



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 15 369 T2** 2007.08.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 432 381 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 15 369.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CH02/00539**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 760 035.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/028669**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.09.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **10.04.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **11.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.08.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61K 6/04** (2006.01)  
**C22C 5/06** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**180401**                      **01.10.2001**                      **CH**

(73) Patentinhaber:  
**Wegold Edelmetalle AG, 90530 Wendelstein, DE**

(74) Vertreter:  
**Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:  
**GUO-HUANG, Kangping, CH-2074 Marin, CH;  
BALTZER, Niklaus, CH-2504 Biel/Bienne, CH;  
DÖRFLER, Beat, CH-2533 Evilard, CH**

(54) Bezeichnung: **DENTALLEGIERUNG MIT HOHEM SILBERGEHALT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine silberhaltige Dentallegierung wie im Oberbegriff des Anspruchs 1 beschrieben.

**[0002]** Eine große Anzahl von solchen Silberlegierungen sind bekannt, die hauptsächlich verwendet werden, weil sie weniger teuer sind als hochgoldhaltige Legierungen. Die verschiedenen silberhaltigen Legierungen sind an verschiedene Indikationen angepasst. In diesen Legierungen ist ein hoher Gehalt an Palladium erforderlich, um den hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) von Silber auszugleichen, wenn die Legierungen durch keramisches Material verblendet werden sollen.

**[0003]** Alternativ sind hochgoldhaltige Legierungen mit Keramik verblendet worden.

**[0004]** Goldlegierungen zeigen ein erwünschtes gelbes Aussehen, haben aber einen niedrigen Schmelzpunkt. Sie eignen sich daher nicht so gut zur Verblendung mit Keramiken, da sich das Material während des Aufbrennens der Keramik auf den Legierungskörper verformt. Gold oder Goldlegierungen besitzen außerdem eine relativ hohe Dichte, und deswegen muss mehr von dem ziemlich teureren Material eingesetzt werden.

**[0005]** Im Falle von Silber-Palladium-Legierungen ist eine oberflächliche Oxidschicht notwendig, um eine schnelle Anbindung des Keramikmaterials auf der Silber-Palladium-Legierung zu erzielen. Diese Oxidschicht wird durch einen speziellen Oxidbrandschritt hergestellt und weist eine ziemlich dunkle Farbe auf, die das optische Aussehen der Verblendfläche beeinträchtigt. Auch wenn spezielle Opakschichten der Keramik aufgetragen werden, ist die dunkle Farbe in den Bindungsbereichen erkennbar, wo die Keramikschicht dünn ist und natürlich an den Rändern der Keramikverblendung. Um diesen Effekt zu vermeiden, kann die Oberfläche auf eine spezielle Weise behandelt werden, damit das Oxid heller oder fast weiß aussieht. Diese Behandlung erhöht jedoch die Gesamtkosten und vermeidet ein unnatürliches, stahlähnliches Aussehen des Produktes.

**[0006]** Weitere Nachteile von Silber-Palladium-Legierungen sind, dass dünne Bereiche im Vergleich zu Gold schlechter gegossen werden können, und das neutrale, metallische Aussehen, wo die Legierung sichtbar ist, d.h. in nicht verblendeten Bereichen.

**[0007]** Was den Einbau von Palladium betrifft, so widerspricht die Verwendung dieses teuren Edelmetalls nicht nur dem Ziel, eine preiswerte Legierung bereitzustellen, zudem wird der Preis anfällig für große Schwankungen, die auf der hohen Volatilität des Marktes für Platin-Metalle beruhen.

**[0008]** Ein weiterer Aspekt ist die Verfügbarkeit von Keramikmassen, die mit einem Legierungskörper unter Verwendung niedriger Brenn-Temperaturen verschmolzen werden können. Diese Keramiken haben jedoch eine höhere thermische Ausdehnung, normalerweise höher als  $14,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Um eine stabile und starre Verbindung zwischen Keramik und Legierung herzustellen, muss die thermische Ausdehnung von Legierung und Keramik aufeinander abgestimmt sein, wobei die thermische Ausdehnung der Keramik etwas geringer ist als die der Legierung, z. B. ca.  $1 \text{ K}^{-1}$  oder weniger.

**[0009]** JP-A-2000 192 170 schlägt eine Legierung vor, die Silber, Palladium und Gold als Hauptbestandteile enthält. Der gemäß den Ausführungsformen vorgeschlagene Gesamtgehalt an Zink und Kupfer liegt bei mindestens 11% und die Legierungen haben einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von mindestens  $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Es wird nicht erwähnt, dass Keramiken auf Körper aus diesen Legierungen aufgebrannt werden können, aber neben der Zahnheilkunde sind weitere Anwendungsgebiete angegeben wie die Reparatur von dekorativen Teilen, elektrischen Kontakten, etc. Schließlich verbietet die hohe thermische Ausdehnung die Verwendung der Beispiellegierungen für Verblendmetallkeramik-Restaurationen.

