



(10) **DE 10 2011 101 661 A1** 2012.11.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 101 661.2**

(22) Anmeldetag: **13.05.2011**

(43) Offenlegungstag: **15.11.2012**

(51) Int Cl.: **C04B 35/626** (2011.01)

C04B 41/85 (2011.01)

A61K 6/02 (2011.01)

(71) Anmelder:

**Wieland Dental + Technik GmbH & Co. KG, 75179,
Pforzheim, DE**

(72) Erfinder:

**Reinshagen, Jörg Werner, Dr., 75177, Pforzheim,
DE; Cramer von Clausbruch, Sascha, Dr., 75417,
Mühlacker, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster &
Partner, 70174, Stuttgart, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	42 07 179	A1
DE	10 2006 052 030	A1
US	5 238 881	A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Dotierung oder zum Einfärben von Keramik, Glaskeramik oder Glas**

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Dotierung oder zum Einfärben von Keramik, Glaskeramik oder Glas wird die Keramik, die Glaskeramik oder das Glas als Pulver oder Granulat bereitgestellt und dieses Pulver bzw. Granulat mit einer Lösung oder Suspension, die Metallionen und/oder Metallkomplexe enthält, in Kontakt gebracht. Dieses Verfahren findet insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern, die mindestens teilweise aus den genannten Materialien bestehen, Verwendung. Vorzugsweise wird auf diese Weise ein Formkörper aus Dentalkeramik hergestellt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dotierung oder zum Einfärben von Keramik, Glaskeramik oder Glas sowie die damit hergestellten Materialien. Weiter betrifft die Erfindung Formkörper, insbesondere dentale Formkörper, die aus den entsprechenden Materialien hergestellt sind, sowie Zahnersatz, der wiederum aus solchen Formkörpern hergestellt ist.

[0002] Die Einsatzgebiete von Keramiken, insbesondere der sogenannten technischen Keramiken, sind in den letzten Jahren und Jahrzehnten aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften immer zahlreicher geworden. Bei den technischen Keramiken handelt es sich dabei um keramische Werkstoffe, die bezüglich ihrer Eigenschaften auf technische Anwendungen hin optimiert wurden. Hier können beispielhaft die Verwendung solcher Keramiken auf dem Dentalgebiet, insbesondere bei der Herstellung von Zahnersatz, oder auch im Schmuckbereich hervorgehoben werden.

[0003] Im Dentalbereich werden dabei solche keramischen Materialien nicht nur wie früher für Füllungen und Verblendungen eingesetzt, sondern in letzter Zeit zunehmend auch zur Herstellung vollkeramischer Prothetikteile als Zahnersatz. Dabei wird der Zahnersatz häufig aus einem Formteil, dem sogenannten Rohling oder Blank, der meist aus ungesinterter oder teilgesinterter Keramik besteht, unter Verwendung der CAD/CAM-Technologie durch mechanische Bearbeitung hergestellt, beispielsweise herausgefräst. Die erhaltenen Zahnprothetikteile werden dann endgesintert und, ggf. nach einer Weiterbearbeitung durch den Zahntechniker, in den Patientenmund eingesetzt.

[0004] Nimmt man wiederum das Dentalgebiet als Beispiel für entsprechende Anwendungen von technischen Keramiken, so müssen die verwendeten keramischen Materialien, gerade auch im Hinblick auf die neuen Einsatzmöglichkeiten als Vollkeramik, zum einen im Hinblick auf die geforderten physikalischen oder mechanischen Eigenschaften und zum anderen im Hinblick auf die gewünschte Ästhetik optimiert werden. Verständlicherweise ist es nämlich auch bei vollkeramischen Dentalprothetikteilen, wie beispielsweise bei Dentalgerüsten, erwünscht, dass der Zahnersatz ein möglichst natürliches Aussehen besitzt. In diesem Zusammenhang soll beispielsweise eine gute farbliche Übereinstimmung des keramischen Zahnersatzes mit den verbliebenen natürlichen Zähnen des Patienten erreicht werden. Da die natürliche Zahnfarbe bei verschiedenen Patienten in erheblichem Maße schwankt, ist es dementsprechend erforderlich, eine homogene Einfärbung des Zahnersatzes in verschiedenen Farbtönen bereitzustellen.

[0005] Um keramische Formkörper, insbesondere für zahnmedizinische Anwendungen, einzufärben, ist es bereits bekannt, die färbenden Stoffe dem entsprechenden keramischen Werkstoff trocken in Pulverform zuzumischen. Dieses Verfahren beschreibt die WO 2008/023053 A2. Als färbende Stoffe finden Metalloxide, wie Eisenoxid, Verwendung, die dem pulverförmigen keramischen Ausgangsmaterial ebenfalls in Pulverform zugemischt werden.

