicht mit einer Oxidschicht versehen werden sollen, sind vor dem Angriff durch die Sauerstoff enthaltende Atmosphäre zu schützen. Dies kann z.B. in üblicher Weise durch Kühlung und/oder in geeigneter angebrachte Trennelemente, Schutzschichten oder Schutzschablonen erfolgen, die nach der Behandlung wieder entfernt werden.

Die Sauerstoff enthaltende Atmosphäre kann z.B. durch Luft, Sauerstoff oder Sauerstoff mit kontrollierter Beimischung von Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgasen, gebildet werden. Man kann auch z.B. durch Beimischung von Sauerstoff Luft mit einem angereicherten Sauerstoffgehalt oder durch Beimischung von Inertgas Luft mit einem abgereicherten Sauerstoffgehalt einsetzen. Die thermische Behandlung kann bei Atmosphärendruck oder partiellem Vakuum durchgeführt werden.

Die thermische Behandlung kann in der Luftatmosphäre durchgeführt werden. Die Sauerstoff enthaltende Atmosphäre kann z.B. einen Taupunkt größer 2°C aufweisen. Die relative Feuchtigkeit der Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei 23°C kann z.B. mindestens 20%, bevorzugt mindestens 30%, betragen.

Als Energiequelle zur Erwärmung des Bauteiles eignen sich z.B. Wärmeöfen, Laser oder Wirbelstrom. Die Erwärmung durch Laser oder Wirbelstrom hat besondere Vorteile. Im Falle von Laser wird die Energie nur dort lokal eingebracht, wo die Oxidschicht verdickt werden soll. Die Erwärmung durch Wirbelstrom heizt das Bauteil nur an der Oberfläche auf, so dass bei geeigneter Prozessführung die

Kerntemperatur im Inneren des Bauteils tiefer als die Oberflächentemperatur bleibt.

Die Oberflächentemperatur bezieht sich auf die Temperatur der zu oxidierenden Oberfläche des Teils. Die Kerntemperatur bezieht sich auf die Temperatur im Inneren des Teils. Wenn z.B. die Entfernung von der zu oxidierenden Oberfläche zur gegenüberliegenden Oberfläche  $x$  mm ist, ist das Innere des Teils  $x/2$  mm unterhalb der zu oxidierenden Oberfläche.

Da z.B. die mechanischen Eigenschaften des Refraktärmetalls oder der Legierung beeinträchtigt werden können, wenn sie zu hohen Temperaturen ausgesetzt sind, ist es bevorzugt, dass die thermische Oxidationsbehandlung so gestaltet wird, dass das Teil abgesehen von der zu oxidierenden Oberfläche möglichst wenig erwärmt wird. Dies kann bevorzugt dadurch erreicht werden, dass die zu oxidierende Oberfläche lokal erwärmt wird, z.B. mittels Laser oder Wirbelstrom wie vorstehend beschrieben, und/oder durch Kühlung des Teils während der thermischen Oxidationsbehandlung, z.B. indem eine der zu oxidierenden Oberfläche gegenüberliegende Oberfläche des Teils gekühlt wird.

Die thermische Oxidation der Oberfläche des Teils wird bei einer Oberflächentemperatur im Bereich von 600°C bis 900°C, bevorzugt 700°C bis 880°C, bevorzugter von 750°C bis 870°C durchgeführt.

Die Kerntemperatur des Teils ist während der Oxidationsbehandlung gleich oder kleiner als die Oberflächentemperatur. Bevorzugt ist die Kerntemperatur des Teils während der Oxidationsbehandlung kleiner als 600°C, bevorzugter kleiner als 500°C und besonders bevorzugt kleiner als 400°C. Nach Bedarf kann die Temperatur des Teils durch kontrollierte Kühlung auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden.

Die thermische Oxidationsbehandlung erfolgt bevorzugt über einen Zeitraum von weniger als 6 Stunden, insbesondere nicht mehr als 2 Stunden oder nicht mehr als 80 min, bevorzugter nicht mehr als 60 Minuten und besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Minuten, wobei es bevorzugt ist, dass die thermische Oxidationsbehandlung über einen Zeitraum von mindestens 5 Minuten, bevorzugter mindestens 10 Minuten erfolgt.