**[0010]** NL-A-9 200 566 betrifft eine Dentallegierung, auf die Keramiken aufgebrannt werden können. Das niedrigste angegebene Schmelzintervall der Beispiele liegt bei 990–1110°C und die Wärmeausdehnungskoeffizienten liegen bei  $(15,5\text{--}17,5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Die Zusammensetzung der aufgeführten Legierungsbeispiele in Bezug auf Silber, Palladium und Indium wird durch die folgenden Werte vorgegeben (Ag/Pd/In: Gewichts-%): 43/44/8,5; 68,2/22/6,5; 49,5/40/7,5. Der Goldgehalt liegt höchstens bei 1%.

**[0011]** EP-A-0 178 506 schlägt ähnliche Silber-Palladium-Legierungen mit einer Solidus-Temperatur von 1075°C oder höher vor. Eine charakteristische Eigenschaft dieser Legierungen ist der Goldgehalt von höchstens 0,5% oder das Fehlen von Gold.

**[0012]** DE-A 197 13 925 zeigt Silber-Palladium Legierungen mit höchstens 1% Gold. Die Legierungen haben Solidus-Temperaturen von mindestens 1015°C.

**[0013]** Ansonsten zeigen die Legierungen in den drei vorbeschriebenen Veröffentlichungen die allgemeinen Nachteile von Silber-Palladium-Legierungen.

**[0014]** Legierungen für allgemeine Anwendungen im Bereich Zahntechnik und Schmuck werden in der US-4,804,517 beschrieben. Im Allgemeinen wird eine gelbliche, goldähnliche Farbe angestrebt und eine erforderliche Härte für Zahnrestorationen, die ausreichend für wenigstens gemäßigte Belastungen ist. Insbesondere hinsichtlich der Farbe wird offenbart, dass eine intermetallische Phase, die in etwa der Zusammensetzung PdIn entspricht, eine gelbe Farbe hervorruft, während der Übergang zu PdIn<sub>2</sub> die Farbe wieder schwächt.

**[0015]** Deshalb ist es wünschenswert und ein Ziel der Erfindung, eine silberhaltige Dentallegierung anzugeben, die für eine große Anzahl von Anwendungen geeignet ist, die von Inlays bis zu groß-spannigen Brücken reichen, und die verbesserte mechanische Eigenschaften aufweist, insbesondere eine höhere Stabilität und Korrosionsbeständigkeit, und die auch kompatibel ist mit niedrig schmelzenden Keramiken mit hohem Wärmeausdehnungskoeffizienten, d.h. die geeignet für die Verblendtechnik. Weiterhin soll die Legierung eine gelbe Farbe haben, d.h. eine Farbe ähnlich wie Gold.

**[0016]** Dieses Ziel wird erreicht durch die Legierung gemäß Anspruch 1. Falls sehr hohe Anforderungen an die Dentallegierung bezüglich der mechanischen Stabilität gestellt werden, wird die Legierung gemäß Anspruch 2 bevorzugt.

**[0017]** Die anderen Ansprüche beschreiben bevorzugte Legierungszusammensetzungen, ihre Anwendungen und herstellbare Erzeugnisse.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0018]** Die Erfindung wird im Anschluss ausführlicher beschrieben anhand von beispielhaften Ausführungsformen. Wie bei den silberhaltigen Dentallegierungen des Standes der Technik beschrieben, und aus Versuchen, anhand von Büchern und dergleichen den Fachleuten bekannt ist, können bestimmte Elemente neben den Edelmetallkomponenten bestimmte Effekte hervorrufen; es ist bekannt, dass z.B. Zink die Legierung härten kann oder Iridium als Kornfeiner eingesetzt werden kann. Das gleiche gilt für weitere Metalle wie Rhodium, Ruthenium und dergleichen.

**[0019]** Alle Prozent-Angaben in der gesamten Beschreibung einschließlich der Ansprüche sind in Gewichts %.

**[0020]** Langwierige Versuche haben nun überraschend gezeigt, dass die im Anschluss beschriebene Legierung durch die Beimengung von Palladium und Indium zu einer Legierung, die innerhalb der angegebenen Grenzen Silber und Gold enthält, eine hohe Korrosionsbeständigkeit, verbesserte mechanische Eigenschaften und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten zeigt, der es ermöglicht, dass die Legierung insbesondere mit niedrig schmelzenden Keramiken mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 14,5–16,5 verblendet werden kann. Weiterhin besitzt die Legierung verbesserte Gießeigenschaften, so dass auch feine Oberflächenstrukturen problemlos geformt werden können. Die anschließende Ausarbeitung und das Polieren zu fertigen Gussobjekten und die Bearbeitung von feinen Details kann ohne viel Mühe durchgeführt werden. Weiterhin besitzt die Legierung eine gelbliche Farbe, die aus ästhetischen Gründen bevorzugt wird. Keramisches Material kann direkt auf die Legierung aufgebrannt werden, Probleme mit dunkelgefärbten Oberflächen-Oxidschichten tauchen nicht auf.