[0006] Aufgrund der Tatsache, dass die färbenden Stoffe als solche in Pulverform eingesetzt werden, bietet sich das Verfahren gemäß der WO 20081023063 A2 zur Herstellung großer Mengen an eingefärbten Keramikmaterialien an. Die Herstellung kleinerer Mengen an eingefärbter Keramik, insbesondere einer größeren Anzahl an kleineren Chargen mit individuellen Farbtönen, ist in dieser Druckschrift nicht angesprochen.

[0007] In der Praxis etabliert sind demgegenüber immer noch die Vorgehensweisen, bei denen ein poröser Formkörper aus Keramik mit Hilfe von Lösungen eingefärbt wird, die Metallionen oder Metallkomplexe enthalten. Bei diesen Formkörpern kann es sich um die genannten Rohlinge oder Blanks, oder insbesondere auch um die aus diesen Rohlingen herausgeformten/ausgefrästen Dentalprothetikteile, handeln.

[0008] Dabei wird der poröse Formkörper aus Keramik in der Regel in die Färbelösung eingetaucht, oder die Färbelösung wird mit einem geeigneten Applikator auf die Keramik aufgetragen. Auf diese Weise dringt die Färbelösung teilweise oder vollständig in das poröse Keramikteil ein. Die so behandelte Keramik wird anschließend getrocknet und gesintert, wodurch die endgültige Farbgebung entsteht.

[0009] Entsprechende Färbeverfahren sind in der WO 00/46168 A1, der EP 1 486 476 A1 oder auch in der WO 2009/146804 A1 beschrieben.

[0010] Die beschriebenen Verfahren, die Färbelösungen verwenden, besitzen jedoch den Nachteil, dass hier jeder einzelne Rohling/Blank oder jedes aus solchen Rohlingen herausgearbeitete Prothetikteil individuell eingefärbt werden muss. Dies ist nicht nur mit einem erheblichen Aufwand für den Anwender, in der Regel den

Zahntechniker, verbunden. Darüber hinaus lassen sich dabei Abweichungen in der endgültigen Farbe verschiedener Teile, trotz sorgfältiger Einhaltung aller Verfahrensparameter, nicht immer vermeiden.

[0011] Die Erfindung stellt sich dementsprechend die Aufgabe, die geschilderten und weitere Nachteile des beschriebenen Standes der Technik zu vermeiden. Insbesondere soll ein Verfahren zur Einfärbung von Keramik, Glaskeramik oder Glas bereitgestellt werden, das nicht nur für vergleichsweise große, sondern auch für kleinere Materialmengen eine vergleichsweise einfache Einfärbung mit reproduzierbaren Ergebnissen möglich macht. Auf diese Weise soll erreicht werden, dass dem Anwender, beispielsweise dem Zahntechniker, problemlos Formkörper, wie beispielsweise Rohlinge, mit verschiedenen Farbtönen zur Verfügung gestellt werden können.

[0012] Dabei soll das Verfahren so ausgestaltet sein, dass es grundsätzlich nicht auf die Einfärbung der genannten Materialien beschränkt ist, sondern dass diese Materialien auch gezielt mit zusätzlichen Elementen, die also nicht zwangsläufig eine färbende Wirkung besitzen, jedoch eine Änderung der Materialeigenschaften für den gewünschten Anwendungszweck bewirken, dotiert werden können.

[0013] Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bevorzugte Ausführungen dieses Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 11 beschrieben. Anspruch 12 definiert die Keramik, die Glaskeramik oder das Glas, die mit dem beanspruchten Verfahren erhältlich sind oder erhalten werden. Die Ansprüche 13 und 14 definieren die Formkörper, die aus den erfindungsgemäßen Materialien hergestellt sind. Der Zahnersatz selbst, der aus den beanspruchten Formkörpern hervorgeht, ist in Anspruch 15 definiert.

[0014] Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren der eingangs genannten Art ist insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern, die mindestens teilweise aus Keramik, Glaskeramik oder Glas bestehen, vorgesehen. Bei diesem Verfahren wird die Keramik, die Glaskeramik oder das Glas als Pulver oder Granulat bereitgestellt und dieses Pulver bzw. Granulat wird dann mit einer Lösung oder Suspension, die Metallionen und/oder Metallkomplexe enthält, in Kontakt gebracht.

[0016] In diesem Zusammenhang sollen die im Zusammenhang mit Anspruch 1 verwendeten Begriffe wie folgt erläutert werden:

Unter „Dotierung“ soll das vorzugsweise gezielte Einbringen von Metallen bzw. Metallionen in die erfindungsgemäß verwendeten Materialien (Keramik, Glaskeramik, Glas) verstanden werden. Dieses Einbringen wird dabei in der Regel so erfolgen, dass die Metallatome oder Metallionen Plätze einnehmen, die zuvor von anderen Atomen besetzt waren, oder dass sie sich zwischen solchen Plätzen anordnen. Bei kristallinen oder teilkristallinen Materialien können diese Plätze dementsprechend Gitterplätze oder auch Zwischengitterplätze sein. Alternativ können sich die Metallatome/Metallionen auch an Korngrenzen anlagern oder innerhalb des Materials, beispielsweise bei Glas, Ausscheidungen, insbesondere nanopartikuläre bzw. kolloidale Ausscheidungen bilden.

[0017] Besitzt das eingebrachte Metallatom oder Metallion eine färbende Wirkung oder entfaltet es eine solche färbende Wirkung im Material, so soll erfindungsgemäß von einem „Einfärben“ die Rede sein.

[0018] Unter „Keramik“ werden erfindungsgemäß anorganische, nicht metallische Werkstoffe verstanden, die weitgehend kristallin, d. h. aus Kristalliten/Körnern aufgebaut sind. Eine „Glaskeramik“ weist in der Regel in einer amorphen (Glas-)Matrix kristalline (keramische) Bereiche auf. „Glas“ ist ein amorpher, nicht kristalliner Feststoff. Es handelt sich dabei um eine amorphe Substanz, die thermodynamisch als gefrorene, unterkühlte Flüssigkeit bezeichnet werden kann.

[0019] Unter „Pulver“ soll erfindungsgemäß ein Material verstanden werden, das weitgehend aus einzelnen Körnern bzw. Kristalliten besteht. Dem gegenüber soll es sich bei „Granulat“ um ein Material handeln, bei dem mehrere oder viele Körner/Kristallite zu größeren Partikeln zusammengelagert sind. Solche Granulate können durch verschiedene Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind, hergestellt werden, beispielsweise durch Sprühgranulation.

[0020] Die verwendeten Ausdrücke „Lösung“ oder „Suspension“ sind dem Fachmann ohne weiteres bekannt und sollen hier möglichst umfassend verstanden werden. In der Regel wird Suspension als die disperse Phase

eines Feststoffs im Dispersionsmedium Flüssigkeit bezeichnet. (Flüssige) Lösung ist das homogene Gemisch eines entsprechenden Feststoffs im Lösungsmittel.

[0021] Wie oben ausgeführt ist ein entscheidendes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die Keramik, die Glaskeramik oder das Glas als Pulver oder Granulat mit einer Lösung oder Suspension, die Metallionen oder Metallkomplexe enthält, in Kontakt gebracht wird.

[0022] Dieses Inkontaktbringen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. So ist es möglich, die Lösung oder Suspension mit dem Pulver oder Granulat zu vermischen. Dabei können je nach Wahl konzentrierte oder verdünnte Suspensionen oder Lösungen eingesetzt werden. In der Regel stehen dabei bei verdünnteren Lösungen größere Flüssigkeitsmengen zur Verfügung. So ist es sogar vorstellbar, das Pulver oder Granulat vollständig mit der Suspension oder Lösung zu bedecken und damit quasi mit der Suspension oder Lösung zu tränken. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleiben dann die Metallionen auf dem Pulver/Granulat bzw. im Pulver/Granulat.

[0023] Von Bedeutung ist, dass die Metallionen oder Metallkomplexe, die in der Suspension oder Lösung enthalten sind, möglichst gleichmäßig auf dem Pulver/Granulat bzw. im Pulver/Granulat verteilt werden. Auf diese Weise ist dann gewährleistet, dass auch im resultierenden Formkörper die dotierenden und/oder farbgebenden Metallionen möglichst gleichmäßig verteilt sind.

[0024] In diesem Zusammen ist es vorteilhaft, wenn bei der Erfindung das Pulver oder Granulat mit der Lösung oder Suspension besprüht wird. Damit wird zum einen eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Metallionen auf/im Pulver oder Granulat erreicht. Zum anderen wird bei einem solchen Sprühvorgang die Lösung oder Suspension nur in der Menge aufgebracht, die für die Dotierung/Einfärbung tatsächlich notwendig ist. Die Lösung oder Suspension wird also sparsam verwendet.