Das Teil wird nach der thermischen Oxidationsbehandlung vorzugsweise einer kontrollierten Abkühlung unterzogen, wobei das Teil innerhalb eines Zeitraums von weniger als 24 Stunden, bevorzugt weniger als 18 Stunden, bevorzugter weniger als 6 Stunden und besonders bevorzugt weniger als 3 Stunden auf Umgebungstemperatur abgekühlt wird. Als Umgebungstemperatur wird hier die Raumtemperatur verstanden, z.B. 23°C.

Neben dem Zeitraum für die Oxidationsbehandlung kann auch die Abkühlrate zur Vermeidung von Spannungen kontrolliert werden. Das Teil wird vorzugsweise mit einer kontrollierten Abkühlrate abgekühlt, wobei die Abkühlrate z.B. zwischen 3 und 40°C/min und bevorzugt zwischen 5 und 20°C/min liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Teil direkt nach der thermischen Oxidationsbehandlung oder als Teil der kontrollierten Abkühlung einer Nachbehandlung bei einer Haltetemperatur unterhalb der vorstehend beschriebenen Prozesstemperatur und oberhalb der Umgebungstemperatur über einen Zeitraum von 0,5 bis 4 Stunden, bevorzugt 1 bis 3 Stunden, unterworfen. Die Haltetemperatur liegt z.B. im Bereich von 650°C bis 800°C und bevorzugt von 680°C bis 770°C.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Oxidschicht auf dem Refraktärmetall oder der Legierung gebildet. Sofern auf der Oberfläche der Oxidschicht nicht festsitzendes Oxidmaterial vorhanden ist, kann dieses entfernt werden, z.B. durch Bürsten, Schütteln, vorsichtiges Abschleifen oder Abstrahlen. Das Strahlmaterial kann aus einem biokompatiblen Material wie z.B. Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Kalziumsulfat, Kalziumcarbonat, Kalziumphosphat, Kochsalz, Zucker oder einem anderen in Wasser oder einer milden Säure löslichen Strahlgut bestehen. Kristallines Hydroxylapatit stellt ein besonders bevorzugtes Strahlmaterial dar. Es wird eine fest auf dem Metall haftende und beständige Oxidschicht erhalten.

Besonders geeignete Medizinprodukte, die mit der Oxidschicht versehen sind, sind Zahnimplantate, Aufbauteile für Zahnimplantate (Abutment), Gerüste für Kronen und Brücken (Coping), Abdeckkappen, Gingivaformer und Mittel zur Osteosynthese, wie z.B. Platten oder Schrauben, wobei solche aus Titan besonders bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist ein Zahnimplantat, insbesondere ein Zahnimplantat aus Titan, wobei die Oxidschicht sich auf der

gesamten Oberfläche des Implantats oder bevorzugt nur auf der Oberfläche des Kragens des Implantats befindet.

In Figur 1 ist eine Knochenplatte dargestellt, die z.B. für die Osteosynthese geeignet ist. Die obere Seite 8 der Knochenplatte, die bei Einsatz im menschlichen Körper zur Hautseite gerichtet sein soll, ist mit der Oxidschicht versehen. Die untere Seite 9, die bei Einsatz im menschlichen Körper zur Knochenseite gerichtet sein soll, braucht nicht mit einer Oxidschicht versehen zu werden.

In Figur 2 ist ein Zahnimplantat mit Aufbau dargestellt mit dem eigentlichen Implantat 1, das im oberen Teil einen Kragen 2 aufweist, einem Aufbauteil 3 (Abutment) zur Verbindung des Implantats mit dem Zahnersatz und einem Gerüst für die Zahnkrone (Coping) 4. Es können alle äußeren Oberflächen von Implantat 1 einschließlich Kragen 2, Aufbauteil 3 und Gerüst 4 mit der Oxidschicht versehen sein. Beim Implantat 1 kann es ausreichend sein, nur die Oberfläche des Kragens 2 mit der Oxidschicht zu versehen.

Figur 3 zeigt eine weitere Variante für ein Zahnimplantat. Aufbauteil 3 ist dabei zweiteilig mit einem Zwischenring 5 und Sitzteil 6 ausgeführt. Die dem Zahnfleisch zugewandten Oberfläche 7 des Zwischenrings 5 ist dabei mit der Oxidschicht versehen.

## **Beispiele**

### Vergleichsbeispiele

Reintitanscheiben (Durchmesser 12mm; Dicke 5mm) wurden unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen unterzogen: (1) gedreht, (2) poliert, (3) rosa anodisiert, (4) Titan-Niob-Nitrid PVD beschichtet (gold).

Die Oberflächenfarbe der Testoberflächen (1) – (4) wurde anschliessend einer quantitativen Farbmessung unterzogen. Verwendung fand ein Messgerät, welches die Farbe der Oberfläche im CIELAB-Farbraum bestimmt (color-guide, BYK-Gardner, Lausitzer Strasse 8, 82538 Geretsried, Deutschland). Der CIELAB-Farbraum beschreibt die Farbe durch 3 Kennwerte  $L^*A^*b^*$ , wobei die  $L^*$ -Achse die Helligkeit (Luminanz) der Farbe mit Werten von 0 bis 100 beschreibt. Grün und Rot liegen auf der  $a^*$ -Achse gegenüber. Die Skala reicht von -150 bis +100.

Die b\*-Achse entspricht den Gegenfarben Blau und Gelb; die Skala reicht von -100 bis +150. Als Farbart wurde D65/10 gemäss ISO 11475 verwendet. Vor Beginn der Messung wurde das Gerät nach Herstellvorschrift mit den zugehörigen Kalibrier-Farbmustern kalibriert.

Jeweils 5 Plättchen pro Oberflächenbehandlung wurden gemessen und der Mittelwert bestimmt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

		L* Luminanz	a* (green - red)	b* (blue - yellow)
(1)	Ti gedreht	23,49	1,23	-1,82
(2)	Ti poliert	3,14	2,02	-3,09
(3)	Ti pink	18,39	17,15	4,70
(4)	Ti TiN	10,59	3,08	11,31

#### Beispiel 1

Reintitanscheiben (Durchmesser 12mm; Dicke 5mm) wurden in einem Atmosphärenofen auf 830°C, 850°C oder 870°C aufgeheizt bei dieser Temperatur unterschiedlich lange gelagert. Die Haltezeiten betragen 0, 10, 20, 40 oder 80 Minuten. Anschliessend wurden die Proben dem Ofen entnommen und auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

Die Oberflächenfarbe der Testoberflächen wurde anschliessend einer quantitativen Farbmessung unterzogen. Verwendung fand ein Messgerät, welches die Farbe der Oberfläche im CIELAB-Farbraum bestimmt (color-guide, BYK-Gardner, Lausitzer Strasse 8, 82538 Geretsried, Deutschland). Der CIELAB-Farbraum beschreibt die Farbe durch 3 Kennwerte L\*A\*b\*, wobei die L\*-Achse die Helligkeit (Luminanz) der Farbe mit Werten von 0 bis 100 beschreibt. Grün und Rot liegen auf der a\*-Achse gegenüber. Die Skala reicht von -150 bis +100. Die b\*-Achse entspricht den Gegenfarben Blau und Gelb; die Skala reicht von -100 bis +150. Als Farbart wurde D65/10 gemäss ISO 11475 verwendet. Vor Beginn der Messung wurde das Gerät nach Herstellvorschrift mit den zugehörigen Kalibrier-Farbmustern kalibriert.

Jeweils 3 Plättchen pro Oberflächenbehandlung wurden gemessen. Die nachfolgende Tabelle zeigt die mittleren Luminanzwerte  $L^*$  der Proben. Bei den  $a^*$  und  $b^*$  Werten ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede:

	830°C	850°C	870°C
0 min	33,77	26,38	34,15
10 min	46,22	39,09	55,36
20 min	53,42	57,18	60,38
40 min	58,69	61,86	70,92
80 min	64,59	69,95	69,01

Aus den Werten des  $L^*a^*b^*$ -Farbraums wurden die Werte im RGB-Farbraum in Prozent mittels Adobe Photoshop CS2, Version 9.0, bestimmt, die nachfolgend angegeben sind.

830°C	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0 min	33,77	0,91	-2,71
10 min	46,22	0,73	-2,96
20 min	53,42	-0,17	-3,64
40 min	58,69	-0,58	-1,30
80 min	64,59	-2,37	3,80

R	G	B
80	79	85
109	108	114
117	129	131
141	142	144
156	158	150

850°C	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0 min	26,38	2,33	1,17
10 min	39,09	1,43	-0,86
20 min	57,18	0,02	-2,28
40 min	61,86	-1,18	0,80
80 min	69,95	-1,34	3,59

65	60	60
93	91	93
136	137	140
148	150	148
171	171	164

870°C	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0 min	34,15	1,27	-3,35
10 min	55,36	-1,01	-1,79
20 min	60,38	-1,11	-0,17
40 min	70,92	-2,28	4,01
80 min	69,01	-1,10	8,91

79	80	86
129	132	135
143	145	144
172	175	166
172	168	152

## Beispiel 2

Scheiben aus cp-Titan (grade 2,  $\varnothing$ 12mm; Dicke 5mm) wurden in einem Ofen in einer Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre (20% O<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) mit einer Heizrate von 5 K/min von Raumtemperatur auf 830°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für Zeiten von 20 Minuten gehalten. Danach verblieben die Proben im Ofen, wurden durch Abschaltung des Ofens langsam abgekühlt. Ein Teil der Proben wurden nach Erreichen von 700°C für einen Zeitraum von 180 Minuten bei diesen Temperaturen gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 K/min bis auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die restlichen Proben wurden ohne Haltezeit mit derselben Abkühlrate auf Raumtemperatur abgekühlt

Die hergestellten Testoberflächen wurden anschließend einer Haftfestigkeitsmessung in Anlehnung an die VDI 3198 Kapitel 5.4 unterzogen. Dazu wurde ein Härteprüfgerät verwendet und Kegeleindrücke nach dem Rockwell-Verfahren (HRC) in die Oberfläche eingebracht. Die dabei aufgebrachte Last wurde der geringen Härte des cp-Titan-Substrats angepasst und betrug 15 N. Im Anschluss wurden die erzeugten Oberflächeneindrücke mit Hilfe eines Lichtmikroskops (100fache Vergrößerung) im Randbereich auf Ausbrüche, Risse und Delaminationen untersucht und so die Haftfestigkeiten der hergestellten Titanoxidschichten zum Titansubstrat ermittelt.

Die Auswertung erfolgte ebenfalls nach VDI 3198 Kapitel 5.4. Die Haftfestigkeit betrug ohne Nachbehandlung HF5 und verbesserte sich auf HF4 durch die Nachbehandlung bei einer Haltetemperatur von 700°C.

## Ansprüche

1. Medizinprodukt, umfassend ein Teil aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder einer Legierung des Refraktärmetalls, wobei mindestens ein Teil der Oberfläche des Teils eine verdickte Oxidschicht aufweist, die durch thermische Oxidation des Refraktärmetalls oder der Legierung gebildet ist und die mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Struktur enthält.
2. Medizinprodukt nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
die Oberfläche der Oxidschicht zahnfarben, bevorzugt weiß ist.
3. Medizinprodukt nach Anspruch 1 oder 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
der L\* (Luminanz)-Wert der Oberfläche der Oxidschicht im L\*a\*b\*-Farbraum gemäß EN ISO 11664-4 (CIELAB) im Bereich von 39 bis 74, bevorzugt von 50 bis 71, liegt.
4. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
die Oxidschicht mindestens ein Metalloxid mit Rutil-Struktur und mindestens ein Metalloxid von einer anderen Kristallstruktur enthält.
5. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
die Farbwerte der Oberfläche der Oxidschicht die folgende Bedingung erfüllen:  
a) im RGB-Farbraum gemäß eciRGB v2:  $R > 70\%$ ,  $G > 70\%$  und  $B > 70\%$ .
6. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
für die Farbwerte der Oberfläche der Oxidschicht im RGB-Farbraum gemäß eciRGB v2 sich die Werte R, G und B jeweils untereinander um nicht mehr als +/- 15%, bevorzugt nicht mehr als +/- 10%, unterscheiden.
7. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das biokompatible Refraktärmetall oder die Legierung des Refraktärmetalls ausgewählt ist aus Titan, einer Titanlegierung, Tantal und einer Tantallegierung.

8. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Medizinprodukt aus dem Teil besteht.
9. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Medizinprodukt für eine Einsetzung unterhalb der Haut oder für eine Durchdringung der Haut oder der Gingiva geeignet ist, wobei das Medizinprodukt vorzugsweise ein Implantat oder ein Teil davon oder ein mit einem Implantat verbindbares Medizinprodukt oder ein Teil davon ist.
10. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Medizinprodukt ein Zahnimplantat, ein Aufbauteil für ein Zahnimplantat, ein Kronen- oder Brückengerüst für einen Zahnstumpf oder ein Zahnimplantat, eine Abdeckkappe für ein Zahnimplantat, ein Gingivaformer für ein Zahnimplantat, ein Zwischenring für ein Zahnimplantat, ein Mittel zur Osteosynthese, ein Drahtgeflecht, ein Verankerungsnagel für Prothesen der Gliedmaßen, ein Verankerungselement für Hörgeräte oder ein Teil davon ist.
11. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Medizinprodukt ein Zahnimplantat ist, wobei die Oxidschicht sich auf dem Kragen des Implantats und bevorzugt nur auf dem Kragen des Implantats befindet.
12. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Oxidschicht eine Schichtdicke im Bereich von 2  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 4  $\mu\text{m}$  bis 25  $\mu\text{m}$  und bevorzugter von 5  $\mu\text{m}$  bis 15  $\mu\text{m}$  aufweist.

13. Medizinprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
die Oxidschicht erhältlich ist durch thermische Oxidation mindestens eines  
Teils der Oberfläche des Teils aus dem biokompatiblen Refraktärmetall  
oder der Legierung davon, bei der die Oberfläche in einer Sauerstoff  
enthaltenden Atmosphäre bei einer Oberflächentemperatur im Bereich von  
600°C bis 900°C über einen Zeitraum von weniger als 24 Stunden  
behandelt wird, wobei die Kerntemperatur des Teils während der  
Oxidationsbehandlung gleich der oder kleiner als die  
Oberflächentemperatur ist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Medizinproduktes nach einem der  
Ansprüche 1 bis 13, umfassend das Oxidieren mindestens eines Teils der  
Oberfläche eines Teils aus einem biokompatiblen Refraktärmetall oder  
einer Legierung des Refraktärmetalls in einer Sauerstoff enthaltenden  
Atmosphäre bei einer Oberflächentemperatur im Bereich von 600°C bis  
900°C über einen Zeitraum von weniger als 24 Stunden, wobei die  
Kerntemperatur des Teils während der Oxidationsbehandlung gleich der  
oder kleiner als die Prozesstemperatur ist, um die Oxidschicht zu bilden.
15. Verfahren nach Anspruch 14,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
die Oberflächentemperatur des Teiles im Bereich von 700°C bis 880°C,  
bevorzugt 750°C bis 870°C liegt.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
die Kerntemperatur des Teils während der Oxidationsbehandlung kleiner  
als 600°C, bevorzugt kleiner als 500°C und bevorzugter kleiner als 400°C  
ist.
17. Verfahren nach irgendeinem der der Ansprüche 14 bis 16,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
das Teil während der Oxidationsbehandlung gekühlt wird, so dass die  
Kerntemperatur tiefer als die Oberflächentemperatur ist.

18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die zu oxidierende Oberfläche des Teils mittels Laser oder Wirbelstrom erwärmt wird.
19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die thermische Oxidationsbehandlung über einen Zeitraum von weniger als 6 Stunden oder nicht mehr als 2 Stunden oder nicht mehr als 80 min, bevorzugt nicht mehr als 60 Minuten und bevorzugter nicht mehr als 30 Minuten durchgeführt wird, wobei der Zeitraum bevorzugt mindestens 5 min, bevorzugter mindestens 10 min, beträgt.
20. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
nach der thermischen Oxidationsbehandlung das Teil über einen Zeitraum von weniger als 24 Stunden, bevorzugt weniger als 18 Stunden, bevorzugter weniger als 6 Stunden und besonders bevorzugt weniger als 3 Stunden auf Umgebungstemperatur abgekühlt wird.
21. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 20,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
nach der thermischen Oxidationsbehandlung die Abkühlrate des Teiles zwischen 3 und 40 °C/min und bevorzugt zwischen 5 und 20°C/min beträgt.
22. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 21,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das Teil direkt nach der thermischen Oxidationsbehandlung, als Teil einer kontrollierten Abkühlung oder nach der Abkühlung auf  
Umgebungstemperatur einer Nachbehandlung bei einer Haltetemperatur unterhalb der Prozesstemperatur und oberhalb der Umgebungstemperatur über einen Zeitraum von 0,5 bis 4 Stunden, bevorzugt von 1 bis 3 Stunden, unterworfen wird.
23. Verfahren nach Anspruch 20,  
dadurch gekennzeichnet, dass

die Haltetemperatur im Bereich von 650°C bis 800°C und bevorzugt von 680°C bis 770°C liegt.

24. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 14 bis 23,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
die verdickte Oxidoberfläche einer mechanischen Reinigung mittels  
Bürsten, Schütteln oder Strahlen zur Entfernung loser oder wenig  
festhaftender Partikel unterzogen wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
zum Strahlen ein biokompatibles Strahlgut ausgewählt aus Aluminiumoxid,  
Zirkonoxid, Kalziiumsulfat, Kalziumcarbonat, Kalziumphosphat, insbesondere  
kristallinem Hydroxylapatit, Kochsalz, Zucker oder einem anderen in  
Wasser oder einer milden Säure löslichen Strahlgut eingesetzt wird.

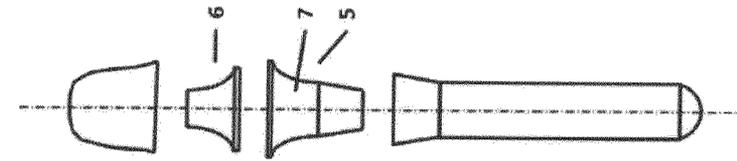


Fig. 3

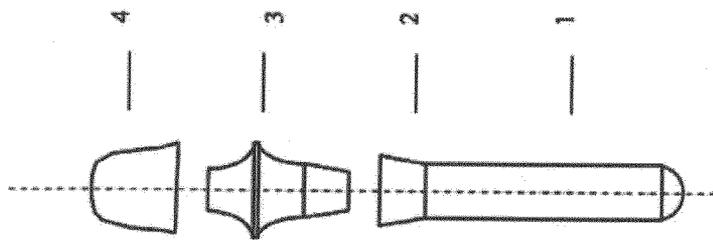


Fig. 2

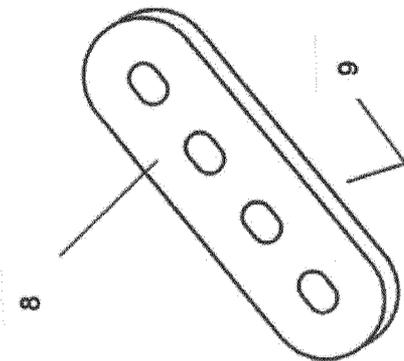


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/076395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C23C8/12 A61C8/00 C23C8/80  
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)  
C23C 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.
X A	WO 2011/094604 A1 (GEORGIA TECH RES INST [US]; IBACACHE ROLANDO ARTURO GITTENS [US]; SAND) 4 August 2011 (2011-08-04) the whole document -----	1,3, 5-11, 13-25 2,4,12
X A	US 6 183 255 B1 (OSHIDA YOSHIKI [US]) 6 February 2001 (2001-02-06) column 1, lines 4-16; claims 1-4; examples 1-3 -----	1,3-11, 13,14, 16-25 2,12,15
X A	US 2010/330522 A1 (HIRSCH MARKUS JOHANNES [AT]) 30 December 2010 (2010-12-30) paragraphs [0001], [0006], [0007], [0009], [0013], [0020], [0036] paragraph [0042] - paragraph [0048]; claims 1,3,10,12 ----- -/--	1-12 13-25

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  30 April 2014	Date of mailing of the international search report  13/05/2014
--	--

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  Tsipouridis, P
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/076395

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 156 851 A1 (UNIV OKAYAMA NAT UNIV CORP [JP]) 24 February 2010 (2010-02-24)	1,3-10, 14-18, 20-25
A	paragraphs [0001], [0002], [0014], [0015], [0021] - paragraph [0029] -----	2,11,12
A	WO 99/04055 A1 (UNIV BIRMINGHAM [GB]; DONG HANSHAN [GB]; MORTON PETER HARLOW [GB]; BLO) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document -----	14-25
A	PEREZ DEL PINO A ET AL: "Colouring of Titanium through Laser Oxidation: Comparative Study with Anodizing", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, no. 187, 15 April 2004 (2004-04-15), pages 106-112, XP002518792, ISSN: 0257-8972 the whole document -----	14-21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/076395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011094604	A1	04-08-2011	EP 2528539 A1 05-12-2012 US 2013045360 A1 21-02-2013 WO 2011094604 A1 04-08-2011
-----			
US 6183255	B1	06-02-2001	NONE
-----			
US 2010330522	A1	30-12-2010	AT 506347 A1 15-08-2009 US 2010330522 A1 30-12-2010 WO 2009094684 A2 06-08-2009
-----			
EP 2156851	A1	24-02-2010	EP 2156851 A1 24-02-2010 JP 5360660 B2 04-12-2013 US 2010159118 A1 24-06-2010 WO 2008143219 A1 27-11-2008
-----			
WO 9904055	A1	28-01-1999	AT 211187 T 15-01-2002 DE 69803076 D1 31-01-2002 DE 69803076 T2 18-07-2002 EP 1000180 A1 17-05-2000 ES 2166607 T3 16-04-2002 JP 2001510241 A 31-07-2001 US 6833197 B1 21-12-2004 WO 9904055 A1 28-01-1999
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C23C8/12 A61C8/00 C23C8/80 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C23C 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.
X A	WO 2011/094604 A1 (GEORGIA TECH RES INST [US]; IBACACHE ROLANDO ARTURO GITTENS [US]; SAND) 4. August 2011 (2011-08-04) das ganze Dokument -----	1,3, 5-11, 13-25 2,4,12
X A	US 6 183 255 B1 (OSHIDA YOSHIKI [US]) 6. Februar 2001 (2001-02-06) Spalte 1, Zeilen 4-16; Ansprüche 1-4; Beispiele 1-3 -----	1,3-11, 13,14, 16-25 2,12,15
X A	US 2010/330522 A1 (HIRSCH MARKUS JOHANNES [AT]) 30. Dezember 2010 (2010-12-30) Absätze [0001], [0006], [0007], [0009], [0013], [0020], [0036] Absatz [0042] - Absatz [0048]; Ansprüche 1,3,10,12 -----	1-12 13-25
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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
30. April 2014		13/05/2014
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  Tsipouridis, P

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 156 851 A1 (UNIV OKAYAMA NAT UNIV CORP [JP]) 24. Februar 2010 (2010-02-24)	1,3-10, 14-18, 20-25
A	Absätze [0001], [0002], [0014], [0015], [0021] - Absatz [0029]	2,11,12
A	----- WO 99/04055 A1 (UNIV BIRMINGHAM [GB]; DONG HANSHAN [GB]; MORTON PETER HARLOW [GB]; BLO) 28. Januar 1999 (1999-01-28) das ganze Dokument	14-25
A	----- PEREZ DEL PINO A ET AL: "Colouring of Titanium through Laser Oxidation: Comparative Study with Anodizing", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Nr. 187, 15. April 2004 (2004-04-15), Seiten 106-112, XP002518792, ISSN: 0257-8972 das ganze Dokument	14-21
	-----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/076395

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011094604 A1	04-08-2011	EP 2528539 A1	05-12-2012
		US 2013045360 A1	21-02-2013
		WO 2011094604 A1	04-08-2011
-----			
US 6183255 B1	06-02-2001	KEINE	
-----			
US 2010330522 A1	30-12-2010	AT 506347 A1	15-08-2009
		US 2010330522 A1	30-12-2010
		WO 2009094684 A2	06-08-2009
-----			
EP 2156851 A1	24-02-2010	EP 2156851 A1	24-02-2010
		JP 5360660 B2	04-12-2013
		US 2010159118 A1	24-06-2010
		WO 2008143219 A1	27-11-2008
-----			
WO 9904055 A1	28-01-1999	AT 211187 T	15-01-2002
		DE 69803076 D1	31-01-2002
		DE 69803076 T2	18-07-2002
		EP 1000180 A1	17-05-2000
		ES 2166607 T3	16-04-2002
		JP 2001510241 A	31-07-2001
		US 6833197 B1	21-12-2004
		WO 9904055 A1	28-01-1999
-----			