**[0021]** Die Legierung besteht aus 35,5 bis 62,5% Silber, 4,1 bis 11,0% Indium, 5 bis 37,0% Gold, 0 bis 40,0% Platin, 0 bis 35% Palladium, 0 bis 9,5% Zink, Zinn, Gallium, Kupfer, 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, 0 bis 5,0% Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan, Vanadium, wobei alle Prozent-Angaben in Gewichts % sind.

**[0022]** Testreihen innerhalb der angegebenen Grenzen haben gezeigt, dass eine geeignete Dentallegierung mit einer erhöhten Stabilität aus der folgenden Zusammensetzung besteht: 38,0 bis 62,0% Silber, 4,5 bis 11,0% Indium, 5 bis 35% Gold, 0 bis 20,0% Platin, 8,0 bis 35,0% Palladium, 0 bis 7,0% Zink, Zinn, Gallium, Kupfer, 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan, Vanadium.

**[0023]** Weitere verwendbare Legierungen haben folgende Zusammensetzung: 40,0 bis 62,0% Silber, 5,0 bis 10,0% Indium, 5 bis 33,0% Gold, 0 bis 15,0% Platin, 10,0 bis 32,0% Palladium, 0 bis 7,0% Zink, Zinn, Gallium, Kupfer, 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan, Vanadium.

**[0024]** Eine weitere Legierung kann die folgende Zusammensetzung haben: 45,0 bis 62,0% Silber, 5,0 bis 10,0% Indium, 5 bis 20,0% Gold, 0 bis 15,0% Platin, 20,0 bis 35,0% Palladium, 0 bis 7,0% Zink, Zinn, Gallium, Kupfer, 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan, Vanadium.

**[0025]** Eine bevorzugte goldhaltige Legierung mit ästhetisch-gelber Farbe hat die folgende Zusammensetzung: 38,0 bis 55,0% Silber, 5,0 bis 10,0% Indium, 20,0 bis 35% Gold, 0 bis 15,0% Platin, 8,0 bis 20,0% Palladium, 0 bis 7,0% Zink, Zinn, Gallium, Kupfer, 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan, Vanadium.

**[0026]** Der Goldgehalt verbessert die Korrosionsbeständigkeit und wirkt daher gegen die höhere Korrosionsanfälligkeit, die sowohl hervorgerufen wird durch den niedrigeren Palladiumgehalt als auch durch die gleichzeitige Anwesenheit von Palladium und Indium. Auf der anderen Seite wird durch das Zusammenspiel von Gold, Palladium und Indium die Härte wunschgemäß erhöht.

**[0027]** Kupfer kann bis zu maximal 0,5% enthalten sein, oder gar nicht enthalten sein.

**[0028]** Die Zusammensetzung und charakteristischen physikalischen Eigenschaften der beispielhaften erfindungsgemäßen Legierungen werden nachfolgend in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Legierung	I	II	III	IV
Element	Gehalt	Gehalt	Gehalt	Gehalt
	%	%	%	%
Silber	42	42	45	42
Gold	32	32	32	32
Palladium	14,98	15	14,8	14,8
Indium	9	9	5	9
Platin	2	2	2	2
Ruthenium	0,02		0,2	0,2
Gallium			1	
Bor				
Zinn				

Tabelle 1

Physikalische Eigenschaft	Legierung I	Legierung II	Einheit
Schmelzintervall	990 – 1070	990 – 1070	°C
Dichte	12,7	12,7	g/cm <sup>3</sup>
Elastizitätsmodul	100	100	GPa
Wärmeausdehnung (25 – 500°C)	17 x 10 <sup>-6</sup>	17 x 10 <sup>-6</sup>	K <sup>-1</sup>
Farbe	Blaß gelb	Blaß gelb	
Härte HV5 gegossen	190	190	
Bruchdehnung A5	6,9	4,5	%
Korrosion (ISO 10271): Ionenabgabe	1,34	3,6	10 <sup>-6</sup> g/ cm <sup>2</sup> während 7d

Physikalische Eigenschaften	Legierung III	Legierung IV	Einheit
Schmelzintervall	995 - 1080	990 - 1075	°C
Wärmeausdehnung (25 – 500°C)	$17,2 \times 10^{-6}$	$16,9 \times 10^{-6}$	K <sup>-1</sup>
Farbe	Blaß gelb	Blaß gelb	

Tabelle 2

**[0029]** Zusammenfassend ist anzumerken, dass die vorgeschlagenen Legierungen

- a) mit ISO 9693 : 1999 und ISO 8891 : 1988 übereinstimmen, d.h. sie sind sowohl Dentalgusslegierungen als auch Metall-Keramikaufbrennfähige Legierungen, hauptsächlich, aber nicht ausschließlich für die Verblendung mit niedrigschmelzenden Keramiken mit einem hohem Wärmeausdehnungskoeffizienten.
- b) sehr gute mechanische Eigenschaften zeigen, insbesondere eine hohe Stabilität auch nach dem Aufbrennen von niedrigschmelzenden Keramiken mit hoher Expansion;
- c) eine gute Brennbarkeit während der verschiedenen Keramikbrände haben;
- d) eine sehr hohe Korrosions- und Anlaufbeständigkeit trotz des hohen Silbergehalts haben;
- e) in der Lage sind, hohe ästhetische Anforderungen zu erfüllen.
- f) insbesondere im Hinblick auf den Indiumgehalt überraschenderweise nicht die Korrosionsanfälligkeit zeigen, die bekannt ist von den Niedrigpreis-Legierungen vom Typ Silber-Palladium mit reduziertem Gold- und hohem Indiumanteil, die in den 1980er Jahren auf den Markt gebracht wurden.

**[0030]** Aus der Beschreibung und den beispielhaften Ausführungen ist der Fachmann in der Lage, auch Abweichungen der Erfindung zu entwickeln, ohne den durch die Ansprüche definierten Schutzbereich zu verlassen.

### Patentansprüche

1. Silberhaltige keramikaufbrennfähige Dentallegierung, bestehend aus 35,5 bis 62,5% Silber, 4,1 bis 11,0% Indium, 5,0 bis 37,0% Gold, 0 bis 40,0% Platin, 0,0 bis 35,0% Palladium, insgesamt 0 bis 9,5% Zink, Zinn, Gallium und/oder Kupfer, insgesamt 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium und/oder Ruthenium, insgesamt 0 bis 5,0% Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan und/oder Vanadium, wobei alle Prozent-Angaben Gewichts-% sind.

2. Dentallegierung nach Anspruch 1, bestehend aus: 38,0 bis 62,0% Silber, 4,5 bis 11,0% Indium, 5 bis 35,0% Gold, 0 bis 20,0% Platin, 8,0 bis 35,0% Palladium, insgesamt 0 bis 7,0% Zink, Zinn, Gallium und/oder Kupfer, insgesamt 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan und/oder Vanadium, wobei alle Prozent-Angaben Gewichts-% sind.

3. Dentallegierung nach Anspruch 1, bestehend aus: 40,0 bis 62,0% Silber, 5,0 bis 10,0% Indium, 5 bis 33,0% Gold, 0 bis 15,0% Platin, 10,0 bis 32,0% Palladium, insgesamt 0 bis 7,0% Zink, Zinn, Gallium und/oder Kupfer, insgesamt 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan und/oder Vanadium.

4. Dentallegierung nach Anspruch 1, bestehend aus: 45,0 bis 62,0% Silber, 5,0 bis 10,0% Indium, 5 bis 20,0% Gold, 0 bis 15,0% Platin, 20,0 bis 35,0% Palladium, insgesamt 0 bis 7,0% Zink, Zinn, Gallium und/oder Kupfer, insgesamt 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan und/oder Vanadium.

5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in welcher der Goldgehalt mindestens 10% beträgt.

6. Legierung nach Anspruch 5, in welcher der Goldgehalt mindestens 20% beträgt.

7. Dentallegierung nach Anspruch 1, bestehend aus: 38,0 bis 55,0% Silber, 5,0 bis 10,0% Indium, 20,0 bis 35,0% Gold, 0 bis 15,0% Platin, 8,0 bis 20% Palladium, insgesamt 0 bis 7,0% Zink, Zinn, Gallium und/oder Kupfer, insgesamt 0 bis 2,0% Iridium, Rhenium, Rhodium, Ruthenium, Bor, Kobalt, Chrom, Eisen, Germanium, Niob, Nickel, Silizium, Tantal, Titan, Mangan und/oder Vanadium.

8. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, in welcher kein Mangan enthalten ist.

9. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in welcher der Kupfergehalt höchstens 0,5% beträgt und bevorzugt kein Kupfer enthalten ist.

10. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Zahnersatzteilen, wobei eine Keramikschicht auf einen im Wesentlichen aus der Legierung bestehenden Körper aufgebracht wird.

11. Verwendung der Legierung nach Anspruch 10, wobei die Keramik einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von mindestens  $14,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  aufweist, bevorzugt innerhalb des Bereiches  $(14,5 \text{ bis } 16,5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

12. Zahnersatzteil hergestellt nach Anspruch 10 oder 11.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen