(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 692 18 202 T3** 2018.03.01

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 588 950 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **692 18 202.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US92/04553**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **92 91 3926.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1992/021632**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.05.1992**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **10.12.1992**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.03.1994**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **12.03.1997**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **11.10.2017**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.03.2018**

(51) Int Cl.: ***C03C 17/30*** (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert.

(30) Unionspriorität:
708467 **31.05.1991** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
MITRA, Sumita, B., Saint Paul, MN 55133-3427, US; CULLER, Scott, R., Saint Paul, MN 55133-3427, US; WANG, Bing, Saint Paul, MN 55133-3427, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON FLUOROALUMINOSILIKATGLÄSERN**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 4 IntPatÜG (in der Fassung v. 20.12.1991) vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Aluminiumfluorosilicatglas und Glas-Ionomerzemente.

Ausgangssituation

[0002] In den letzten Jahren haben in der Zahnmedizin Aluminiumfluorosilicat ("FAS")-Glas-Zemente, auch bekannt als "Glas-Ionomerzemente", eine breite Anwendung gefunden. Sie setzen Fluorid frei und sind damit kariostatisch. Allerdings sind sie auch relativ brüchig, was ihre geringe Querzugfestigkeit ("DTS") und geringe Bruchzähigkeit ("K_{1C}") zeigt. Glas-Ionomerzemente sind bei schwach belasteten Anwendungen wie Einlagen und Unterlagen stark verbreitet, sind jedoch anfällig für ein frühzeitiges Versagen bei restaurativen Anwendungen, Kernaufbau und anderen hochbelasteten Anwendungen. Dieses hat zu einer Begrenzung der klinischen Anwendung dieser ansonsten verdienstvollen Zemente geführt.

[0003] Die US-P-5 063 257 beschreibt Glas-Ionomerzemente, die eine polymerisierbare, ungesättigte organische Verbindung enthalten. In mehreren Beispielen dieser Patentschrift (z. B. Beispiele 6 bis 8 und 14 bis 16) wird das Aluminiumfluorosilicatglas mit einer wasserfreien alkoholischen Lösung eines ethylenisch ungesättigten Alkoxysilans behandelt. Das resultierende silanbeschichtete Glas wird getrocknet und später mit einer Polyacrylsäure- und einem Methacrylat-Monomer gemischt. In der vorgenannten Patentschrift wird eine Behandlung des Glases mit ungesättigten Carbonsäuren, wie beispielsweise Methacrylsäure, Acrylsäure und Maleinsäure, erwähnt, aber nicht exemplifiziert.

[0004] Die US-P-4 250 277 beschreibt einen aus einem behandelten Aluminiumboratglas hergestellten Zement. Die Behandlung umfaßt das Waschen des Glases mit Ammoniumphosphat, um die Abbindedauer des Zementes zu verlängern.

[0005] Die US-P-4 376 835 beschreibt ein Calciumaluminiumfluorsilicatglas, das mit einer Säure behandelt wurde. Die Behandlung soll die Wasserempfindlichkeit herabsetzen und die Abbindedauer verlängern.

[0006] Die US-P-4 652 593 beschreibt ein Metalloxid-Zement, der eine Mischung von Calciumoxid und Aluminiumoxid enthält. Die Oxid-Pulver werden mit einer wasserlöslichen, hochmolekularen Substanz beschichtet. Die Beschichtung soll die Bruchfestigkeit, die Hydrophilie und die Bearbeitungsdauer erhöhen und die Löslichkeit herabsetzen.

[0007] Die US-P-4 808 288 beschreibt Glas-Ionomerzementpulver, die durch starkes Zerkleinern eines Glases und einer Carbonsäure hergestellt werden. Die Pulver enthalten Carboxylat-Gruppen.

[0008] Die EP-A-0 323 120 und die US-P-4 872 936 beschreiben photohärtbare Zemente. Die letztere Patentschrift beschreibt das Behandeln einer wahlweise zugesetzten Füllung (z. B. mikrofeines Silica) mit Silan, beschreibt jedoch kein Glas-Ionomerpulver.

[0009] Die US-P-4 673 354 beschreibt Silanol-Lösungen, die zum Haftvermitteln von Dentalporzellan und Dentallegierungen verwendet werden können.

[0010] Die EP-A-0 345 961 offenbart ein ionomeres Silan-Kupplungsmittel und dessen Verwendung zum Verbinden eines Matrix-Polymers mit einem mineralischen Substrat. Das Kupplungsmittel wird dargestellt, indem die vereinigte Säurefunktionalität teilweise neutralisiert wird, die in einer Mischung eines säurefunktionellen Silans (oder dessen Metallsalzes) und eines säurefunktionellen Filmbildners mit einem Metall-Ion verliegt. Das Kupplungsmittel verbessert stark die Haftfestigkeit in feuchten Umgebungen und ist besonders geeignet für die Verwendung zum Ansetzen von mit Füllstoff versetzten Spritzgußmassen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Wir haben festgestellt, daß durch Behandeln des Aluminiumfluorsilicatglases mit einem ethylenisch ungesättigten Silanol wesentlich verbesserte Gläser erhalten werden können. Die behandelten Gläser lassen sich leicht mit wäßrigen Polyacrylsäure-Lösungen mischen, verfügen über eine hervorragende Freisetzung von Fluorid und ergeben Zemente mit verbesserter DTS und verbesserter Bruchzähigkeit.

[0012] In unserem Verfahren wird die Behandlungslösung mit einer Säure oder einer Base eingestellt, um eine nicht-neutrale Lösung zu schaffen (oder es wird ein Silan eingesetzt, das nicht nur ethylenisch ungesättigt, sondern auch säure- oder basefunktionell ist), wobei die Behandlung in Gegenwart von Wasser ausgeführt wird. Dementsprechend wird das Silan in ein Silanol überführt. Die Säure oder die Base und das Silanol reagieren mit dem Glas, und es wird ein verbessertes behandeltes Glas erhalten. Das behandelte Glas kann wahlweise mit einer zusätzlichen organischen Verbindung oder Mischung von Verbindungen behandelt werden, um Festigkeit und Bruchzähigkeit noch weiter zu verbessern. Die vorliegende Erfindung gewährt somit in einem ihrer Aspekte ein Verfahren zum Behandeln von Aluminiumfluorosilicatglas wie in den Ansprüchen definiert.

[0013] Darüber hinaus gewährt die Erfindung neuartige monomere, oligomere und polymere Alkoxysilane, die ein Grundgerüst aufweisen, an dem sich ethylenisch ungesättigte Gruppen und Carbonsäure-Gruppen befinden, wobei das Grundgerüst über eine Amid-Gruppe mit dem Alkoxysilan vereinigt ist.

[0014] Die behandelten Gläser der vorliegenden Erfindung lassen sich zu Zementen ansetzen, die über hervorragende physikalische Eigenschaften und eine breite klinische Anwendbarkeit verfügen.

Detaillierte Beschreibung

[0015] Kurz zusammengefaßt, umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren das Mischen eines feindispersen Aluminiumfluorosilicatglases mit einer säurehaltigen oder basischen wäßrigen Silanol-Behandlungslösung enthaltend Silanol in einer Menge von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, wobei das Silanol ethylenisch ungesättigt ist. Es kann eine große Vielzahl von Aluminiumfluorosilicatgläsern behandelt werden. Diese Gläser sind auf dem Gebiet gut bekannt und schließen Gläser ein, wie sie beispielsweise beschrieben wurden von den US-P-3 655 605; 3 814 717; 4 043 327; 4 143 018; 4 209 434 und 5 063 257. Das Glas enthält vorzugsweise ausreichend auslaugbares Fluorid zur Schaffung eines nützlichen kariostatischen Schutzes, wenn ein aus dem Glas erzeugter Zement in den Mund eingebracht wird. Das Glas ist vorzugsweise ausreichend feinverteilt, um ein leichtes Mischen, schnelles Härten und gute Verarbeitungseigenschaften bei zahnmedizinischen Anwendungen zu gewähren. Es kann jedes beliebige geeignete Mittel zum Pulverisieren oder Zerkleinern eingesetzt werden, um ein feindisperses Glas zu erzeugen. Ein geeignetes Vorgehen ist das Behandeln mit der Kugelmühle.

[0016] Die zur Erzeugung der Silanol-Behandlungslösung eingesetzten Ausgangs-Silane können ionisch oder nichtionisch oder eine Kombination davon sein und können monomer, oligomer oder polymer sein. Ionische Silane schließen anionische, kationische und zwitterionische Silane ein. Saure oder basische Silanol-Behandlungslösungen können zubereitet werden, indem ionische oder nichtionische Silane verwendet werden. Am meisten bevorzugt werden saure, ethylenisch ungesättigte, nichtionische Behandlungslösungen.

[0017] Ionische Ausgangs-Silane, die zur Erzeugung der Silanol-Behandlungslösung eingesetzt werden können, schließen ein: ”T2909.7” N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-N-methyl-N,N-diallylammoniumchlorid von der Petrarch Chemical Co., Inc., welches ein besonders bevorzugtes ionisches Silan ist.

[0018] In der Praxis der vorliegenden Erfindung verwendbare nicht-ionische Silane schließen solche ethylenisch ungesättigte Silane ein, die in Spalte 5, Zeilen 1 bis 17 der US-P-4 673 354 aufgeführt wurden. Ein bevorzugtes nichtionisches Silan ist gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

[0019] Die saure oder basische wäßrige Silanol-Behandlungslösung enthält ein monomeres, oligomeres oder polymeres Silanol. Die Säure oder Base in der Behandlungslösung kann sich an dem Silanol befinden, an dem Silan befinden, als eine separate Komponente vorliegen oder in Kombinationen davon. Die Behandlungslösung läßt sich mühelos durch auflösen eines monomeren, oligomeren oder polymeren Alkoxysilans in einem flüchtigen Lösemittel und Wasser herstellen. Es sollte der Lösung ausreichend Säure oder Base zugesetzt werden oder sich an dem Silan befinden, um die Hydrolyse des Silans zu einem Silanol zu fördern.

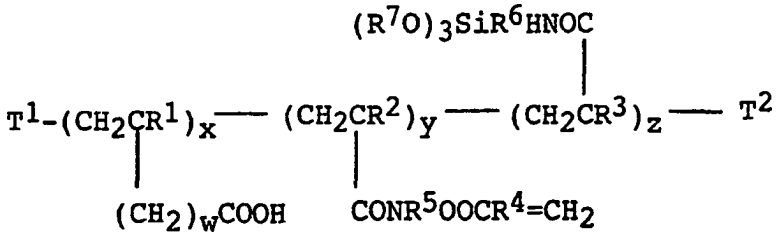
[0020] Eine bevorzugte Behandlungslösung ist eine saure wäßrige Silanol-Behandlungslösung, die ein monomeres, oligomeres oder polymeres, ethylenisch ungesättigtes Silanol enthält. Die Säure in der Behandlungslösung kann sich an dem Silanol befinden, an dem Silan befinden oder als eine separate Komponente vorliegen. Die Behandlungslösung läßt sich mühelos durch Auflösen eines monomere, oligomeren oder polymeren, ethylenisch ungesättigten Alkoxysilans in einem flüchtigen Lösemittel und Wasser herstellen. Es sollte ausreichend Säure der Lösung zugesetzt werden oder sich an dem Aloxysilan befinden, um die Hydrolyse des Alkoxysilans zu einem Silanol zu fördern.

[0021] Die bevorzugte Behandlungslösung kann wahlweise auch eine zusätzliche organische Verbindung oder Mischung von Verbindungen enthalten, die unabhängig über mindestens eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung verfügen sowie eine mittlere relative Molekülmasse aller zur Behandlung des Aluminiumfluorosilicatglases verwendeten Vertreter von bis zu entwa 5.000 Einheiten pro Doppelbindung, wobei die relative Molekülmasse jedes Vertreters die massegemittelte relative Molekülmasse ist, ermittelt in bezug auf einen Polystyrol-Standard und unter Verwendung der Gelpermeationschromatiographie. Mehr bevorzugt beträgt die mittlere relative Molekülmasse aller Vertreter pro Doppelbindung zwischen etwa 100 und 2.500 und am meisten bevorzugt zwischen etwa 250 und 1.000. Eine bevorzugte Menge einer zusätzlichen organischen Verbindung beträgt bis zu etwa 50 Gewichtsprozent, mehr bevorzugt etwa 5 und 30 Gewichtsprozent und am meisten bevorzugt etwa 10 und 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der Zementmischung. Die Behandlung des Aluminiumfluorosilicatglases mit der zusätzlichen organischen Verbindung oder Mischung von Verbindungen kann gleichzeitig oder nacheinander mit der Silanol-Behandlung erfolgen. Vorzugsweise folgt die Behandlung des Aluminiumfluorosilicatglases mit der zusätzlichen organischen Verbindung der Behandlung des Glases mit dem Silanol.

[0022] Das Alkoxysilan enthält vorzugsweise eine oder mehrere hydrolysierbare Alkoxy-Gruppen, eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Seitengruppen und wahlweise eine oder mehrere Carbonsäure-Seitengruppen. Geeignete monomere Alkoxysilane lassen sich mühelos durch Umsetzen einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die eine Gruppe mit aktivem Wasserstoff enthält, mit einem Alkoxysilan darstellen, das eine elektrophile Gruppe enthält. Ein besonders bevorzugtes Alkoxysilan ist ein Isocyanato-funktionelles Alkoxysilan. Geeignete ethylenisch ungesättigte Verbindungen umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure. Andere geeignete ethylenisch ungesättigte Verbindungen umfassen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, n-Allylamin und Styrylbenzylamin. Die ethylenisch ungesättigte Verbindung enthält vorzugsweise mindestens eine (und vorzugsweise zwei oder mehrere) Carbonsäure-Gruppen. Die Reaktion mit dem Isocyanat-funktionellen Alkoxysilan wird vorzugsweise mit weniger als dem stöchiometrischen Äquivalent von Carbonsäure-Gruppen zu Isocyanat-Gruppen ausgeführt, so daß das resultierende ethylenisch ungesättigte Alkoxysilan restliche, nichtumgesetzte Carbonsäure-Gruppen aufweist. Geeignete Isocyanat-funktionelle Alkoxysilane schließen Isocyanatethyltrimethoxysilan, Isocyanatpropyltrimethoxysilan und Isocyanatpropyltriethoxysilan ein.

[0023] Geeignete polymere Alkoxysilane lassen sich mühelos durch Umsetzen eines Isocyanat-funktionellen Alkoxysilans des vorstehend beschriebenen Typs mit einem Präkursor-Polymer darstellen, das über ethylenisch ungesättigte Seitengruppen und Gruppen von aktivem Wasserstoff an seinem Grundgerüst verfügt. Vorzugsweise sind mindestens einige der Gruppen mit aktivem Wasserstoff in dem Präkursor-Polymer Carbonsäure-Gruppen, die in ausreichendem stöchiometrischen Überschuß vorliegen, so daß einige der Carbonsäure-Gruppen nach der Reaktion mit dem Isocyanat-funktionellen Alkoxysilan zurückbleiben.

[0024] Bevorzugte Präkursor-Polymere, die sowohl ethylenisch ungesättigte Gruppen als auch Carbonsäure-Gruppen enthalten, wurden in der EP-A-0 323 120 beschrieben. Diese können mit einem Isocyanat-funktionellen Alkoxysilan umgesetzt werden, um eine besonders bevorzugte Klasse von neuartigen ethylenisch ungesättigten monomeren, oligomeren und polymeren Alkoxysilanen der Formel zu schaffen:



worin sind:
R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig H, CH_3, COOH oder CH_2COOH;
R^5 und R^6 unabhängig zweiwertige Alkylen-verknüpfende Gruppen;
jedes R^7 unabhängig eine Alkyl-Gruppe;
T^1 und T^2 unabhängig terminierende Gruppen, wie beispielsweise H oder Alkyl;
w 0 bis 12 und
x, y und z jeweils mindestens eins.

[0025] Vorzugsweise ist R^5 C_2H_4, R^6 C_3H_6, R^7 CH_3 oder C_2H_5, T^1 und T^2 sind H oder CH_3 und w ist 0 bis 6.

[0026] Geeignete zusätzliche organische Verbindungen für die Behandlung des Glases oder Füllmasse schließen Monomere, Oligomere oder Polymere ein. Wenn die zusätzliche organische Verbindung ein Monomer ist, kann das Monomer monofunktionell sein (d. h. es enthält lediglich eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung) oder multifunktionell sein (d. h. es enthält zwei oder mehrere Doppelbindungen). Gegenwärtig bevorzugte Monomere sind multifunktionell, wobei die gegenwärtig am meisten bevorzugten Monomere zwei Doppelbindungen enthalten.

[0027] Wenn die zusätzliche organische Verbindung ein Polymer ist, kann das Polymer ein lineares, verzweigtes oder cyclisches Polymer von ethylenisch ungesättigten Monomeren sein oder es kann eine polymere Verbindung sein, wie beispielsweise Polyester, Polyamid, Polyether, Polyethylenglykol, Polysaccharid, Cellulose, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyurethan, Poly(vinylchlorid), Poly(methylmethacrylat), Phenol-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd und Harnstoff-Formaldehyd.

[0028] Gegenwärtig bevorzugte zusätzliche organische Verbindungen enthalten sowohl ethylenisch ungesättigte Gruppen (z. B. Acrylat-, Methacrylat-, Alken- oder Acrylamid-Gruppen, die zu einer weiteren Härtungsreaktion in der Lage sind, d. h. Vernetzen oder Copolymerisieren mit sich selbst oder anderen Komponenten der Zementmischung) sowie hydrophile Gruppen (z. B. Ethylenoxy-Gruppen, Alkohol-Gruppen und Ester). Hydrophile Gruppen an zusätzlichen organischen Verbindungen können das Dispergieren der organischen Verbindung in der Behandlungslösung bei Behandlung des Glases unterstützen und können ebenfalls die Dispergierbarkeit des Glases in der zementbildenden Flüssigkeit fördern. Es wird davon ausgegangen, daß diese Vorteile in Mischungen von zusätzlichen organischen Verbindungen vorliegen, wenn eine Verbindung über keine oder wenige hydrophile Gruppen verfügt und eine andere Verbindung über viele hydrophile Gruppen. Bevorzugte zusätzliche organische Verbindungen enthalten Ethylenglykol-Gruppen.

[0029] Beispiele für geeignete zusätzliche organische Verbindungen schließen ein: mono-, di- oder polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate, wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Styrylacrylat, Allulacrylat, Glyceroldiacrylat, Glyceroltriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat (”TEGDMA”), Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat (z. B. ”PEG_{200}DMA”, ”PEG_{400}DMA” und ”PEG_{600}DMA” mit im Mittel 4,5; 9 bzw. 13,6 Ethylenglykol-Gruppen oder ”Einheiten”), 1,3-Propandioldiacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,3-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Sorbitolhexacrylat, Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethan, Tris-hydroxyethylisocyanurattriacrylat, β-Methacrylaminoethylmethacrylat, 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan (”BIS-GMA”), 2,2-Bis[4-(2-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propan, 2,2-Bis[4-methacryloyloxyphenyl]propan, ”SARTOMER” 350 (”SR350”, Sartomer Corp.) sowie Mischungen davon. Andere geeignete Monomere schließen ungesättigte Amide ein, wie beispielsweise 2-Acrylamidoglykolsäure, Methylen-bis-acrylamid, Methylen-bis-methacrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Tetraacrylamidoglycuril (”TAGU”) und Diethylentriamin-tris-acrylamid. Geeignete oligomere oder polymere Harze schließen Polyalkylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis zu 5.000 ein, acrylierte oder methacrylierte Oligomere, wie beispielsweise die in der US-P-4 642 126, acrylierte Urethane, wie beispielsweise ”SARTOMER” 9503, 9504 und 9505 (Sartomer Corp.), ”INTEREZ” CMD 8803, 8804 und 8805 (Radcure Specialties, Inc.) und ”PHOTOMER” 6060, 6110 und 6160 (Henkel Corp.) sowie acrylierte Polyester-Oligomere, wie beispielsweise ”EBERCRYL” 830 (Radcure Specialties, Inc.). Mischungen von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, Oligomeren oder Polymeren können auf Wunsch ebenfalls verwendet werden.

[0030] Beispiele für gegenwärtig bevorzugte zusätzliche organische Verbindungen schließen ein: mono-, di- oder polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate, wie beispielsweise Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat (z. B. ”PEG_{200}DMA”, ”PEG_{400}DMA” und ”PEG_{600}MA” mit einem Mittel von 4,5; 9 bzw. 13,6 Ethylenglykol-Gruppen oder ”Einheiten”), BIS-GMA, ”SARTOMER” 350 und Mischungen davon. Andere gegenwärtig bevorzugte Monomere schließen ungesättigte Amide ein, wie beispielsweise Tetraacrylamidoglycuril. Gegenwärtig bevorzugte oligomere oder polymere Harze schließen Polyalkylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis zu 5.000 ein.

[0031] Gegenwärtig am meisten bevorzugte zusätzliche organische Verbindungen schließen ein: Triethylenglykoldimethacrylat; Tetraethylenglykoldimethacrylat, ”PEG_{200}DMA”, BIS-GMA, ”SARTOMER” 350, Tetraacrylamidoglycuril sowie Mischungen davon.

[0032] Wie vorstehend erwähnt, enthält die Silanol-Behandlungslösung das monomere, oligomere oder polymere Silanol, Wasser und wahlweise flüchtiges Lösemittel. Das Silanol sollte in der Behandlungslösung in einer ausreichenden Menge vorliegen, um die DTS eines Glas-Ionomerzements, das aus einem reaktionsfähigen Pulver hergestellt wird, welches mit der Lösung behandelt wird, um mehr als den experimentellen Fehler der DTS-Messung zu erhöhen. Die Menge von Silanol in der Behandlungslösung beträgt 0,1 bis 20 Gewichtsprozent und mehr bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der Behandlungslösung.

[0033] Das Wasser in der Behandlungslösung erleichtert die Hydrolyse des Silans. Um eine vorzeitige Lösungskondensation des Silanols zu unterbinden, ist das Wasser vorzugsweise weitgehend frei von Fluorid und anderen Kontaminanten. Bevorzugt wird deionisiertes Wasser. Bevorzugte Mengen Wasser betragen etwa 20 bis etwa 99,9 Prozent und mehr bevorzugt etwa 30 bis etwa 95 Prozent, bezogen auf die Gesamtmasse der Behandlungslösung.

[0034] Die Säure oder Base in der Behandlungslösung sollte die Hydrolyse des Silans zu einem Silanol unterstützen können. Vorzugsweise befindet sich die Säure oder Base an dem Silan. Sofern sie als ein separater Bestandteil vorliegen, können die Säure oder die Base wasserlöslich und organisch oder anorganisch sein. Bevorzugte Säuren schließen Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Propansäure, Pentafluorpropansäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure, Citronensäure und Weinsäure ein. Essigsäure ist eine besonders bevorzugte separate Säure. Bevorzugte Basen schließen Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Bariumhydroxid, Lithiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sec-Butylamin und tert-Butylamin ein. Natriumhydroxid ist eine besonders bevorzugte separate Base. Quaternäre Ammoniumsalze, die unter Bildung einer sauren oder basischen Lösung hydrolysieren, können ebenfalls verwendet werden. Beispielsweise umfassen quaternäre Ammoniumsalze Ammoniumbromid, Ammoniumchlorid, Isothiouroniumbromid und Isothiouroniumchlorid ein.

[0035] Die Menge der Säure oder Base sollte, wie bereits ausgeführt, ausreichend sein, um die Hydrolyse zu Silan zu fördern. Die angestrebte Menge Säure oder Base kann ohne weiteres durch Messen des pH-Wertes der Behandlungslösung überwacht werden. Ein bevorzugter saurer pH-Wert beträgt 5 oder weniger, mehr bevorzugt etwa 1 bis etwa 4,5 und am meisten bevorzugt etwa 3 bis etwa 4. Ein bevorzugter basischer pH-Wert beträgt 8 oder mehr, mehr bevorzugt etwa 9 bis etwa 12 und am meisten bevorzugt etwa 9 bis 11.

[0036] Das wahlweise flüchtige Lösungsmittel in der Behandlungslösung dient zum Auflösen des Silans und zur Unterstützung der Bildung eines dünnen Films der Behandlungslösung auf dem feindispersen Glas. Alkohol- und Keton-Lösemittel werden bevorzugt. Besonders bevorzugte Lösemittel sind Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, tert-Butanol und Aceton. Das am meisten bevorzugte Lösemittel ist ein Alkohol, wie beispielsweise der durch Hydrolyse von z. B. Alkoxysilan erzeugte Alkohol. Methanol ist damit ein bevorzugtes Lösemittel für Methoxysilane und Ethanol ein bevorzugtes Lösemittel für Ethoxysilane.

[0037] Sofern verwendet, sollte die Menge des Lösemittels mindestens ausreichend sein, um das Silan aufzulösen und eine homogene einphasige Lösung zu bilden. Eine bevorzugte Lösemittelmenge beträgt etwa 40 Gewichtsprozent oder mehr, wobei die Mengen zwischen etwa 40% und 60 Gewichtsprozent am meisten bevorzugt werden.

[0038] Das Lösemittel kann bei der Ausführung der Hydrolyse des Silans unter heftigem Rühren und kontinuierlichem Zusatz der Bestandteile weggelassen werden. Das Silan verfügt in der Regel über eine geringe Löslichkeit in Wasser, während das Silanol jedoch eine gute Löslichkeit in Wasser aufweist und bevorzugt in Wasser extrahiert wird.

[0039] Die Bestandteile in der Behandlungslösung werden angesetzt, indem sie in einer beliebigen praktischen Reihenfolge gemischt werden. Normalerweise wird das Wasser (und Säure oder Base, sofern sie als separate Bestandteile vorliegen) mit dem Lösemittel und dem Silan vereinigt. Die resultierende Mischung wird für eine ausreichende Zeit gerührt, um die Hydrolyse des Silans zu fördern, und wird vorzugsweise vor dem Einsetzen einer Trübung verwendet (die eine unerwünschte Kondensation des Silanols anzeigt).

[0040] Das feindisperse Glas und die Behandlungslösung, die wahlweise zusätzliche organische Verbindung enthalten, werden durch Aufschlämmen oder andere praktische Mischmethoden vereinigt. Mischzeiten von mindestens 30 Minuten oder mehr werden bevorzugt, wobei Mischzeiten von etwa 1 bis etwa 2 Stunden besonders bevorzugt sind.

[0041] Das behandelte Glas kann unter Anwendung jeder beliebigen praktischen Methoden getrocknet werden. Die erforderliche Temperatur und Dauer des Trocknens hängt z. T. von der Flüchtigkeit des Lösemittels, von der Oberfläche des Glases und von der Art und Weise ab, in der die Trocknung ausgeführt wird. Trocknungszeiten lassen sich durch Standardmessungen des Gewichtsverlustes verifizieren. Empfohlen wird eine Ofentrocknung in einem Umluftofen mit bevorzugten Trocknungstemperaturen über Nacht von etwa 30°C bis 100°C.

[0042] Sofern angestrebt, kann das getrocknete und Silanol-behandelte Aluminiumfluorosilicatglas weiter mit einer Lösung einer zusätzlichen organischen Verbindung unter Anwendung jeder geeigneten Methode gemischt werden (z. B. Chargenmischen unter Verwendung Doppel-Planetenmischkneters oder eines Pulvermischers mit Zwillingstrommel). Die zusätzliche organische Verbindung wird derzeit vorzugsweise mit dem trockenen Glas ohne den Zusatz der Lösemittel gemischt, da dadurch die Notwendigkeit eines zweiten Trocknungsschrittes vermieden wird. Es können jedoch Lösemittel eingesetzt werden, um eine gleichmäßige Verteilung der zusätzlichen Behandlung zu erleichtern. Derartige Lösemittel können unter Anwendung von Standardmethoden entfernt werden, wie sie vorstehend erwähnt wurden. Zu harte Bedingungen sollten während der Schritte des Trocknens vermieden werden (z. B. übermäßig hohe Temperaturen oder längere Exponierung an Sauerstofffreier Atmosphäre), wodurch die ethylenisch ungesättigte Doppelbindung des behandelten Materials abgebaut werden könnte.

[0043] Nach der Behandlung wird das Glas vorzugsweise gesiebt oder geringfügig zerkleinert, um Agglomerate zu zerteilen. Das behandelte Glas kann in der vorliegenden Form gelagert oder auf Wunsch mit anderen Adjuvantien vereinigt werden, wie beispielsweise Pigmenten, nichtglasartigen Füllstoffen, Inhibitoren, Beschleunigern und anderen Bestandteilen, die dem Fachmann vertraut sind.

[0044] Das behandelte Glas kann zu einem Zement verarbeitet werden, indem es in Gegenwart von Wasser mit einer der Polysäuren vereinigt wird, die in konventionellen Glas-Ionomerzementen verwendet werden. Geeignete Polysäuren umfassen saure Flüssigkeiten, wie sie beispielsweise beschrieben wurden in den US-P-3 814 717 und 4 016 124, sowie mit Licht härtbare Flüssigkeiten, wie sie beispielsweise beschrieben wurden in den US-P-4 872 936 und 5 063 257 sowie in den EP-A-9 323 120 und 0 329 268.

[0045] Das behandelte Glas kann vorzugsweise die Fähigkeit zum Freisetzen klinisch verwendbarer Mengen von Fluorid-Ion bewahren, wenn es zu einem gehärteten Zement durch Mischen mit einer entsprechenden Polyalkensäure (z. B. wäßrige Polyacrylsäure) verarbeitet wird. Die Fluorid-Freisetzung läßt sich in herkömmlicher Weise unter Anwendung der in Beispiel 19 der EP-A-0 323 120 ausgeführten Prozedur messen. Bei einer Messung in dieser Weise verfügt das mit Silanol behandelte Glas vorzugsweise über eine stärkere Fluorid-Freisetzung als ein Vergleichsglas, das mit einer Silan-Behandlungslösung behandelt wurde.

[0046] Um die Fähigkeit einer Lichthärtung zu vermitteln, weisen aus dem behandelten Glas hergestellte Glas-Ionomerzemente vorzugsweise einen radikalischen Initiator auf, z. B. einen Photoinitiator. Geeignete Photoinitiatoren wurden in der EP-A-0 323 120 beschrieben. Der Zement kann Adjuvantien enthalten, wie beispielsweise Viskositätsregler, ethylenisch ungesättigte Harze, Surfaktanzien und andere Bestandteile, die dem Fachmann vertraut sind.

[0047] Die aus den erfindungsgemäßen behandelten Gläsern hergestellten Glas-Ionomerzemente werden nach konventionellen Methoden gemischt und klinisch zur Anwendung gebracht. Einen besonderen Nutzwert haben die Zemente jedoch bei klinischen Anwendungen, bei denen konventionelle Glas-Ionomerzemente normalerweise Mängel aufweisen. Derartige Gebiete umfassen hochbelastete Anwendungen, wie beispielsweise Restaurative (z. B. hinterer Zahnaufbau, Schneidezahnabdruck und umfangreicher Dentinersatz) sowie Kronenkernaufbauten.

[0048] Die Erfindung wird in den folgenden veranschaulichenden Beispielen weiter beschrieben, die nicht als Beschränkung des Schutzumfanges der Erfindung auszulegen sind. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen.

Vorbereitungsbeispiel 1

Monomeres, ethylenisch ungesättigtes, saures Alkoxysilan

[0049] Es wurde eine Lösung von 13 Teilen Itaconsäure in 88,6 Teilen trockenem Tetrahydrofuran (THF) in ein Glasreaktionsgefäß gegeben, das mit einem Rückflußkühler, einem Trocknungsrohr, Zugabeöffnung und

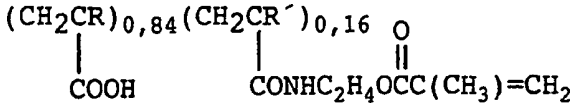
Rührwerk ausgestattet war. Danach wurden 0,1 Teile Dibutylzinndilaurat (DBTDL) und 0,06 Teile butyliertes Hydroxytoluol (BHT) dem Reaktionsgefäß zugesetzt. Die Temperatur wurde auf 45°C erhöht. Über eine Dauer von 65 Minuten wurden dem Reaktionsgemisch tropfenweise 24,7 Teile 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei 45°C gerührt. Die Untersuchung mit Hilfe der Infrarotspektroskopie (IR) zeigte, daß der Isocyanat-Peak bei 2.250 cm^{-1} nahezu verschwunden war. Unter Verwendung eines Luftstroms wurde das THF mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Eine geringe Menge von Feststoff setzte sich ab und wurde Filtration abgestrennt. Das Filtrat wurde mit Hilfe der IR analysiert und als eine Mischung der folgenden Isomeren bestimmt:
$H_2C=C(COOH)CH_2C(O)NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ und
$H_2C=C(CH_2COOH)C(O)NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$
IR-Daten: COOH, 1729 cm^{-1}; C=C(C))H, 1602 cm^{-1}; $C=CCH_2COOH$, 1630 cm^{-1}; $SiOC_2H_5$, 972 und 1114 cm^{-1}; und C(O)NH, 1582 cm^{-1}.

Vorbereitungsbeispiel 2

Ehtylenisch ungesättigtes saures Copolymer

[0050] In ein ähnliches Glas-Reaktionsgefäß, wie es im Vorbereitungsbeispiel 1 verwendet wurde (jedoch mit 2 Zugabeöffnungen) wurden 132, 9 Teile THF gegeben. Eine Zugabeöffnung wurde mit einer sauren Lösung beschickt, die 58,6 Teile Acrylsäure und 26,0 Teile Itaconsäure in 150,6 Teilen THF enthielt. Die andere Zugabeöffnung wurde mit einer Initiatorlösung beschickt, die 0,82 Teile Azobisisobutyronitril (AIBN) in 115 Teilen THF enthielt. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoff gespült und auf etwa 60°C unter mechanischem Rühren erhitzt. Die saure Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 9 Teilen je 15 Minuten und die Initiatorlösung mit einer Geschwindigkeit von etwa 4,5 Teilen je 15 Minuten zugesetzt. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wurde auf etwa 62°C–64°C gehalten. Nach Beendigung der Zugabe der sauren Lösung und der Initiatorlösung wurde das Reaktionsgemisch für 17 Stunden bei etwa 64°C gerührt. Die IR-Analyse zeigte, daß die ethylenisch ungesättigten Gruppen der Säure-Ausgangsstoffe nahezu verschwunden waren und daß die Polymerisationsreaktion beendet war.

[0051] Das Reaktionsgemisch ließ man auf etwa 35°C abkühlen. Es wurde eine Mischung von 0,15 Teilen BHT, 0,15 Teilen Triphenylstilben (TPS) und 1,03 Teilen DBTDL dem Reaktionsgefäß zugegeben. In das Reaktionsgemisch wurde ein Luftstrom eingeführt und die Temperatur auf etwa 40°C erhöht. Es wurde eine Lösung von 35,34 Teilen 2-Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) in 22 Teilen THF tropfenweise über eine Dauer von etwa 1,5 Stunden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine weitere Stunde bei etwa 40°C gerührt, gefolgt von einem Rühren für 18 Stunden bei etwa 20°C. Das Reaktionsgemisch wurde unter Vakuum zu einer sirupösen Konsistenz eingeengt. Sodann wurde es in dem Fünfachen seines Volumens mit Ethylacetat ausgefällt. Der resultierende Niederschlag wurde filtriert, mit Ethylacetat gewaschen und unter Vakuum in einem Luftstrom getrocknet. Die Polymerausbeute betrug 98% bezogen auf die Ausgangsmengen von Acrylsäure, Itaconsäure und IEM. Es wurden etwa 10% der Carbonsäure-Gruppen des Polymers mit dem IEM umgesetzt. Das resultierende ethylenisch ungesättigte saure Copolymer hatte die folgende Struktur:



worin R und R' unabhängig Wasserstoff, COOH oder CH_2COOH sind.

Vorbereitungsbeispiele 3 bis 5

Polymere, ethylenisch ungesättigte, saure Alkoxysilane

[0052] Das Copolymer von Vorbereitungsbeispiel 2 wurde mit einem Isocyanat-funktionellen Alkoxysilan durch Auflösen von 10,59 Teilen des Copolymers in 44,3 Teilen trockenem THF umgesetzt. Danach wurden Lösungen variierender Mengen von IPTES und 0,02 Teilen DBTDL in 4,43 Teilen THF in das Reaktionsgefäß gegeben. Jedes Reaktionsgemisch wurde für 18 Stunden bei 40°C gerührt. Die IR-Analyse zeigte ein faktisches Verschwinden des Isocyanat-Peaks. Die angestrebten Produkte wurden in 226 Teilen Ethylacetat ausgefällt, filtriert und unter Vakuum getrocknet. Die nominellen Zusammensetzungen der resultieren, polymeren, ethylenisch ungesättigten, sauren Silane sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Vorbereitungsbeispiel	IPTES Teile	Molprozent im Copolymer		
		COOH	$Si(OC_2H_5)_3$	C=C
3	1,31	81,8	4,2	16
4	2,47	75,6	8,4	16
5	3,75	71,4	12,6	16

IR-Daten; COOH, 1730 cm^{-1}; C=C, 1620 cm^{-1}; $SiOC_2H_5$, 960 und 1120 cm^{-1} und C(O)NH, 1530 cm^{-1}.

Vorbereitungsbeispiele 6 bis 8

Unbehandelte Aluminiumfluorosilicatgläser

[0053] Die in der nachfolgenden Tabelle II angegebenen Bestandteile wurden gemischt, in einem Lichtbogenofen bei etwa 1.350°C–1.450°C geschmolzen, aus dem Ofen in einen dünnen Strom vergossen und unter Verwendung von Kühlwalzen abgeschreckt, um amorphe, einphasige Aluminiumfluorosilicatgläser zu erzeugen.

Tabelle II

Bestandteil	Vorbereitungsbeispiel		
	6 Teile	7 Teile	8 Teile
SiO_2	37	37	37
AlF_3	23	23	23
SrO	20	0	20
CaF_2	0	20	0
Al_2O_3	10	10	10
$AlPO_4$	7	0	0
Na_3AlF_6	6	6	6
P_2O_5	4	0	4

[0054] Die Gläser der Vorbereitungsbeispiele 6, 7 und 8 wurden mit der Kugelmühle verarbeitet, um pulverisierte Fritten mit Oberflächen von 2,6; 3,3 bzw. 2,7 m^2/g zu schaffen. Die Messung erfolgte mit Hilfe der BET (Brunauer, Emmet und Teller)-Methode.

Vorbereitungsbeispiel 9

Behandelter nichtreaktionsfähiger Füllstoff

[0055] Es wurden 25,5 Teile Silica-Sol (”LUDOX” LS, E. I. du Pont de Nemours & Co.) durch raschen Zusatz von 0,255 Teilen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. In einem separaten Gefäß wurden 12,9 Teile mit Ionenaustauscher behandeltem Zirconylacetat (Magnesium Elektron Inc.) mit 20 Teilen deionisiertem Wasser verdünnt und die resultierende Lösung mit 0,255 Teilen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Das Silica-Sol wurde unter Rühren in die Zirconylacetat-Lösung gegossen und für eine Stunde gemischt, während die gerührte Mischung durch die Filter ”CUNO” mit 5 bzw. 1 Mikrometer (Commercial Intertech Corp.) filtriert wurde. Darüber hinaus wurde die gerührte und filtrierte Mischung durch ein 1 Mikrometer-”HYTREX”-Filter (Osmonics, Inc.) filtriert, gefolgt von einem 0,22 Mikrometer-”BALSTON”-Filter (Balston Inc.). Das Filtrat wurde in Schalen einer Tiefe von etwa 25 mm gegossen und bei 65°C in einem Umluftofen für etwa 24 Stunden getrocknet. Das resultierende getrocknete Material wurde aus dem Ofen entnommen und in einem Drehrohrofen (Harper Furnace Corporation) getrommelt, der auf 600°C vorerhitzt war. Es wurden 21 Teile kalzinierte Mikropartikel erhalten. Die kalzinierten Mikropartikel wurden in einer Trommel-Kugelmühle zerkleinert, bis sämtliche Mikropartikel einen Partikeldurchmesser von weniger als 10 Mikrometer aufwiesen. Die gemahlenen Mikropartikel wurden in Portionen von 0,3 Teilen in Brennkapseln gegeben und in einem Elektroofen (Harper Furnace Cor-

poration) in Luft für 1 Stunde bei 825°C gebrannt. Die gebrannten Mikropartikel ließ man in Luft abkühlen. Die gekühlten Mikropartikel wurden in hydrolysierten gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (”A-174”, Union Carbide Corp.) aufgeschlämmt, in einem Umluftofen getrocknet durch ein 74 Mikrometer-Sieb gesiebt. Die behandelten Füllstoffpartikel enthielten 11,1% Silan.

Vergleichsbeispiel 1

[0056] Unter Anwendung der in den Beispielen 6 und 7 der Patentschrift US-P-5 063 257 ausgeführten Prozedur (mit einigen geringfügigen Variationen, von denen angenommen wird, daß sie das Ergebnis nicht beeinträchtigen) wurde ein Silan-behandeltes Glas, eine Zementlösung und Zement folgendermaßen zubereitet: Unter Verwendung einer gelben Dunkelkammerbeleuchtung wurde das Glas von Vorbereitungsbeispiel 6 durch ein 74 Mikrometer-Sieb gesiebt. Es wurden 100 Teile des Glaspulvers in einem Becherglas mit 20 Teilen einer 10%igen Lösung A-174 in Ethanol zur Behandlung des Glases mit Silan gemischt. Die Mischung wurde für 2 Stunden über einem Dampftrockner bei 110°C erhitzt. 100 Teile der Silan-behandelten Pulver wurden in einem Mörser mit 1 Teil Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM) angerieben.

[0057] Es wurden vereinigt: 30 Teile eines Copolymers mit 4:1 Acrylsäure:Itaconsäure und einer mittleren relativen Molekülmasse (M_W) von etwa 17.500 (gemessen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) mit THF als GPC-Lösemittel und ausgewertet gegen einen Polystyrol-Standard), 30 Teile 2,2'-Bis[3-(4phenoxy)-2-hydroxypropan-1-methacrylat]propan, 10 Teile Di-2-methacryloxyethyltetramethylendicarbamat, 30 Teile destilliertes Wasser, 1,5 Teile Polyoxyethylensorbitanmonooleatester und 0,5 Teile Polyoxyethylensorbitanmonostearatester. Die Bestandteile wurden für 4,5 Stunden unter Verwendung eines Farbenmischers gemischt. Die resultierende wäßrige Zementlösung war trüb und nicht vollständig homogen. Es wurden 0,25 Teile Campherchinon (CPQ) und 0,05 Teile BHT der Lösung zugesetzt.

[0058] Das Silan-behandelte Pulver und die Zementlösung wurden für 1 Minute unter Verwendung eines Verhältnisses von 2,6:1 Pulver:Flüssigkeit (P:L) gemischt. Der resultierende Zement wurde in Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 4 mm verpackt, mit Siliconkautschuk-Stopfen verschlossen axial bei etwa 0,28 MPa komprimiert. Etwa 1,5 Minuten nach Beginn des Mischens wurde die Probe für 80 Sekunden an Licht zweier einander gegenüberliegender Härtungslampen mit Licht im sichtbaren Bereich exponiert (”VISILUX 2”-Härtungslampe, 3M). Zur Bestimmung der mittleren Druckfestigkeit (CS) und der DTS wurden fünf gehärtete Proben ausgewertet, indem die in Beispiel 14 der EP-A-0 323 120 beschriebenen Meßmethoden verwendet wurden. Es wurde ein Mittelwert von 130 MPa für CS und ein Mittelwert von 14,3 MPa für DTS erhalten. Unter Anwendung der in Beispiel 19 der EP-A-0 323 120 ausgeführten Meßmethode wurde die Fluor-Freisetzung bewertet. Die Ergebnisse der Messung der Fluor-Freisetzung sind in dem nachfolgenden ”Beispiel 1” ausgeführt.

Beispiel 1

[0059] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde das Glaspulver unter Anwendung der erfindungsgemäßen Methode behandelt. Es wurden 100 Teile des unbehandelten Glaspulvers von Vorbereitungsbeispiel 6 mit einer wäßrigen sauren Silanol-Lösung gemischt, die durch Vereinigen von 2,08 Teilen A-174-Silan, 25,3 Teilen Methanol und 24 Teilen Wasser sowie Ansäuern der Lösung auf einen pH-Wert von 3,5 mit Hilfe von Trifluoressigsäure (TFA) und Rühren für eine Stunde zubereitet wurde. Die IR-Analyse bestätigte das Vorhandensein eines Peaks bei etwa 3.510 cm^{-1}, was für die Anwesenheit einer Silanol-Gruppe kennzeichnend ist. Dieses Peak war nicht in der Silan-Behandlungslösung von Vergleichsbeispiel 1 vorhanden.

[0060] Das Glaspulver und die Silanol-Lösung wurden gemeinsam für 4,25 Stunden gerührt und sodann in einem Ofen bei 45°C über Nacht getrocknet. Das behandelte Glaspulver wurde durch ein 74 Mikrometer-Sieb gesiebt. Die Analyse mit Hilfe der DRIFT bestätigte des Vorhandensein von Peaks mit einem Zentrum bei etwa 1.550 bis 1.610 cm^{-1}, was für das Vorhandensein von Carboxylat-Ionen kennzeichnend ist. Diese Peaks waren nicht in dem behandelten Glas von Vergleichsbeispiel 1 vorhanden.

[0061] Beim Mischen mit einem P:L-Verhältnis von 2,6:1 und der Bewertung nach der in Vergleichsbeispiel 1 gegebenen Methode wurden Zemente mit einem Mittelwert von 152 MPa für CS und einem Mittelwert von 29 MPa für DTS erhalten. Obgleich der einzige Unterschied in dem Verfahren für dieses Beispiel (im Gegensatz zu Vergleichsbeispiel 1) in der Verwendung einer wäßrigen, sauren Silanol-Behandlungslösung bestand (anstelle einer wasserfreien Alkoxysilan-Behandlungslösung), war der beobachtete DTS-Wert um das 2-fache größer als der für das Vergleichsbeispiel 1.

[0062] Der erfindungsgemäße Zement wurde auf Fluorid-Freisetzung bewertet und mit dem Zement von Vergleichsbeispiel 1 verglichen. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle III

Tage	kumulative Fluorid-Freisetzung (Mikrogramm/g)	
	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1
0	3,0	13,2
12	51,8	362,0
32	59,7	726,0
41	69,4	756,1
84	170,4	1.100,4

[0063] Der erfindungsgemäße Zement zeigte eine sehr viel stärkere Fluorid-Freisetzung als der Vergleichszement.

Beispiele 2–8, Referenzbeispiele 9–11 und Beispiele 12–16

[0064] Bei den Beispielen 2 bis 5 wurde das Verfahren von Beispiel 1 unter Verwendung des Glases von Vorbereitungsbeispiel 6 wiederholt. In den Behandlungslösungen wurden ”A-174”-Silan, Methanol, Wasser und TFA eingesetzt. Die Zement-Testproben wurden unter Vereinigen der behandelten Gläser in einem P:L-Verhältnis von 1,4:1 mit der Flüssigkeit A in Tabelle IV erzeugt.

[0065] Die Behandlungslösung von Beispiel 6 wurde durch Mischen von A-174-Silan und Wasser und Einstellen des pH-Wertes der Lösung auf 3,01 mit Essigsäure und Rühren für eine halbe Stunde zubereitet. Das Glas von Vorbereitungsbeispiel 8 mit einer Oberfläche von 2,8 m^2/g anstelle von 2,7 m^2/g wurde mit der Behandlungslösung gemischt. Es wurden weitere 15 Teile Wasser zugesetzt und das Glaspulver und die Silanol-Lösung für 1,5 Stunden gerührt. Das behandelte Glas wurde über Nacht in einem Ofen bei 45°C getrocknet und sodann durch ein 74 Mikrometer-Sieb gesiebt. Die Zement-Testproben wurden durch Vereinigen des behandelten Glases bei einem P:L-Verhältnis von 2,2:1 mit Flüssigkeit B in Tabelle IV erzeugt.

[0066] Die Behandlungslösung von Beispiel 7 wurde durch Mischen von A-174-Silan und Wasser und Einstellen des pH-Wertes der Lösung auf 10,03 mit einer 10%igen Natriumhydroxid-Lösung und Rühren für eine Stunde zubereitet. Das Glas von Vorbereitungsbeispiel 8 wurde mit der Behandlungslösung gemischt, für 2,5 Tage bei 30°C getrocknet und zu einem feinen Pulver mit Hilfe einers Mörsers und eines Pistills angepastet. Die Zement-Testproben wurden durch Vereinigen der behandelten Gläser in einem P:L-Verhältnis von 2,2:1 mit der Flüssigkeit B in Tabelle IV erzeugt.

[0067] Die Behandlungslösungen von Beispiel 8 und der Referenzbeispiele 9–11 wurden durch Mischen der in Tabelle V aufgeführten ionischen Silane in Wasser und Einstellen des pH-Wertes der Lösung mit TFA und Rühren für eine Stunde zubereitet. Das Glas von Vorbereitungsbeispiel 8 wurde unabhängig mit der jeweiligen Behandlungslösung gemischt, für 2,5 Tage bei 30°C getrocknet und zu einem feinen Pulver unter Verwendung eines Mörsers und Pistills angerieben. Die Zement-Testproben wurden durch Vereinigen jedes der behandelten Gläser bei einem P:L-Verhältnis von 2,2:1 mit der Flüssigkeit B in Tabelle IV erzeugt.

[0068] In der Behandlungslösung von Beispiel 12 wurde das saure monomere Silan von Vorbereitungsbeispiel 1, Ehtanol und Wasser verwendet. Eine andere Säurezugabe war nicht erforderlich. Das Glas von Vorbereitungsbeispiel 6 wurde mit der Behandlungslösung gemischt und entsprechend der Beschreibung von Beispiel 1 getrocknet. Die Zement-Testproben wurden durch Vereinigen der behandelten Gläser bei einem P:L-Verhältnis von 1,4:1 mit Flüssigkeit A in Tabelle IV erzeugt.

[0069] In den Behandlungslösungen der Beispiele 13 bis 16 wurde das saure polymere Silan von Vorbereitungsbeispiel 3, Ethanol und Wasser verwendet. Ein anderer Säurezusatz war nicht erforderlich. Das Glas von Vorbereitungsbeispiel 6 wurde unabhängig mit jeder der Behandlungslösungen gemischt und entsprechend der Beschreibung von Beispiel 1 getrocknet. Die Zement-Testproben wurden durch Vereinigen der behandelten Gläser bei einem P:L-Verhältnis von 1,4:1 mit Flüssigkeit A in Tabelle IV erzeugt.

[0070] Es wurde eine Zementzusammensetzung (”Kontrolle A”) aus unbehandeltem Glas zubereitet und als Kontrolle ausgewertet. Eine weitere Kontrollzusammensetzung (”Kontrolle B”) wurde durch Behandeln von 100 Teilen Glas mit einer Behandlungslösung zubereitet, die 4 Teile des trockenen Copolymers von Vorbereitungsbeispiel 5 (d. h. ein Copolymer ohne Alkoxysilan-Gruppen), 25,1 Teilen Ethanol und 80 Teile Wasser enthielt. Es wurde eine abschließende Kontrollzusammensetzung (”Kontrolle C”) zubereitet, indem das Glas mit einer Behandlungslösung behandelt wurde, die 4 Teile eines Copolymers mit 4:1 Acrylsäure:Itaconsäure (hergestellt durch Extrahieren und Trocknen eines Teils des Reaktionsgemisches von Vorbereitungsbeispiel 2 vor der Zugabe von BHT, TPS, DBTDL bzw. IEM hergestellt wurde), 25,1 Teile Ethanol und 80 Teile Wasser enthielt.

[0071] Die Zement-Testproben wurden durch Vereinigen der behandelten Gläser mit einer zementerzeugenden Copolymer-Lösung zubereitet, die durch Mischen der in der nachfolgenden Tabelle IV angegebenen Bestandteile erzeugt wurde.

Tabelle IV

Bestandteile	Flüssigkeit A Teile	Flüssigkeit B Teile
Trockenes Copolymer von Vorbereitungsbeisp. 2	50	50
Wasser	30	30
2-Hydroxyethylmethacrylat	20	20
Diphenyliodoniumchlorid	2,5	0
Diphenyliodoniumhexafluorophosphat	0	1,0
CPQ	0,5	0,25
BHT	0	0,05

[0072] In der nachfolgenden Tabelle V sind die Beispiel-Nummer angegeben, der Typ des Silans, das Verhältnis von Silan:Alkohol:Wasser:Glas, der pH-Wert der Silanol-Behandlungslösung, der Anteil von Silanol an dem Glas in Gewichtsprozent (bezogen auf das Gewicht der Ausgangsmaterialien ohne Berücksichtigung des Geiwchtsverlustes der Alkoxy-Gruppen in dem hydrolysierten Silan oder des Gewichtsverlustes von Wasser infolge der Kondensation des Silanols auf der Glasoberfläche) und die Werte für CS und DTS für die fertigen Zemente.

Tabelle V

Beisp. Nr.	Silan	Verhältnis	pH	Gew.% Silanol	CS MPa	DTS MPa
		Silan:Alkohol:Wasser:Glas				
2	A-174	0,6:18,8:16:100	3,5	0,6	156	29
3	A-174	2:25,2:24:100	3,5	2	172	31
4	A-174	4:25:25:100	3,45	4	207	31
5	A-174	8:41,2:12:100	3,1	8	168	33
6	A-174	4:0:40:100	3,01	4	223	34
7	A-174	3,8:0:100:100	10,03	3,8	134	17
8	T2909.7	4,6:4,6:100:100	3,05	4,6	136	24
9 (*)	T2921	4,6:0:100:100	3,05	4,1	125	17
10 (*)	T2924	8,1:8,1:100:100	3,05	8,1	132	16
11 (*)	T2925	3,6:3,6:100:100	3,05	3,6	119	16
12	P.E.1[1]	4:25,1:80:100	3,2	4	140	31
13	P.E.3[2]	2:25,1:80:100	3,1	2	152	30
14	P.E.3	4:25,1:80:100	3,2	4	154	31

15	P.E.3	4:25,6:48:100	3,35	4	176	26
16	P.E.3	8:25,1:80:100	3,2	8	147	24
Kontr. A	kein	N. A.[3]	N. A.	0	143	15
Kontr. B[4]	kein	0:25,1:80:100	2,9	0	142	14
Kontr. C[5]	kein	0:25,1:80:100	1,6	0	136	18

[1] "P.E.1" = monomeres Silan von Vorbereitungsbeispiel 1
[2] "P.E.3" = polymeres Silan von Vorbereitungsbeipiel 3
[3] ... nicht zutreffend (keine Behandlung)
[4] ... Behandelt mit einer Behandlungslösung mit einem Gehalt von 4 Teilen Silan-freies, trockenes Copolymer von Vorbereitungsbeispiel 5 pro 100 Teile Glas.
[5] ... Behandelt mit einer Behandlungslösung, die ein Copolymer aus 4:1 Acrylsäure:Itaconsäure enthielt, welches Copolymer keine ethylenisch ungesättigte Stelle oder Alkoxysilan-Gruppen enthielt.
(*) Referenzbeispiel

[0073] Die vorstehend gezeigten Daten veranschaulichen die signifikanten Erhöhungen des DTS-Wertes, die durch die vorliegende Erfindung gewährt werden. Beispielsweise hatte der Zement der Kontrolle A einen DTS-Wert von 15 MPa, während die erfindungsgemäßen Zemente in vielen Fällen DTS-Werte aufwiesen, die um das 1,6- bis 2,2-fache höher waren (24 bis 33 MPa). Die erfindungsgemäßen Zemente wurden sich bei hochbelasteten Anwendungen daher sehr viel besser eignen.

[0074] Die erfindungsgemäßen Zemente hatten ebenfalls höhere DTS-Werte als die Zemente der Kontrolle B und Kontrolle C. Dieses demonstriert, daß die verbesserten DTS-Werte nicht allein auf die Verwendung der Behandlungslösungen zurückzuführen waren, die ethylenisch ungesättigte Copolymer oder saure Copolymere enthielten.

[0075] Die Zemente der Beispiele 7 und 8, der Referenzbeispiele 9–11 und von Kontrolle A wurden auf Fluorid-Freisetzung für den Tag 0 und nach 12 Tagen unter Anwendung der in Beispiel 19 der EP-A-0 323 120 ausgeführten Meßmethode ausgewertet und mit dem Zement von Vergleichsbeispiel 1 verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Beispiel	kumulative Fluorid-Freisetzung Mikrogramm/g	
	Tag 0	Tag 12
Vergleichsbeisp. 1	3,0	51,8
Kontrolle A	19,0	350,0
7	8,1	214,7
8	27,9	259,9
9 (*)	13,9	211,4
10 (*)	19,6	359,6
11 (*)	21,3	285,4

(*) Referenzbeispiel

[0076] Die erfindungsgemäßen Zemente zeigten eine sehr viel stärkere Fluorid-Feisetzung als der Vergleichszement.

Beispiel 17

[0077] Es wurde das Verfahren von Beispiel 14 unter Verwendung eines Glases mit einer Oberfläche von 3,6 m^2/g wiederholt. Das behandelte Glas wurde mit einer Copolymer-Lösung ähnlich der von Flüssigkeit A in Tabelle IV gemischt, jedoch die von einem anderen Copolymer hergestellt wurde. Das Copolymer wurde ähnlich dem Copolymer von Vorbereitungsbeispiel 5 hergestellt, jedoch unter Verwendung eines Acrylsäure:

Itaconsäure-Verhältnisses von 2:3 (das anhand der GPC in Copolymer mit einer M_W von 9.450 erzeugte) und Umsetzen von 34% der Carbonsäure-Gruppen des Copolymers mit IEM. Die unter Verwendung der resultierenden Copolymer-Lösung bei einem P:L-Verhältnis von 1,4:1 hergestellten Zemente hatten Werte von 170 MPa für CS und 31 MPa für DTS.

Beispiele 18 bis 22

[0078] Das Verfahren der Beispiele 2 bis 5 wurde unter Verwendung des Glases von Vorbereitungsbeispiel 7 wiederholt. Es wurden unterschiedliche Behandlungslösungen zusammen mit einer unbehandelten Kontrolle eingesetzt.

[0079] In den Behandlungslösungen der Beispiele 18, 19 und 20 wurden das polymere nichtionische Alkoxysilan von Vorbereitungsbeispiel 3, Methanol und Wasser eingesetzt. Eine andere Säurezugabe war nicht erforderlich. In der Behandlungslösung von Beispiel 21 wurden das polymere nichtionische Alkoxysilan von Vorbereitungsbeispiel 4, Ethanol und Wasser eingesetzt. Wiederum war keine andere Säurezugabe erforderlich. In der Behandlungslösung von Beispiel 22 wurden das polymere nichtionische Alkoxysilan von Vorbereitungsbeispiel 3, Ethanol und Wasser eingesetzt. Wiederum war keine andere Säurezugabe erforderlich. Die Kontrollzusammensetzung (”Kontrolle D”) enthielt unbehandeltes Glas. Die Copolymer-Lösung zur Erzeugung des Zementes war die Flüssigkeit A in Tabelle IV.

[0080] In der nachfolgenden Tabelle VII werden die Beispiel-Nummer, der Typ des Silans, das Verhältnis von Silan:Alkohol:Wasser:Glas, der pH-Wert der Silanol-Behandlungslösung, der Silanol-Anteil am Glas in Gewichtsprozent und die CS- und DTS-Werte für die fertigen Zemente angegeben.

Tabelle VII

Beisp. Nr.	Silan	Verhältnis Silan:Alkohol:Wasser:Glas	pH	Gew.% Silanol	CS MPa	DTS MPa
18	P.E.3[1]	2:25,1:100:100	4,2	2	156	28
19	P.E.3	4:25,1:100:100	3,2	4	172	34
20	P.E.4[2]	4:50,2:16:100	3,2	4	164	31
21	P.E.3	6:25,1:100:100	3,2	6	173	31
22	P.E.3	12:50,2:80:100	3,4	12	132	23
Kontr. D	keins	N. A.	N/A	0	164	21

[1] ”P.E.3” = polymeres nichtionisches Alkoxysilan von Vorb.beisp. 3
[2] ”P.E.4” = polymeres nichtionisches Alkoxysilan von Vorb.beisp. 4

[0081] Die vorstehend dargestellten Daten veranschaulichen ferner die signifikante DTS-Verbesserung, die durch die vorliegende Erfindung gewährt wird. Die aus einem Glas hergestellten Zemente, das unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt wurde, hatten höhere DTS-Werte als der Zement von Kontrolle D.

Beispiel 23

[0082] Die in der nachfolgenden Tabelle VIII angegebenen Bestandteile wurden miteinander gemischt und für 30 Minuten bei Umgebungstemperatur mit einem Magnetrührer gerührt.

Tabelle VIII

Bestandteil	Teile
A-174-Silan	2,0
Methanol	12,6
Wasser	12,5
Essigsäure	0,22

[0083] Die Mischung wurde zu 50,02 Teilen eines Glaspulvers zugesetzt, das ähnlich dem von Vorbereitungsbeispiel 6 war (jedoch eine Oberfläche von 2,8 m^2/g hatte) und für 1,5 Stunden bei Umgebungstemperatur aufgeschlämmt. Die Aufschlämmung wurde sodann in eine mit Kunststoff ausgekleidete Schale gegossen und für 20 Stunden bei 45°C getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde durch ein 74 Mikrometer-Sieb gesiebt.

[0084] Ein DRIFT-Spektrum des behandelten Pulvers zeigte Absorptionspeaks bei 2953, 2932, 2892, 1719, 1696, 1636, 1580, 1452 und 1400 cm^{-1}. Die letzten drei Pekas zeigen die Anwesenheit von Carboxylat-Ionen.

[0085] Es wurde eine Zementmischung durch Anpasten mit einem Spatel von 2,2 Teilen des behandelten Pulvers mit 1,0 Teilen einer Flüssigkeit ähnlich Flüssigkeit A in Tabelle IV erzeugt (jedoch mit 1,0 Teilen Diphenyliodoniumhexafluorophosphat anstelle von 2,5 Teilen Diphenyliodoniumchlorid). Der Zement hatte Werte von 210 MPa für CS und 30 MPa für DTS. Der Zement verfügte über eine hervorragende Ausgewogenheit der physikalischen Eigenschaften und des ästhetischen Aussehens.

Referenzbeispiel 24

Modifikation eines kommerziellen Aluminiumfluorosilicatglases

[0086] In einer Reihe von vier Versuchen wurde Glaspulver ”VITREBOND”-Glas-Ionomer-Einlage/Unterlage (3M) (Oberfläche 2,2–2,5 m^2/g) unabhängig mit variierenden Konzentrationen einer Silanol-Behandlungslösung behandelt. Die Silanol-Behandlungslösungen wurden zubereitet, indem unabhängig 0,0072 Teile, 0,036 Teile, 0,054 Teile und 0,259 Teile A-1100-Silan zu 12 Teilen deionisiertes Wasser unter Erzeugung von Behandlungslösungen mit 0,1%, 0,5%, 1,0% bzw. 5,0% Silanol zugesetzt wurde. Der pH-Wert der Lösungen betrug 10,8. Ein Zusatz von Base war nicht erforderlich. Nach dem Rühren für 30 Minuten wurden zu jeder Lösung 5 Teile VITREBOND-Glaspulver zugesetzt. Das jeweilige behandelte Glas wurde an der Luft trocknen gelassen und zu einem feinen Pulver unter Verwendung eines Mörsers und Pistills gemahlen. Zemente wurden zubereitet, indem unabhängig die behandelten Gläser mit einem P:L-Verhältnis von 1,4:1 mit einer zementbildenden Copolymer-Lösung gemischt wurden, hergestellt durch Mischen der in der nachfolgenden Tabelle IX angegebenen Bestandteile.

Tabelle IX

Bestandteile	Teile
Trockenes Copolymer von Vorb.beispiel 2	40
Wasser	36
2-Hydroxyethylmethacrylat	24
CPQ	0,5
BHT	0,05

[0087] Als ein Vergleich wurde eine Zementzusammensetzung (”Kontrolle E”) hergestellt, indem im gleichen P:L-Verhältnis unbehandeltes VITREBOND-Glaspulver und die zementbildende Flüssigkeit aus Tabelle IX gemischt wurden. In der nachfolgenden Tabelle X sind die Versuchs-Nummern angegeben, die Anteile von A-1100-Silan in Gewichtsprozent und die CS- und DTS-Werte für die fertigen Zemente.

Tabelle X

Versuch Nr.	Gew.% Silan	CS in MPa	DTS in MPa
1	0,1	89	19
2	0,5	80	10
3	1,0	63	6
4	5,0	72	13
Kontr. E	0	63	12

[0088] Die Daten in Tabelle X veranschaulichen die signifikante Verbesserung der physikalischen Eigenschaften, die durch den Zusatz einer geringen Menge von Silanol zu dem Glas (Versuch Nr. 1) gewährt werden.

Wenn größere Mengen Silanol zu dem Glas zugegeben werden (Versuch Nr. 2–4), wird es durch die stark herabgesetzte Bearbeitungszeit sehr schwer, genaue Festlegungen der physikalischen Eigenschaft zu erhalten.

Beispiel 25

Behandeltes Aluminiumfluorosilicatglas

[0089] Zu 2,0 Teilen A-174-Silan wurden 12,6 Teile Methanol, 12,6 Teile Wasser und 0,22 Teile Essigsäure zugesetzt. Die Bestandteile wurden miteinander gemischt und mit einem Magnetrührer für 30 Minuten bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Mischung wurde zu 50 Teilen eines Glaspulvers zugesetzt, das ähnlich dem von Vorbereitungsbeispiel 8 war, und wurde für 1,5 Stunden bei Umgebungstemperatur aufgeschlämmt. Die Aufschlämmung wurde sodann in eine mit Kunststoff ausgekleidete Schale gegossen und für 20 Stunden bei 45°C getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde durch ein 74 Mikrometer-Sieb gesiebt.

Beispiele 26 und 28–42 und Referenzbeispiel 27

[0090] Die Gläser von Vorbereitungsbeispiel 8 und Beispiel 25 und der Füllstoff von Vorbereitungsbeispiel 9 wurden mit einer oder mehreren zusätzlichen organischen Verbindungen behandelt, die in Tabelle XI aufgeführt sind. Die Behandlungen wurden ausgeführt, indem die reinen Lösungen (d. h. ohne das Hilfsmittel eines flüchtigen Lösemittels) der zusätzlichen organischen Verbindung oder Verbindungen mit dem Glas oder Füllstoff angemischt wurden, bis das Glas oder der Füllstoff gleichförmig überzogen waren. Mit der Ausnahme der Beispiele 41 und 42 war das behandelte Glas oder behandelte Füllstoff nach dem Auftrag der Behandlungslösung im wesentlichen ein trockenes Pulver. Im Gegensatz dazu wurden die Beispiele 41 und 42 mit ausreichend zusätzlicher organischer Verbindung derart beschichtet, daß die resultierende Mischung nicht mehr länger ein Pulver, sondern eher eine viskose Paste war.

[0091] Zement-Testproben wurden zubereitet, indem die behandelten Gläser und Füllstoffe mit einer zementerzeugenden Copolymer-Lösung (Flüssigkeit B von Tabelle IV) vereinigt wurden. Der relative Gewichtsanteil von zusätzlicher organischer Verbindung, Glas, Füllstoff und Flüssigkeit ist für die jeweilige Probe in Tabelle XI angegeben. Ebenfalls werden in der nachfolgenden Tabelle XI die Beispiel-Nummer, der Typ der zusätzlichen Beschichtung oder Beschichtungen und der Wert für CS, DTS und Bruchzähigkeit ("K_{1C}") für die jeweilige Probe angegeben. Die experimentellen Werte für CS, DTS und K_{1C} repräsentieren den Mittelwert von mindestens 5 Versuchsdurchläufen.

[0092] Die Bruchzähigkeit der Zement-Testproben wurde unter Anwendung der Kleinstab-Probekörpergeometrie gemessen. Nach heutiger Ansicht soll mit diesem Versuch das Widerstandsvermögen eines zahnärztlichen restaurativen Materials (z. B. ein Dental-Zement oder Verbundstoff) gegenüber Rißausbreitung gemessen werden. Die Proben der vorliegenden Erfindung wurden entsprechend der Beschreibung von L. M. Barker in einem Forschungsbeitrag unter dem Thema "Compliance Calibration of a Family of Short Rod and Short Bar Fracture Toughness Specimens"; Engineering Fracture Mechanics, Bd. 17, Nr. 4, S. 289–312, 1983, geprüft.

[0093] Die Probekörpergeometrie der Kleinstab-Probe wurde in der **Fig.** 1(a) auf Seite 291 in dem Beitrag von Barker dargestellt. Die Proben der vorliegenden Erfindung folgen dieser Geometrie mit den folgenden Abweichungen. Die Probekörper wurden zu Zylindern einer Länge von 8 mm und einem Durchmesser von 4 mm gepreßt und sodann entsprechend der Darstellung in der **Fig.** 1(a) unter Verwendung von Diamantsägen gekerbt. Im Zusammenhang mit der zu der **Fig.** 1(a) gehörenden Tabelle betragen für die Probekörper der vorliegenden Erfindung "B" 4 mm; "L" 8 mm; "l_O" 4 mm und "τ" 150 Mikrometer. Darüber hinaus befindet sich die Belastungslinie 2 mm vom Rand der Probe entfernt und der Kerbwinkel "θ" beträgt 56°.

[0094] Die Bruchzähigkeit von Zementen wurde unter Anwendung der folgenden Gleichung berechnet:

$K_{1C} = f(1/B)(F/B^{1,5})$ (Gleichung 3 bei Barker)

worin "F" die Bruchlast, "B" der Probekörperdurchmesser und "f(1/B)" den Spannungsintensitätsfaktor darstellt. Der Spannungsintensitätsfaktor wird unter Anwendung der Gleichung (6) des Beitrages von Barker berechnet und wurde experimentell mit 24,83 für die Probekörper der vorliegenden Erfindung ermittelt.

Tabelle XI

Beisp.	Tab. IV Flüssigk. B Teile	Beisp. 25 Teile	Vorb.-beisp.8 Teile	Vorb.-beisp.9 Teile	zus. org. Verbindung(en) Teile	CS MPa	DTS MPa	K_{1c} $MN/m^{1,5}$
F	12,5	--	75	--	--	63	12	0,87
G	12,5	--	--	75	(12,5) $PEG_{200}DMA$	210	15	0,49
H	12,5	75	--	--	(12,5) TEG	54	9	--
26	12,5	71	--	--	--	214	16	0,81
27 (*)	12,5	--	75	--	(12,5) $PEG_{200}DMA$	155	20	0,90
28	12,5	75	--	--	(12,5) $PEG_{200}DMA$	222	32	1,00
29	12,5	52,5	--	22,5	(12,5) $PEG_{200}DMA$	215	26	--
30	12,5	37,5	--	37,5	(12,5) $PEG_{200}DMA$	253	38	0,86
31	12,5	75	--	--	(12,5) $PEG_{400}DMA$	112	14	0,65
32	12,5	75	--	--	(12,5) $PEG_{600}DMA$	141	16	0,57
33	12,5	75	--	--	(12,5) TEGDMA	223	34	--
34	9,0	75	--	--	(16,0) TEGDMA/PC[1]	249	29	0,97
35	12,5	75	--	--	(6,25) $PEG_{200}DMA$ (6,25) Bis-GMA	262	31	1,08

[1] ... Triethylenglykoldimethacrylat, gesättigt mit Polycarbonat der Qualität "CALIBRE 300", verfügbar bei Dow Chemical Co.

(*) Referenzbeispiel

DE 692 18 202 T3 2018.03.01

Tabelle XI - Fortsetzung

Beisp.	Tab. IV Flüssigk. B Teile	Beisp. 25 Teile	Vorb.-beisp.8 Teile	Vorb.-beisp.9 Teile	zus. org. Verbindung(en) Teile	CS MPa	DTS MPa	K_{1c} $MN/m^{1,5}$
36	12,5	75	--	--	(6,25) $PEG_{200}DMA$ (6,25) BIS-GMA	249	28	--
37	12,5	75	--	--	(8,75) $PEG_{200}DMA$ (3,75) TAGU	230	21	--
38	12,5	37,5	--	37,5	(6,25) $PEG_{200}DMA$ (6,25) BIS-GMA	276	38	1,16
39	12,5	75,0	--	--	(12,5) SR350	221	33	0,50
40	8,0	36,0	--	36,0	(8) $PEG_{200}DMA$ (10) BIS-GMA (2) Glycerin-dimethacrylat	293	49	1,23
41	8,0	48,0	--	24,0	(8) $PEG_{200}DMA$ (10) Bis-GMA (2) Glycerin-dimethacrylat	273	47	1,21
42	8,0	72,0	--	--	(10) $PEG_{200}DMA$ (10) BIS-GMA	241	39	1,10

[0095] Die vorstehend gezeigten Daten veranschaulichen die signifikante Erhöhung der Werte für CS, DTS und K_{1C}, die durch die Behandlungen der vorliegenden Erfindung gewährt werden. Beispielsweise hatten das Kontrollbeispiel F (Verwendung von unbehandeltem Aluminiumfluorosilicatglas und ohne zusätzliche organische Beschichtung) und Beispiel 26 (Verwendung von Silanol-behandeltem Aluminiumfluorosilicatglas und

ohne Behandlung mit zusätzlicher organischer Verbindung) CS-Werte von 63 bzw. 214 MPa. Die erfindungsgemäßen Zemente, die sowohl über eine Silanol-Beschichtung als auch über eine Behandlung mit einer zusätzlichen organischen Verbindung verfügten, z. B. Beispiel 40, hatten CS-Werte bis zu 293 MPa. Der K_{1C}-Wert der unbehandelten Kontrolle, Beispiel F, betrug 0,87 $MN/m^{1,5}$, während in vielen Fällen erfindungsgemäße Zemente, die sowohl über eine Silanol-Beschichtung als auch über eine Behandlung mit einer zusätzlichen organischen Verbindung verfügten K_{1C}-Werte, die bis zum 1,4-fachen größer waren (1,23 $MN/m^{1,5}$). In ähnlicher Weise hatten die erfindungsgemäßen Zemente DTS-Werte mit dem 2- bis 4-fachen des Wertes der unbehandelten Kontrolle.

[0096] Referenzbeispiel 27 veranschaulicht die Verbesserung, die unter Verwendung von Gläsern erhalten werden kann, die die Behandlung mit der zusätzlichen organischen Verbindung, nicht jedoch die Silanol-Behandlung nach der vorliegenden Erfindung aufweisen. Ein direkter Vergleich von Referenzbeispiel 27 und Kontrollbeispiel F veranschaulicht die Vorteile der zusätzlichen organischen Beschichtung, wenn keine Silanol-Behandlung zur Anwendung gelangt ist (Der CS-Wert ist von 63 MPa auf 155 MPa erhöht, während die DTS- und K_{1C}-Werte einen mäßigeren Anstieg zeigen).

[0097] Kontrollbeispiel G veranschaulicht den Nutzen einer weiteren Behandlung von Silanol-behandelten, nichtreaktionsfähigen Füllstoffpartikeln mit einer zusätzlichen organischen Verbindung. Während die CS- und DTS-Werte dieser Kontrolle durchaus respektabel sind (210 bzw. 15 Mpa), ist der Wert für die Bruchzähigkeit relativ klein (0,49 $MN/m^{1,5}$). Es wird angenommen, daß dieses auf die Unfähigkeit des nichtreaktionsfähigen Füllstoffes zurückzuführen ist, an der Reaktion des Zementes mit der Flüssigkeit B teilzunehmen. Wenn dieser Füllstoff mit einem reaktionsfähigen Glas gemischt wird (z. B. entweder das Glas von Vorbereitungsbeispiel 8 oder Beispiel 25) verbessern sich die CS, DTS und die Bruchzähigkeit. Beispiele 29, 30, 38, 40 und 41 exemplifizieren diese Kombination.

[0098] Kontrollbeispiel H veranschaulicht die Wirkung einer Beschichtung eines Silanol-behandelten Aluminiumfluorosilicatglases mit einer Triethylenglykol(”TEG”)-Verbindung. Diese Verbindung unterscheidet sich von den erfindungsgemäßen Lösungen darin, daß sie zu einer weiteren Polymerisation nicht in der Lage ist (d. h. TEG ist unfähig, entweder an der Reaktion des Zementes oder an einer Härtungsreaktion mit den anderen Monomeren oder Polymeren der Zementzusammensetzung teilzunehmen). Kontrollbeispiel H hat geringere CS- und DTS-Werte als ein Zement unter Verwendung eines unbehandelten Glases.

[0099] Obgleich die vorliegende Erfindung unter Verwendung bestimmter veranschaulichender Beispiele beschrieben wurde, ist davon auszugehen, daß sie nicht auf die in der Beschreibung ausgeführten speziellen beispielhaften Ausführungsformen beschränkt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von Aluminiumfluorosilicatglas, umfassend die Schritte:
(a) Mischen von feinverteiltem Aluminiumfluorosilicatglas mit einer sauren oder basischen wäßrigen Silanol-Lösung, enthaltend Silanol in einer Menge von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, bei welchem das Silanol ethylenisch ungesättigt ist, und
(b) Trocknen des Glases.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Silanol ionisch ist und mindestens zu 0,1% hydrolysiert ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Silanol nichtionisch ist und mindestens zu 0,1% hydrolysiert ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung sauer ist und sich die Säure an dem Silanol befindet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung sauer ist und sich die Säure an dem Silan befindet, von dem das Silanol gebildet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung basisch ist und sich die Base an dem Silanol befindet.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung basisch ist und sich die Base an dem Silan befindet, von dem das Silanol gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Silanol über eine oder mehrere Carbonsäure-Seitengruppen verfügt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Silanol die Formel $R_nSi(OH)_{4-n}$ hat, worin R eine nichthydrolysierbare, polymerisierbare, organische Gruppe ist und n eins bis drei ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung sauer ist und die Säure als separate Komponente der Lösung vorliegt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung basisch ist und die Base als eine separate Komponente der Lösung vorliegt.

12. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem die Säure ausgewählt wird aus: Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Propansäure, Pentafluorpropansäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure, Citronensäure und Weinsäure, und das Lösemittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, tert-Butanol und Aceton.

13. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die Base ausgewählt wird aus: Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid, Bariumhydroxid, Lithiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sec-Butylamin und tert-Butylamin, und das Lösemittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, tert-Butanol und Aceton.

14. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welchem die Lösung enthält: 0,1 bis 20 Gewichtsprozent Silanol und 80 bis 99,9 Gewichtsprozent Wasser.

15. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welchem das Glas ferner mit einer zusätzlichen organischen Verbindung behandelt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei welchem die zusätzliche organische Verbindung mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, ausgewählt aus Acrylaten und Methacrylaten.

17. Verfahren nach Anspruch 15, bei welchem die zusätzliche organische Verbindung ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts pro Doppelbindung von zwischen 100 und 5.000 hat.

18. Verfahren nach Anspruch 15, bei welchem die zusätzliche organische Verbindung Polyethylenglykoldimethacrylat umfaßt.

19. Verfahren nach Anspruch 15, bei welchem die Silanol-Lösung und die zusätzliche organische Verbindung nacheinander auf das Glas aufgetragen werden.

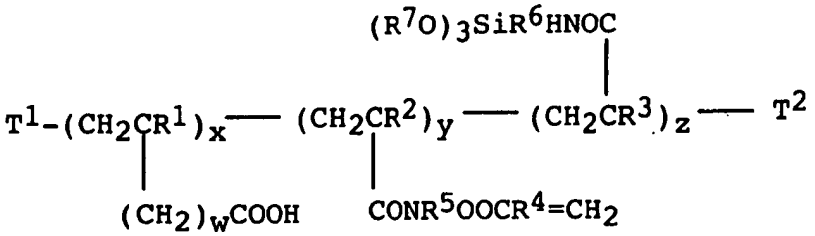
20. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung 0,1 bis 20 Gewichtsprozent Silanol, mindestens 40 Gewichtsprozent flüchtiges Lösemittel und 20% bis 60 Gewichtsprozent Wasser enthält.

21. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Silanol, Wasser und ausreichend Säure enthält, um einen pH-Wert von 1 bis 4,5 zu vermitteln.

22. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Silanol, Wasser und ausreichend Base enthält, um einen pH-Wert von 8 bis 12 zu vermitteln.

23. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, bei welchem das getrocknete behandelte Glas härtet, wenn mit wäßriger Polyacrylsäure gemischt wird und einen Tag nach dem Mischen mit der Polyacrylsäure Fluorid in einer Menge, die mindestens äquivalent zu einem ähnlichen Glas ist, das keine Silanol-Behandlung aufweist, freigesetzt wird.

24. Ethylenisch ungesättigte, polymere Alkoxysilane der Formel:



worin sind:
R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig H, CH_3, COOH oder CH_2COOH;
R^5 und R^6 unabhängig zweiwertige, Alkylen-verknüpfende Gruppen;
R^7 jeweils unabhängig eine Alkyl-Gruppe;
T^1 und T^2 unabhängig terminierende Gruppen, wie beispielsweise H oder Alkyl;
w 0 bis 12; sowie
x, y und z jeweils mindestens eins.

25. Alkoxysilane nach Anspruch 24, bei welchen x, y und z etwa 1 sind.

26. Alkoxysilane nach Anspruch 24, bei welchen R^5 C_2H_4 ist, R^6 C_3H_6 ist, R^7 CH_3 oder C_2H_5 ist, T^1 und T^2 H oder CH_3 sind und w 0 bis 6 ist.

Es folgen keine Zeichnungen