[0025] In Weiterbildung ist es von Vorteil, wenn das mit der Lösung oder Suspension behandelte Pulver oder Granulat (nach dem Inkontaktbringen bzw. Besprühen) getrocknet wird. Auf diese Weise wird das für die Herstellung der Lösung oder Suspension verwendete Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch vor der Weiterverarbeitung des behandelten Pulvers/Granulats (wieder) entfernt. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn eine solche Weiterverarbeitung trocken, beispielsweise durch Trockenpressen, erfolgen soll.

[0026] Im übrigen ist es auch möglich, das Pulver oder Granulat vor der Behandlung mit der Lösung oder Suspension in einem separaten Schritt zu trocknen.

[0027] Für die beschriebene Trocknung werden in der Regel Temperaturen unter 150°C, insbesondere unter 100°C, ausreichen. Solche Temperaturen sind geeignet, übliche Lösungsmittel, beispielsweise die im folgenden noch beschriebenen Alkohole, von dem Pulver oder Granulat zu entfernen.

[0028] Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Pulver oder Granulat beim Inkontaktbringen, vorzugsweise beim Besprühen mit der Lösung oder Suspension, bewegt. Bei diesem Bewegen kann es sich beispielsweise um ein Umwälzen oder Umrühren des Pulvers oder Granulats handeln. Dies lässt sich beispielsweise mit Hilfe von Luft oder eines Gases, wie Stickstoff oder Argon, oder mit Hilfe einer geeigneten Rührereinrichtung erreichen.

[0029] Alternativ kann das Bewegen, insbesondere Umwälzen oder Umrühren, auch erst bei dem zusätzlichen Trocknungsschritt erfolgen. Es ist auch möglich und vorteilhaft, dieses Bewegen sowohl beim Inkontaktbringen als auch beim Trocknen anzuwenden.

[0030] Die Bewegung beim Inkontaktbringen verbessert die Verteilung der Metallionen aus der Lösung oder Suspension auf oder im Pulver bzw. Granulat. Die Bewegung beim Trocknen unterstützt das Entfernen des Lösungsmittels beim Trocknungsvorgang.

[0031] Weiter ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn die Lösung oder Suspension Metallionen oder Metallkomplexe der Seltenerdenelemente oder der Nebengruppenelemente des Periodensystems der Elemente enthält. Bekanntlich sind von den Seltenerdenelementen insbesondere auch die Gruppe der Lanthanoide umfasst.

[0032] Bei den Nebengruppenelementen sind insbesondere die Übergangsmetalle aus den Nebengruppen IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB hervorzuheben. Unter Zugrundelegung der neueren Nomenklatur des Periodensystems der Elemente handelt es sich hier also um die Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11 und 12.

[0033] Besonders bevorzugt einsetzbar sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Lösungen oder Suspensionen, die Metallionen oder Metallkomplexe mit mindestens einem der Elemente Eisen (Fe), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Yttrium (Y), Praseodym (Pr), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Erbium (Er) oder Cer (Ce) enthalten.

[0034] Mit Vorteil sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Lösung oder Suspension, die zur Dotierung oder Einfärbung vorgesehen ist, Metallionen oder Metallkomplexe der Erdalkalimetalle, insbesondere von Calcium und/oder Magnesium, enthalten. Alternativ oder zusätzlich können auch Aluminiumionen oder Aluminiumkomplexe enthalten sein. Auf diese Weise können die Materialien (Keramik, Glaskeramik, Glas) auch mit Erdalkalimetallen bzw. mit Aluminium dotiert werden.

[0035] Die genannten Lösungen und Suspensionen lassen sich erfindungsgemäß in der Regel dadurch herstellen, dass ein entsprechendes Metallsalz in dem entsprechenden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufgenommen, insbesondere aufgelöst, wird. Vorzugsweise wird bei der Erfindung dabei von den entsprechenden Salzen, wie Halogeniden, insbesondere Chloriden, Sulfaten, Carbonaten oder insbesondere Nitraten des jeweiligen Metalls ausgegangen.

[0036] Ggf. können in der Lösung oder Suspension (zusätzliche) Komplexbildner enthalten sein, die dann die entsprechenden Komplexverbindungen mit den Metallen oder Metallionen ausbilden. Dabei kann es sich um die dem Fachmann bekannten anorganischen Komplexbildner oder die bekannten organischen Komplexbildner, wie beispielsweise Acetylaceton, EDTA (Ethyldiamintetraacetat) oder NTA (Nitritotriessigsäure) handeln.

[0037] Als Lösungsmittel zur Herstellung der verwendeten Lösungen oder Suspensionen können grundsätzlich die verschiedensten Lösungsmittel, insbesondere polare Lösungsmittel, eingesetzt werden. Hierbei kann es sich u. a. um polare organische Lösungsmittel, wie aliphatische Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol u. a., handeln. Insbesondere kann aber auch als Lösungsmittel Wasser allein oder Wasser in Mischung mit organischen polaren Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkoholen, eingesetzt werden. Ggf. können in der Lösung oder Suspension neben den genannten Komplexbildnern auch noch sogenannte Stabilisatoren, Dispergiermittel u. dgl. enthalten sein.

[0038] Bei der Erfindung ist die Konzentration der Metallionen bzw. Metallkomplexe in der Lösung oder Suspension innerhalb weiter Grenzen variierbar. Entscheidend ist, dass das Inkontaktbringen des Metallions/Metallkomplexes mit dem Pulver oder Granulat in Lösung oder Suspension, d. h. zusammen mit dem entsprechenden Lösungsmittel, erfolgt. Auf diese Weise wird, wie erläutert, eine gleichmäßige Verteilung der zur Dotierung oder Einfärbung vorgesehenen Metallionen auf oder im Pulver oder Granulat gewährleistet.

[0039] Vorzugsweise sind die Metallionen oder Metallkomplexe in der Lösung oder Suspension in einer Konzentration zwischen 0,01 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 50 Gew.-%, enthalten. Innerhalb des zuletzt genannten Bereichs sind insbesondere Konzentrationen zwischen 2 Gew.-% und 25 Gew.-% hervorzuheben.

[0040] Je nach färbender Wirkung der einzelnen Metallionen sind entweder geringere Mengen an Metallionen ausreichend oder größere Mengen an Metallionen erforderlich. Dabei versteht es sich, dass je nach zu erzielendem Farbton mindestens zwei verschiedene Metallionen in der Lösung oder Suspension enthalten sein können. Dies wird dadurch erreicht, dass mindestens zwei Metallsalze, ggf. unter Zugabe von Komplexbildnern, in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst oder suspendiert werden.

[0041] Erfindungsgemäß ist es auch möglich, die insgesamt zur Dotierung oder Einfärbung verwendete Menge an Lösung/Suspension auf die Menge an Pulver oder Granulat zu beziehen, die mit der Lösung/Suspension behandelt wird. Auch hier ist eine Variation der Mengenverhältnisse innerhalb breiter Grenzen möglich. Hervorzuheben sind dabei Mengen zwischen 10^{-4} – 10^{-1} g Lösung/Suspension pro g Pulver- bzw. Granulatmenge, insbesondere 10^{-3} – 10^{-2} g Lösung/Suspension pro g Pulver- bzw. Granulatmenge.

[0042] Wie oben erläutert, wird das zu dotierende Material bzw. das einzufärbende Material als Pulver bzw. Granulat eingesetzt. Dabei beträgt die mittlere Partikelgröße (D50) des Pulvers, das entweder direkt eingesetzt

wird oder zu einem Granulat verarbeitet wird, zwischen 1 nm und 50 µm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 10 µm. innerhalb des letztgenannten Bereichs sind mittlere Partikelgrößen zwischen 100 nm (0,1 µm) und 1 µm hervorzuheben.

[0043] Wird ein Granulat behandelt, so liegt die mittlere Partikelgröße dieses Granulats (D50) vorzugsweise zwischen 1 µm und 200 µm, insbesondere zwischen 5 µm und 100 µm.

[0044] Erfindungsgemäß wird das Pulver oder Granulat nach dem Inkontaktbringen mit der Lösung oder Suspension und ggf. nach dem sich daran anschließenden Trocknen vorzugsweise zu einem Formkörper weiterverarbeitet. Die Bereitstellung des Formkörpers kann dabei auf die unterschiedlichste Weise erfolgen. Insbesondere wird es sich hierbei um einen Pressvorgang, insbesondere um einen Trockenpressvorgang, handeln.

[0045] Bei solchen Pressvorgängen bzw. Pressschritten wird das behandelte Material, d. h. das keramische, glaskeramische oder Glas-Material, das in der Regel in fester, pulveriger Form vorliegt, unter Anwendung eines hohen Drucks in eine Pressform hineingepresst. Dieses Pressen kann entweder nur aus einer Richtung axial (uniaxial) oder aus beiden Richtungen axial (biaxial) erfolgen. Auch eine isostatische Pressung ist möglich. Hier unterscheidet man zwischen einer vollisostatischen Pressung, bei der eine Druckbeaufschlagung gleichzeitig aus allen Richtungen mit gleichem Pressdruck erfolgt, und einer quasi-isostatischen Pressung, bei der bei einer zylindrischen Pressform gleichzeitig biaxial und radial gepresst wird. Je nach Material und Pressdrücken können die gewünschten Gefügestrukturen und Festigkeiten mit allen Pressarten erreicht werden.

[0046] Zur endgültigen Fertigstellung des Formkörpers kann nach dem Pressvorgang in der Regel ein Entfernen (Entbindern) des vorhandenen organischen Bindemittels oder Presshilfsmittels erfolgen. Dann erfolgt, insbesondere bei keramischen Materialien, ein Ansintern bei höherer Temperatur, um die Porosität des Materials weiter zu verringern. In der Regel wird jedoch hier nicht endgesintert, um nachfolgend eine mechanische Bearbeitbarkeit des Materials zu gewährleisten.

[0047] Wird im vorliegenden Fall eine Keramik dotiert bzw. eingefärbt, handelt es sich vorzugsweise um eine Keramik auf Basis von Zirkonoxid oder Aluminiumoxid. Besonders hervorzuheben sind hier die eingangs erwähnten sogenannten technischen Keramiken, die dem Fachmann ohne weiteres bekannt sind.

[0048] Werden Dentalkeramiken behandelt, so handelt es sich hier vorzugsweise um Keramiken, die Bestandteile wie Zirkonoxid, Yttriumoxid, Hafniumoxid, Aluminiumoxid und ggf. weitere Oxide umfassen.

[0049] Werden erfindungsgemäß Gläser behandelt, so handelt es sich hier vorzugsweise um Silikatgläser oder um oxidische Gläser und dabei insbesondere um Borosilikatgläser oder Alumosilikatgläser. Besonders hervorzuheben sind Alkaliborosilikatgläser, da sich diese besonders gut als amorphe, poröse Festkörper darstellen lassen. Definitionsgemäß besitzen solche Alkaliborosilikatgläser als Bestandteile Alkalimetalloxide, in der Regel Natriumoxid (Na_2O) und/oder Kaliumoxid (K_2O) und Bortrioxid (B_2O_3). Weitere Bestandteile, in der Regel Hauptbestandteile, sind Siliziumdioxid (SiO_2) und Aluminiumoxid (Al_2O_3).

[0050] Die Erfindung umfasst darüber hinaus die Keramik, die Glaskeramik oder das Glas, welche nach dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar oder hergestellt sind. Insbesondere handelt es sich bei dem genannten Material um eine Keramik, vorzugsweise für dentale Anwendungen um eine Feldspatkeramik oder Lithiumdisilikatkeramik.

[0051] Von der Erfindung auch umfasst ist ein Formkörper, insbesondere ein dentaler Formkörper, der aus dem erfindungsgemäßen Material (Keramik, Glaskeramik, Glas) hergestellt ist. Bei diesem Formkörper handelt es sich insbesondere um einen ungesinterten oder nicht endgesinterten Rohling für die Herstellung von Zahnersatz, vorzugsweise von vollkeramischem Zahnersatz. Dieser Formkörper ist vorzugsweise, beispielsweise aufgrund seiner Porosität, noch mechanisch bearbeitbar, insbesondere durch Fräsen, so dass auf diese Weise der Zahnersatz, beispielsweise in Form von Gerüsten, Kronen, Brücken u. dgl., gefertigt werden kann.

[0052] Bei dem genannten Formkörper handelt es sich vorzugsweise um einen sogenannten Rohling oder Blank mit grundsätzlich beliebiger Geometrie. Solche Rohlinge können quaderförmig, würfelförmig oder zylinderförmig sein. Auch beliebige andere Geometrien, wie beispielsweise kegelförmige oder kugelförmige Rohlinge sind möglich. Insbesondere bei zylinderförmigen Rohlingen kann es sich vorzugsweise um scheibenförmige Rohlinge handeln. Dabei ist eine Scheibe definitionsgemäß ein Körper, insbesondere Zylinder, dessen Dicke wesentlich geringer ist als sein Radius. Die Scheibe ist vorzugsweise rund, kann jedoch auch andere Geometrien aufweisen, beispielsweise eine Form, die der Silhouette eines Hufeisens im wesentlichen entspricht.

[0053] Schließlich umfasst die Erfindung auch den Zahnersatz, beispielsweise das Gerüst, die Krone oder die Brücke oder auch die Verblendung, die aus dem beanspruchten erfindungsgemäßen Formkörper hergestellt ist.

[0054] Die Erfindung ist mit einer ganzen Reihe von Vorteilen verbunden.

[0055] Aufgrund der Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens können Nachteile der eingangs beschriebenen bekannten Verfahren vermieden werden. Aufgrund der Tatsache, dass nicht jeder einzelne Rohling oder jedes einzelne gefertigte Zahnersatzteil eingefärbt werden muss, lassen sich mögliche Verfahrensfehler vermeiden. Dem Zahntechniker wird ein eingefärbter Rohling an die Hand gegeben, aus dem er mehrere Zahnersatzteile mit konstanter Farbgebung fertigen kann.

[0056] Andererseits ist es nicht notwendig, die färbenden Metallionen, beispielsweise als Metalloxide, einem Keramikpulver ebenfalls pulverförmig zuzugeben. Aufgrund der Tatsache, dass die Metallionen über eine Lösung oder Suspension mit dem Ausgangsmaterial, das als Pulver oder insbesondere als Granulat vorliegt, in Kontakt gebracht werden, lassen sich auch kleinere Mengen an Ausgangsmaterial zuverlässig und reproduzierbar mit den Metallionen dotieren oder einfärben. Es können also nach Bedarf auch kleine Serien an Rohlingen mit einer bestimmten Farbgebung produziert werden. Dies erlaubt die Dotierung bzw. Einfärbung einerseits nah am Ausgangsmaterial, wobei andererseits die Nachteile des Einfärbens am fertigen Produkt, wie es derzeit überwiegend gehandhabt wird, vermieden werden können.

[0057] Erfreulicherweise werden offensichtlich die Festigkeiten der Rohlinge durch die neue Verfahrensführung nicht nachteilig beeinflusst.

[0058] Die geschilderten und weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus dem nachfolgenden Beispiel in Verbindung mit den Unteransprüchen.

[0059] Dabei können die einzelnen Merkmale für sich allein oder in Kombination miteinander verwirklicht sein.

Beispiel

[0060] Zunächst wird ein Pulver zur Herstellung einer Dentalkeramik mit der folgenden Zusammensetzung bereitgestellt:

Bestandteil	Formel	Gew.-%
Yttriumoxid	Y_2O_3	5,36
Aluminiumoxid	Al_2O_3	0,05
Zirkonoxid + Yttriumoxid + Hafniumoxid	$ZrO_2 + Y_2O_3 + HfO_2$	> 99,0
Andere Oxide		Rest

[0061] 1 kg der oben genannten Pulvermischung wird zusammen mit einem Anteil von 3,8 Gew.-% eines organischen Bindemittels, das später auch als Presshilfsmittel dient, sprühgranuliert. Vor der Sprühgranulation beträgt die mittlere Partikelgröße (D50) des Pulvers 0,43 μm . Nach dem Granulieren beträgt die mittlere Partikelgröße des Granulats 52 μm (D10 = 35 μm , D50 = 52 μm , D90 = 90 μm).

[0062] Parallel wird eine Färbelösung aus 30 g Eisen(III)nitrat-Nonahydrat in 80 g demineralisiertem Wasser hergestellt. Das Eisensalz löst sich im Wasser vollständig auf.

[0063] Dann wird das oben genannte Granulat in eine Apparatur im Labormaßstab eingebracht, die neben einem Behälter mit Rührereinrichtung eine Sprühdüse zum Aufbringen der Lösung des Metallsalzes auf das Granulat aufweist. Das im Behälter vorgelegte Granulat wird mit Hilfe der Rührereinrichtung in eine gleichmäßige Bewegung versetzt. Bekanntlich ist das Granulat als Schüttgut fließfähig. Dann wird die Lösung des Metallsalzes mit Hilfe der Sprühdüse als Sprühnebel über dem Keramikgranulat ausgetragen und auf diese Weise mit dem Granulat in Kontakt gebracht. Aufgrund der Tatsache, dass das Granulat mit Hilfe der Rührereinrichtung bewegt, d. h. umgewälzt, wird, kommt im Laufe der Zeit die gesamte Oberfläche der Granulatpartikel mit der Lösung in Berührung. Man kann auch davon sprechen, dass die Oberfläche der Granulatpartikel im wesentli-

chen gleichmäßig mit der Lösung benetzt wird. Die Lösung kann auf diese Weise auch in vorhandene Poren in den Granulatpartikeln und zwischen den Granulatpartikeln eindringen.

[0064] Im Beispiel wird die gesamte oben angegebene Lösung, die aus 80 g demineralisiertem Wasser und 30 g Eisen(III)nitrat-Nonahydrat besteht auf 1 kg Granulat aufgebracht.

[0065] Nachdem die Lösung vollständig aufgebracht und das mit der Lösung benetzte Granulat noch einige Zeit weitergerührt wurde, wurde zum Trocknen des behandelten Granulats warme Luft über das Granulat geleitet. Dabei wurde das Rühren weiter fortgesetzt. Auf diese Weise wurde ein trockenes, eingefärbtes Granulat erhalten.

[0066] Das eingefärbte Granulat wurde dann in einem uniaxialen (Trocken-)Pressvorgang mit einer Presskraft von 1200 kN zu einem scheibenförmigen Grünkörper (Rohling) mit 100 mm Durchmesser und 16 mm Dicke verpresst. Die so erhaltenen Rohlinge wurden bei 1000°C angesintert und dienten dann zur Herstellung von Zahnersatz. So wurden beispielsweise aus angesinterten Rohlingen Kronen gefräst, die eine gute Festigkeit und eine homogene Farbverteilung aufwiesen.

[0067] Die Vorgehensweise gemäß Beispiel wurde auf verschiedene Weise abgewandelt. So wurden andere Metallsalze zur Herstellung von Färbelösungen verwendet, und zwar in unterschiedlichen Konzentrationen. Außerdem wurden die gemäß Beispiel erhaltenen eingefärbten Granulate mit nicht eingefärbtem Granulat vermischt, um hellere Farbtöne zu erhalten. Dieser Mischvorgang wurde beispielsweise mit Hilfe eines Rhönradmischers vorgenommen, wie er üblicherweise zum Mischen pulver- bis granulatförmiger Produkte verwendet wird.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2008/023053 A2 [[0005](#)]
- WO 20081023063 A2 [[0006](#)]
- WO 00/46168 A1 [[0009](#)]
- EP 1486476 A1 [[0009](#)]
- WO 2009/146804 A1 [[0009](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dotierung oder zum Einfärben von Keramik, Glaskeramik oder Glas, insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern, die mindestens teilweise aus diesen Materialien bestehen, wobei die Keramik, die Glaskeramik oder das Glas als Pulver oder Granulat bereitgestellt wird und dieses Pulver bzw. Granulat mit einer Lösung oder Suspension, die Metallionen und/oder Metallkomplexe enthält, in Kontakt gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver oder Granulat mit der Lösung oder Suspension besprüht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mit der Lösung oder Suspension behandelte Pulver oder Granulat getrocknet wird, vorzugsweise bei einer Temperatur $< 100^{\circ}\text{C}$.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver oder Granulat beim Inkontaktbringen, vorzugsweise beim Besprühen, und/oder beim Trocknen bewegt, insbesondere umgewälzt oder umgerührt, wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Lösung oder Suspension Metallionen oder Metallkomplexe der Seltenerdenelemente, insbesondere der Lanthanoide, oder der Nebengruppenelemente des Periodensystems der Elemente enthalten sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Lösung oder Suspension Metallionen oder Metallkomplexe mindestens eines der Elemente Eisen, Chrom, Kupfer, Yttrium, Praseodym, Kobalt, Nickel, Mangan, Erbium oder Cer enthalten sind.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Suspension mindestens ein polares Lösungsmittel aufweist, wobei es sich bei dem polaren Lösungsmittel vorzugsweise um Wasser oder mindestens einen aliphatischen Alkohol handelt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallionen oder Metallkomplexe in der Lösung oder Suspension in einer Konzentration zwischen 0,01 Gew.-% und 70 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 Gew.-% und 50 Gew.-%, enthalten sind.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver oder Granulat nach dem Inkontaktbringen, vorzugsweise dem Besprühen, und ggf. nach dem Trocknen zu einem Formkörper weiterverarbeitet wird, vorzugsweise mit Hilfe mindestens eines Pressschritts, insbesondere Trockenschritts.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Material um eine Keramik, vorzugsweise um eine Keramik auf Basis von Zirkonoxid (ZrO_2) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3), handelt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Keramik um eine sogenannte Dentalkeramik handelt, wobei vorzugsweise die Dentalkeramik Zirkonoxid (ZrO_2), Yttriumoxid (Y_2O_3), Hafniumoxid (HfO_2) und/oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) und ggf. weitere Oxide umfasst.
12. Keramik, Glaskeramik oder Glas, vorzugsweise Keramik, herstellbar oder hergestellt nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
13. Formkörper, insbesondere dentaler Formkörper, hergestellt aus der Keramik, der Glaskeramik oder dem Glas nach Anspruch 12.
14. Formkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen ungesinterten oder nicht endgesinterten Rohling für die Herstellung von Zahnersatz, insbesondere von vollkeramischem Zahnersatz, handelt.
15. Zahnersatz hergestellt aus dem Formkörper nach Anspruch 13 oder Anspruch 14.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen