



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH**

700 387 B1

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C03C** **3/089** (2006.01)
A61K **6/027** (2006.01)
G21F **1/06** (2006.01)
C03C **3/095** (2006.01)
C03C **4/08** (2006.01)
C03C **3/093** (2006.01)

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 01986/09

(22) Anmeldedatum: 23.12.2009

(43) Anmeldung veröffentlicht: 13.08.2010

(30) Priorität: 13.02.2009
DE 10 2009 008 954.3

(24) Patent erteilt: 13.12.2013

(45) Patentschrift veröffentlicht: 13.12.2013

(73) Inhaber:
SCHOTT AG, Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz (DE)

(72) Erfinder:
Dr. Simone Monika Ritter, 55131 Mainz (DE)
Dr. Oliver Hochrein, 55130 Mainz (DE)
Sabine Pichler-Wilhelm, 84028 Landshut (DE)

(74) Vertreter:
Rottmann, Zimmermann + Partner AG, Merkurstrasse 25
8400 Winterthur (CH)

(54) **Röntgenopakes bariumfreies Glas und dessen Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft ein zirkonhaltiges BaO- und PbO-freies röntgenopakes Glas mit einem Brechungsindex n_d von 1,480 bis 1,517 und einer hohen Röntgenopazität mit einer Aluminiumgleichwertdicke von mindestens 180%. Das Glas basiert auf dem System $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CS}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3$ mit Zusätzen von Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O und/oder ZrO_2 . Das Glas kann insbesondere als Dentalglas oder als optisches Glas eingesetzt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein barium- und bleifreies, röntgenopakes Glas und dessen Verwendung.

[0002] Im Dentalbereich werden für die Zahnrestauration zunehmend Kunststoff-Dentalmassen eingesetzt. Diese Kunststoff-Dentalmassen bestehen üblicherweise aus einer Matrix aus organischen Harzen und verschiedenen anorganischen Füllstoffen. Die anorganischen Füllstoffe bestehen überwiegend aus Pulvern von Gläsern, (Glas-) Keramiken, Quarz oder anderen kristallinen Stoffen (z.B. YbF_3), Sol-Gel-Materialien oder Aerosilen und werden der Kunststoffmasse als Füllmaterial zugegeben.

[0003] Durch die Verwendung von Kunststoff-Dentalmassen sollen mögliche schädliche Nebenwirkungen von Amalgam vermieden sowie ein verbesserter ästhetischer Eindruck erzielt werden. Abhängig von der Auswahl der Kunststoff-Dentalmassen können sie für unterschiedliche Zahnrestaurationsmassnahmen verwendet werden, beispielsweise für Zahnfüllungen, und auch für Befestigungen wie Kronen, Brücken und Inlays, Onlays etc.

[0004] Das Füllmaterial als solches soll beim Aushärten den durch die Polymerisation der Harz-Matrix bedingten Schrumpf minimieren. Liegt beispielsweise eine starke Adhäsion zwischen Zahnwand und Füllung vor, kann ein zu grosser Polymerisationsschrumpf zu einem Bruch der Zahnwand führen. Ist die Adhäsion hierfür nicht ausreichend, kann ein zu grosser Polymerisationsschrumpf die Bildung von Randspalten zwischen Zahnwand und Füllung bewirken, welche Sekundärkaries fördern können. Darüber hinaus werden an die Füllstoffe bestimmte physikalische und chemische Anforderungen gestellt: Das Füllmaterial muss zu möglichst feinen Pulvern zu verarbeiten sein. Je feiner das Pulver ist, desto homogener ist das Erscheinungsbild der Füllung. Gleichzeitig verbessert sich die Polierbarkeit der Füllung, was über die Verminderung der Angriffsfläche zu einer verbesserten Abrasionsfestigkeit und dadurch zu einer längeren Haltbarkeit der Füllung führt. Damit die Pulver gut zu verarbeiten sind, ist es darüber hinaus wünschenswert, wenn die Pulver nicht agglomerieren. Dieser unerwünschte Effekt tritt insbesondere bei Füllmaterialien auf, die mit Hilfe von Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden.

[0005] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn der Füllstoff mit einem funktionalisierten Silan beschichtet wird, da dadurch die Formulierbarkeit der Dentalmasse erleichtert wird und die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Dabei werden vornehmlich die Oberflächen der Füllstoffpartikel zumindest teilweise mit dem funktionalisierten Silan belegt.

[0006] Darüber hinaus sollen die Kunststoff-Dentalmasse in ihrer Gesamtheit und damit auch der Füllstoff hinsichtlich ihrer Brechzahl und Farbe möglichst gut an das natürliche Zahnmaterial angepasst sein, damit sie möglichst wenig von dem umliegenden gesunden Zahnmaterial unterschieden werden kann. Für dieses ästhetische Kriterium spielt ebenfalls eine möglichst kleine Korngrösse des pulverisierten Füllstoffs eine Rolle.

[0007] Weiterhin wichtig ist, dass die thermische Ausdehnung der Kunststoff-Dentalmasse im Verwendungsbereich, d.h., üblicherweise zwischen -30°C und $+70^\circ\text{C}$, derjenigen des natürlichen Zahnmaterials angepasst ist, um eine ausreichende Temperatur-Wechselbeständigkeit der Zahnrestaurationsmassnahme zu gewährleisten. Auch durch eine zu hohe thermische Wechselbelastung können Spalte zwischen den Kunststoff-Dentalmassen und dem umliegenden Zahnmaterial entstehen, die wiederum bevorzugte Angriffspunkte für Sekundärkaries darstellen können. In der Regel werden Füllstoffe mit einem möglichst geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet, um die grosse thermische Ausdehnung der Harz-Matrix zu kompensieren.

[0008] Eine gute chemische Beständigkeit der Füllstoffe gegenüber Säuren, Laugen und Wasser sowie eine gute mechanische Stabilität bei Belastungen wie z.B. aufgrund der Kaubewegung kann darüber hinaus zu einer langen Lebensdauer der Zahnrestaurationsmassnahmen beitragen.

[0009] Für die Behandlung von Patienten ist es ferner unbedingt erforderlich, dass Zahnrestaurationsmassnahmen im Röntgenbild sichtbar sind. Da die Harz-Matrix selbst im Röntgenbild in der Regel unsichtbar ist, müssen die Füllstoffe für die notwendige Röntgenabsorption sorgen. Ein solcher Füllstoff, der Röntgenstrahlung ausreichend absorbiert, wird röntgenopak genannt. Für die Röntgenopazität sind in der Regel Bestandteile des Füllstoffes, beispielsweise bestimmte Komponenten eines Glases, oder Zusatzstoffe verantwortlich. Solche Zusatzstoffe nennt man auch Röntgenopaker. Ein gebräuchlicher Röntgenopaker ist YbF_3 , welches in kristalliner, gemahlener Form dem Füllstoff zugesetzt werden kann.

[0010] Die Röntgenopazität von Dentalgläsern oder -materialien wird nach DIN ISO 4049 relativ zur Röntgenabsorption von Aluminium als Aluminiumgleichwertdicke (ALGWD) angegeben. Die ALGWD ist die Dicke einer Aluminium-Probe, die die gleiche Absorption bewirkt wie eine 2 mm dicke Probe des zu prüfenden Materials. Eine ALGWD von 200% bedeutet also, dass ein Glasplättchen mit planparallelen Oberflächen von 2 mm Dicke dieselbe Röntgenabschwächung bewirkt wie ein Aluminiumplättchen von 4 mm Dicke. Analog bedeutet eine ALGWD von 150%, dass ein Glasplättchen mit planparallelen Oberflächen von 2 mm Dicke dieselbe Röntgenabschwächung bewirkt wie ein Aluminiumplättchen von 3 mm Dicke.

[0011] Weil die Kunststoff-Dentalmasse in der Anwendung üblicherweise aus Kartuschen in Kavitäten eingefüllt und dort modelliert wird, soll sie häufig im nicht ausgehärteten Zustand thixotrop sein. Das heisst, dass ihre Viskosität beim Ausüben von Druck abnimmt, während sie ohne Druckeinwirkung formstabil ist.

[0012] Bei den Kunststoff-Dentalmassen sind weiterhin Dentalzemente und Komposite zu unterscheiden. Bei Dentalzementen, auch Glasionomerzemente genannt, führt die chemische Reaktion der Füllstoffe mit der Harz-Matrix zum Aushärten der Dentalmasse, weshalb durch die Reaktivität der Füllstoffe die Aushärtungseigenschaften der Dentalmasse und damit deren Bearbeitbarkeit beeinflusst wird. Es handelt sich hierbei oftmals um einen Abbindevorgang, dem ein

radikalisches oberflächiges Aushärten, beispielsweise unter der Einwirkung von UV-Licht, vorausgeht. Composite, auch Füllungskomposite genannt, enthalten dahingegen weitergehende chemisch weitestgehend inerte Füllstoffe, da ihre Aushärteverhalten durch Bestandteile der Harz-Matrix selbst bestimmt werden und eine chemische Reaktion der Füllstoffe hierfür oftmals störend ist.

[0013] Weil Gläser aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen eine Werkstoffklasse mit vielfältigen Eigenschaften repräsentieren, werden sie häufig als Füllstoffe für Kunststoff-Dentalmassen eingesetzt. Andere Anwendungen als Dentalwerkstoff, entweder in reiner Form oder als Komponente eines Materialgemisches, sind ebenso möglich, beispielsweise für Inlays, Onlays, Verblendmaterial für Kronen und Brücken, Material für künstliche Zähne oder sonstiges Material für prothetische, konservierende und/oder präventive Zahnbehandlung. Solche Gläser in der Anwendung als Dentalwerkstoff werden allgemein Dentalgläser genannt.

Wünschenswert sind neben den oben beschriebenen Eigenschaften des Dentalglases auch die Freiheit von als gesundheitsschädlich eingestuftem Barium und/oder Bariumoxid (BaO) und ebenfalls dem von Blei und/oder Bleioxid (PbO).

[0014] Ferner ist es ebenfalls wünschenswert, dass die Dentalgläser als Komponente Zirkonoxid (ZrO_2) enthalten. ZrO_2 ist in den technischen Anwendungsgebieten der Zahntechnik und der Optik ein verbreiteter Werkstoff. ZrO_2 ist sehr gut biologisch verträglich und zeichnet sich durch Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen aus. Es wird für alle Zahnversorgungen in Form von Kronen, Brücken, Inlays, Geschiebearbeiten und Implantate eingesetzt.

[0015] Dentalgläser stellen somit besonders hochwertige Gläser dar. Solche Gläser können ebenfalls in optischen Anwendungen eingesetzt werden, insbesondere, wenn die Anwendung von der Röntgenopazität des Glases profitiert. Da die Röntgenopazität bedeutet, dass das Glas elektromagnetische Strahlung im Bereich des Röntgenspektrums absorbiert, sind entsprechende Gläser gleichzeitig Filter für Röntgenstrahlung. Empfindliche elektronische Bauteile können durch Röntgenstrahlung geschädigt werden. Bei elektronischen Bildsensoren kann der Durchgang eines Röntgenquants beispielsweise den entsprechenden Bereich des Sensors beschädigen oder zu einem unerwünschten Sensorsignal führen, welches beispielsweise als Bildstörung und/oder Störpixel wahrnehmbar ist. Daher ist es für bestimmte Anwendungen erforderlich oder zumindest vorteilhaft, die elektronischen Bauteile vor der Röntgenstrahlung zu schützen, indem diese durch entsprechende Gläser aus dem Spektrum der einfallenden Strahlung herausgefiltert werden.

[0016] Zahlreiche Dentalgläser und andere optische Gläser sind aus dem Stand der Technik bekannt.

[0017] Die Schrift DE10 2004 026 433 beschreibt Glas oder Glaspulver mit mittlerer Partikelgrösse $<1\mu\text{m}$. Diese können unter anderem als Dentalgläser eingesetzt werden. Der sehr weit beanspruchte Zusammensetzungsbereich spiegelt jedoch nicht die Besonderheiten des erfindungsgemässen Glases wieder. Mit dem weiten Zusammensetzungsbereich sind chemisch wenig resistente und mit geringer Röntgenopazität ausgestattete Gläser ebenso beschrieben. Keins der Patentbeispiele erfüllt die besonderen Eigenschaften in Kombination.

[0018] DE 3 524 605 C2 umfasst fluorhaltige Gläser für Lichtwellenleiter erzeugt durch Ionenaustausch. Aus den bereits genannten Gründen ist F in Dentalgläsern unerwünscht.

[0019] Das Glas kann ausserdem 0–2 Mol% Cs_2O enthalten. Mit diesem Anteil an CS_2O und nur ggf. vorhandenen Röntgenopakern wie BaO , SrO , PbO von 0 bis 1 Mol% kann in diesem Glassystem eine hohe Röntgenopazität nicht erreicht werden. Ausserdem ist der K_2O -Anteil mit 6–18 Mol% eine sehr gute Beständigkeit nicht gegeben.

[0020] Ein Dentalwerkstoff mit mindestens drei Komponenten, ein polymerisierbares Bindemittel, ein amorpher Füllstoff wie SiO_2 und Glas bzw. Glaskeramik und einem Röntgenopaker wird mit DE 4 029 230 beschrieben. Die Röntgenopazität wird hier durch den Zusatz eines sogenannten Röntgenopakers wie Ytterbiumtrifluorid erreicht. Auf letztere kann beim erfindungsgemässen Glas verzichtet werden.

[0021] DE 60 315 684 betrifft ein Glasfüllmaterial zur Verwendung in Dentalverbundstoffen und Dentalwiederherstellung. Die Summe der Alkalien ist mit 0,05 bis 4 Mol% zu gering, um ein so gutes Aufschmelzen zu gewährleisten, dass ein hoher Durchsatz realisiert werden kann. Ein hoher Durchsatz ist vor allem für ein wirtschaftliches Arbeiten von Bedeutung.

[0022] Schrift DE 10 2005 019 958 beansprucht Gläser zur Verwendung als Blitzlampenglas. Blitzlampenglas ist bevorzugt Cs_2O - und alkalifrei, dafür aber erdalkalihaltig (Summe aus MgO , CaO , SrO , BaO = 2–30 Gew.-%). Die Erfindungsgemässen Gläser verzichten ganz auf Erdalkalien; auf BaO und SrO aus oben genannten Gründen, und CaO und MgO , um den niedrigen Brechwert neben den unbedingt erforderlichen Komponenten CS_2O und La_2O_3 , die beide den Brechwert erhöhen und vor allem die Röntgenopazität gewährleisten, zu realisieren. Ausserdem führen schon geringe Mengen CaO zur Verstärkung der mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Vickers Härte. Eine erhöhte Vickers Härte ist jedoch nachteilig beim Mahlprozess. Es kommt zu vermehrtem Abrieb an den Mahlkörpern, und der Prozess dehnt sich zeitlich aus.

[0023] DE 10 2006 012 116 beschreibt Glasfaserkabel zur Datenübertragung. Die darin beanspruchten Gläser sind nur bedingt Röntgenopak. Eine essentielle Komponente für die Röntgenopazität wird nur mit <2 Gew.-% La_2O_3 angegeben. Es ist jedoch neben CS_2O ein höherer La_2O_3 als 2 Gew.-% notwendig.

[0024] Die Schrift US 3 529 946 beschreibt ein Verfahren zur Härtung der Oberfläche durch Ionenaustausch. Das dazu geeignete Glas enthält zwingend u.a. TiO_2 , auf das im erfindungsgemässen Glas verzichtet wird. TiO_2 verschiebt die UV-Kante des Glases in den längerwelligen Bereich und verschiebt damit den Farbort des Glases in ungewünschte Bereiche. Das Dentalglas soll weiss sein.

[0025] Ausserdem ist Li_2O zwingend mit 2,5 bis 4 Gew.-% enthalten, um den Ionenaustausch zu gewährleisten. Genau dieser Effekt ist beim Dentalglas unerwünscht. Das Glas soll gegen jegliche Auslaugung stabil sein. Auf Li_2O wird im erfindungsgemässen Glas bevorzugt verzichtet. Li_2O wird schnell aus dem Glas ausgelaugt und kann in der Gegenwart von Zahnmaterial zu einer Verringerung der Beständigkeit desselben führen. Ferner wird das Glas durch die Auslaugung selbst destabilisiert, und auch die Transparenz kann negativ beeinflusst werden, so dass die Auslaugung auch für optische Gläser vermieden werden sollte.

[0026] US 5 132 254 umfasst einen Kompositwerkstoff. Die darin enthaltene Glas- bzw. Glaskeramik-Matrix enthält zwingend Erdalkalioxide >25%. Auf Erdalkalioxide wird aus genannten Gründen im erfindungsgemässen Glas verzichtet. Siehe auch Schrift DE 10 2005 019 958.

[0027] Den in dem Stand der Technik genannten Gläsern ist gemeinsam, dass sie entweder wenig witterungsbeständig und/oder nicht röntgenopak sind und darüber hinaus oftmals schwierig oder teuer herzustellen sind oder umwelt- und/oder gesundheitsschädliche Komponenten enthalten.

[0028] Aufgabe der Erfindung ist es, ein barium- und bleifreies röntgenopakes niedrigbrechendes Glas mit der Brechzahl n_d von 1,480 bis 1,517 bereitzustellen. Das Glas soll als Dentalglas und als optisches Glas geeignet sein. Es soll dabei preiswert herzustellen sein und dennoch hochwertig und körperverträglich sowie zum passiven und aktiven Zahnschutz geeignet sein und hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, des Abbindeverhaltens von umgebenden Kunststoffmatrizen sowie der Langzeitstabilität und der Festigkeit vorzügliche Eigenschaften aufweisen. Ferner ist es eine weitere Aufgabe der Erfindung, dass das erfindungsgemässe Glas extrem witterungsbeständig sein muss.

[0029] Das erfindungsgemässe Glas soll in seiner Grundmatrix ferner frei von farbgebenden Komponenten wie z.B. Fe_2O_3 , TiO_2 , AgO , CuO etc. sein, um einen optimalen Farbort und damit Anpassung an die Zahnfarbe und/oder bei optischen Anwendungen das durchtretende Spektrum der elektromagnetischen Strahlung zu ermöglichen.

[0030] Die Aufgabe wird gelöst durch das Glas gemäss den unabhängigen Ansprüchen. Bevorzugte Ausführungsformen und Anwendungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

[0031] Das erfindungsgemässe Glas weist einen Brechungsindex n_d von 1,480 bis 1,517 auf. Es ist damit sehr gut an die zur Verfügung stehenden Dentalkunststoffe und/oder Epoxidharze in diesem Brechungsindexbereich angepasst, wodurch es die an ein Dentalglas-Kunststoff-Komposit gestellten ästhetischen Anforderungen nach einem natürlichen Aussehen hervorragend erfüllt.

[0032] Das erfindungsgemässe Glas erreicht die Eigenschaften barium- und/oder bleihaltiger Dentalgläser bzgl. der geforderten Röntgenabsorption ohne Einsatz von Barium- und/oder Blei oder anderer gesundheitlich bedenklicher Substanzen. Die Röntgenabsorption und somit die Röntgenopazität wird hauptsächlich durch den Gehalt von CS_2O und/oder La_2O_3 erreicht, welche entweder einzeln oder in Kombination zu mehr als 8 Gew.-% in dem erfindungsgemässen Glas enthalten sind. Sowohl CS_2O als auch La_2O_3 gelten als gesundheitlich unbedenklich.

[0033] Das erfindungsgemässe Glas weist eine Aluminiumgleichwertdicke (ALGWD) von mindestens 180% auf. Dies bedeutet, dass ein Glasplättchen aus dem erfindungsgemässen Glas mit planparallelen Oberflächen und einer Dicke von 2 mm mindestens dieselbe Röntgenschwächung bewirkt wie ein Aluminiumplättchen von 3,6 mm Dicke.

[0034] Als Basis beinhaltet das erfindungsgemässe Glas SiO_2 mit einem Anteil von 63 bis 70 Gew.-% als glasbildende Komponente. Höhere Gehalte an SiO_2 können zu unvorteilhaft hohen Schmelztemperaturen führen, während ausserdem die Röntgenopazität nicht erreicht werden kann.

[0035] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Glases sieht einen Gehalt von 64 bis 69 Gew.-% SiO_2 vor. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von SiO_2 von 64 bis 68 Gew.-%.

[0036] B_2O_3 ist in dem erfindungsgemässen Glas im Bereich von 12 bis 16 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 12 bis 15 Gew.-% enthalten. B_2O_3 dient als Flussmittel. Neben der erniedrigenden Wirkung auf die Schmelztemperatur führt der Einsatz von B_2O_3 gleichzeitig zur Verbesserung der Kristallisationsstabilität des erfindungsgemässen Glases. Höhere Anteile als etwa 16 Gew.-% werden in diesem System nicht empfohlen, um die gute chemische Beständigkeit nicht zu gefährden.

[0037] Um das Aufschmelzen des Glases zu erleichtern, sind in dem erfindungsgemässen Glas in Summe mindestens 11 Gew.-% bis höchstens 18 Gew.-% Alkalioxide enthalten.

[0038] Alkalioxide können allerdings die chemische Beständigkeit eines Glases vermindern. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt von Alkalioxiden 11 bis 17 Gew.-% und besonders bevorzugt 12 bis 16 Gew.-%.

[0039] Im Einzelnen beträgt der Gehalt der Alkalioxide erfindungsgemäss 2 bis 7 Gew.-% K_2O , 0 bis 3 Gew.-% Na_2O , 6 bis 13 Gew.-% Cs_2O und 0 bis 1 Gew.-% Li_2O in dem Glas.

[0040] K_2O trägt im besonderen Masse zum besseren Schmelzen eines SiO_2 - und ggf. ZrO_2 -haltigen Glases bei. Bevorzugt beinhaltet ein erfindungsgemässes Glas deshalb 3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 3,5 bis 5,5 Gew.-% K_2O .

[0041] Der Gehalt von Li_2O beträgt bevorzugt von 0 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt ist das erfindungsgemässe Glas frei von Li_2O .

[0042] Bevorzugt ist das erfindungsgemässe Glas ebenso frei von CeO_2 und TiO_2 .

[0043] Cs_2O trägt ebenfalls zur Verbesserung der Schmelzbarkeit bei, dient aber gleichzeitig zur Erhöhung der Röntgenopazität und Einstellung des Brechwertes. Bevorzugt ist Cs_2O von 7 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Gew.-% in einem erfindungsgemässen Glas enthalten.

[0044] Wie bereits beschrieben, muss die Bedingung $\text{Cs}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 > 8$ Gew.-% erfüllt sein, um die benötigte Röntgenopazität zu enthalten.

[0045] La_2O_3 selbst kann in dem erfindungsgemässen Glas von mehr als 2 bis 7 Gew.-% enthalten sein. Wie beschrieben sorgt es, zusammen mit Cs_2O und/oder ZrO_2 , für die Röntgenopazität und zur Einstellung des Brechwertes des Glases.

[0046] Bevorzugt beträgt der Gehalt von La_2O_3 allerdings 2,5 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 5,5 Gew.-%.

[0047] Das erfindungsgemässe Glas kann ferner ZrO_2 mit einem Anteil 0 bis 4 Gew.-% beinhalten. Durch diesen Zirkongehalt werden die mechanischen Eigenschaften und hier besonders die Zug- und Druckfestigkeit verbessert sowie die Sprödigkeit des Glases herabgesetzt. Ausserdem leistet die Komponente einen Anteil an der Röntgenopazität des Glases.

[0048] Bevorzugt ist ein ZrO_2 -Gehalt von 0 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%.

[0049] Der maximale Anteil von 4 Gew.-% an ZrO_2 sollte hier neben einer zu starken Erhöhung des Brechwertes ausserdem wegen der Neigung zur Entmischung des ZrO_2 in Silikatgläsern nicht überschritten werden. Die entmischten Bereiche wirken als Streuzentren für durchtretendes Licht analog dem Tyndall-Effekt. Bei Dentalgläsern stören diese Streuzentren den ästhetischen Eindruck, weshalb entmischte Gläser in der Dentalanwendung nicht akzeptiert werden, und in einem optischen Glas beeinflussen die Streuzentren die Transmission im allgemeinen auf negative Weise, so dass entmischte Gläser in den meisten optischen Anwendungen ebenfalls unerwünscht sind.

[0050] Im erfindungsgemässen Glas kann ebenfalls Al_2O_3 im Bereich von 0 bis 4 Gew.-% enthalten sein. Al_2O_3 ermöglicht u.a. eine gute chemische Resistenz. Allerdings sollte ein Al_2O_3 -Gehalt von etwa 4 Gew.-% nicht überschritten werden, um die Viskosität des Glases vor allem im Heissverarbeitungsbereich nicht so weit zu erhöhen, dass das Glas schwer zu schmelzen ist. Ausserdem sind höhere Anteile als <7 Gew.-% nachteilig für das Aufschmelzen des ZrO_2 -enthaltenden Glases.

[0051] Bevorzugt beinhaltet ein erfindungsgemässes Glas daher Al_2O_3 von 0,5 bis 3 Gew.-% und mehr bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%.

[0052] Um eine hohe Röntgenopazität und entsprechend besonders grosse Werte der Aluminiumgleichwertdicke zu erreichen, sehen es bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Glases vor, dass Cs_2O und/oder La_2O_3 in Summe von 9 bis 18 Gew.-%, bevorzugt von 9 bis 17 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 17 Gew.-% in dem Glas enthalten sind.

[0053] Es ist ebenso möglich und von der Erfindung umfasst, den genannten Substanzen weitere hinzuzugeben. So ist es möglich, dass ein erfindungsgemässes Glas ausserdem ZnO , WO_3 und/oder Nb_2O_5 und/oder HfO_2 und/oder Ta_2O_5 und/oder Gd_2O_3 und/oder Sc_2O_3 und/oder Y_2O_3 einzeln oder in beliebigen Kombinationen zusätzlich bis zu einem Anteil von jeweils 2 Gew.-% beinhaltet.

Erfindungsgemäss ist ebenfalls vorgesehen, dass zusätzlich SnO_2 optional von 0 bis 2 Gew.-% in dem Glas enthalten sein kann.

[0054] Wie beschrieben, ist das erfindungsgemässe Glas frei von als gesundheitsschädlich eingestuften Bariumverbindungen und/oder Bariumoxid (BaO) und dem toxischen Blei, Bleiverbindungen und/oder Bleioxid (PbO). Auf die Zugabe anderer umweltschädlichen und/oder gesundheitsschädlicher Substanzen wird bevorzugt verzichtet. Insbesondere ist in einem bevorzugten erfindungsgemässen Glas ebenfalls kein SrO enthalten, weil dieses in gesundheitsrelevanten Anwendungen ebenfalls nicht akzeptiert wird.

[0055] Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemässe Glas auch vorzugsweise frei von anderen, in den Ansprüchen und/oder dieser Beschreibung nicht genannten Komponenten, d.h., gemäss einer derartigen Ausführungsform besteht das Glas im Wesentlichen aus den genannten Komponenten. Der Ausdruck «im Wesentlichen bestehen aus» bedeutet dabei, dass andere Komponenten höchstens als Verunreinigungen vorliegen, jedoch der Glaszusammensetzung nicht als einzelne Komponente beabsichtigt zugegeben werden.

[0056] Allerdings sieht es die Erfindung auch vor, das erfindungsgemässe Glas als Basis weiterer Gläser zu verwenden, bei denen dem beschriebenen erfindungsgemässen Glas bis zu 5 Gew.-% weitere Komponenten zugegeben werden können. In einem solchen Fall besteht das Glas zu mindestens 95 Gew.-% aus dem beschriebenen erfindungsgemässen Glas.

[0057] Die erfindungsgemässen Gläser zeichnen sich allesamt durch eine sehr gute chemische Beständigkeit aus, was zu einer grossen Reaktionsträgheit im Zusammenspiel mit der Harz-Matrix und damit mit einer sehr guten Langlebigkeit der gesamten Dentalmasse führt.

[0058] Es ist selbstverständlich auch möglich, die Farberscheinung des Glases durch die Zugabe von dazu gebräuchlichen Oxiden anzupassen. Zur Färbung von Gläsern geeignete Oxide sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise seien CuO und CoO genannt, die für diese Zwecke bevorzugt von 0 bis 0,1 Gew.-% zugesetzt werden können.

[0059] Die Erfindung umfasst darüber hinaus Glaspulver aus den erfindungsgemässen Gläsern. Die Glaspulver werden durch bekannte Verfahren erzeugt, wie beispielsweise in der DE 4 100 604 C1 beschrieben. Das erfindungsgemässe Glaspulver weist bevorzugt eine mittlere Korngrösse bis zu 40 µm oder von bis zu 20 µm auf. Bevorzugt sind insbesondere mittlere Korngrössen von 0,4 bis 4 µm, aber auch Nanopulver mit mittleren Korngrössen von 50 bis 400 µm. Andere Korngrössen und/oder Korngrössenverteilungen sind von der Erfindung umfasst. Das vorgenannte Glaspulver kann als Ausgangsmaterial für die Verwendung der erfindungsgemässen Gläser als Füllstoffe und/oder Dentalgläsern im Allgemeinen dienen.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche des Glaspulvers mit den gebräuchlichen Methoden silanisiert. Durch die Silanisierung kann erreicht werden, dass die Bindung der anorganischen Füllstoffe an die Kunststoffmatrix der Kunststoff-Dentalmasse verbessert wird.

[0061] Von der Erfindung umfasst sind ebenfalls optische Elemente, welche das erfindungsgemässe Glas enthalten. Als optische Elemente werden alle Gegenstände und insbesondere Bauteile verstanden, welche für optische Anwendungen eingesetzt werden können. Dies können Bauteile sein, durch die Licht hindurchtritt. Beispiele solcher Bauteile sind Abdeckgläser und/oder Linsenelemente, aber auch Träger anderer Bauteile wie beispielsweise Spiegel und Glasfasern.

[0062] Abdeckgläser werden bevorzugt zum Schutz von elektronischen Bauteilen eingesetzt. Diese umfassen selbstverständlich ebenso optoelektronische Bauteile. Die Abdeckgläser liegen üblicherweise in Form von Glasplatten mit planparallelen Oberflächen vor und werden bevorzugt oberhalb des elektronischen Bauelements angebracht, so dass dieses vor Umwelteinflüssen geschützt ist, aber elektromagnetische Strahlung wie beispielsweise Licht durch das Abdeckglas hindurchtreten und mit dem elektronischen Bauteil in Wechselwirkung treten kann. Beispiel solcher Abdeckgläser sind Elemente von Optokappen, Elemente zum Schutz von elektronischen Bildsensoren, Abdeckwafer im Wafer Level Packaging, Abdeckgläser von photovoltaischen Zellen und Schutzgläser für organische Elektronik. Dem Fachmann sind weitere Anwendungen von Abdeckgläsern hinlänglich bekannt. Ebenso möglich ist es, dass optische Funktionen in dem Abdeckglas integriert werden, beispielsweise, wenn es zumindest in Bereichen mit optischen Strukturen versehen ist, die bevorzugt die Form von Linsen aufweisen können. Mit Mikrolinsen versehene Abdeckgläser werden üblicherweise als Abdeckgläser von Bildsensoren von Digitalkameras eingesetzt, wobei die Mikrolinsen üblicherweise schräg auf den Bildsensor auftreffendes Licht auf die einzelnen Sensorelemente (Pixel) fokussieren.

[0063] Das erfindungsgemässe Glas kann wie beschrieben bevorzugt als Dentalglas eingesetzt werden. Bevorzugt findet es Anwendung als Füllstoff in Kompositen für die Zahnrestauration, besonders bevorzugt für auf Epoxydharz basierende Füllstoffe, die weitgehend chemisch inerte Füllstoffe erfordern. Ebenfalls im Sinne der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemässen Glases als Röntgenopaker in Dentalmassen. Das Glas ist geeignet, teure kristalline Röntgenopaker wie beispielsweise YbF₃ zu ersetzen.

[0064] Entsprechend wird das erfindungsgemässe Glas bevorzugt verwendet zur Herstellung eines Dentalkunststoff enthaltenden Dentalglas-Kunststoff-Komposits, wobei der Dentalkunststoff bevorzugt ein UV-härtbares Harz auf Acrylat-, Methacrylat-, 2,2-Bis-[4-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan-(Bis-GMA-), Urethan-Methacrylat-, Alcandiolidimethacrylat- oder Cyanacrylatbasis ist.

[0065] Aufgrund seiner optischen Eigenschaften kann das erfindungsgemässe Glas ebenfalls für optische Anwendungen verwendet werden. Da es weitgehend chemisch inert ist, eignet es sich für Anwendungen als Substratglas in der Photovoltaik, sowohl für die Abdeckung von Photovoltaikzellen auf Siliziumbasis, von organischen Photovoltaikzellen und als Trägermaterial von Dünnschicht-Photovoltaikmodulen. Die Röntgenabsorption des erfindungsgemässen Glases hat unter anderem besondere Vorteile bei dem Einsatz von Photovoltaikmodulen in Raumfahrtanwendungen, da diese ausserhalb der Erdatmosphäre besonders intensiver Röntgenstrahlung ausgesetzt sein können.

[0066] Das erfindungsgemässe Glas eignet sich ferner für den Einsatz als Substratglas für biochemische Anwendungen, insbesondere für molekulare Screeningverfahren.

[0067] Aufgrund seiner hohen Temperaturbeständigkeit eignet sich das erfindungsgemässe Glas auch als Lampenglas, insbesondere für den Einsatz in Halogenlampen. Entsteht durch die Mechanismen der Lichterzeugung in der Lampe Röntgenstrahlung, ist es ein besonderer Vorteil des erfindungsgemässen Glases, dass es diese von der Umgebung fernhalten kann.

[0068] Darüber hinaus ist es von der Erfindung umfasst, das erfindungsgemässe Glas durch physikalische Verfahren zu verdampfen und das verdampfte Glas auf Bauteilen niederzuschlagen. Solche physikalischen Dampfabscheidungsverfahren, auch Physical Vapor Deposition oder kurz PVD-Verfahren genannt, sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der DE 10 222 964 B4 beschrieben. Das erfindungsgemässe Glas dient dabei als zu verdampfendes Target in solchen Prozessen. Die mit dem erfindungsgemässen Glas bedampften Bauteile können sowohl von der chemischen Beständigkeit des Glases als auch von dessen Röntgenabsorption profitieren.

[0069] Es ist ebenfalls möglich, das erfindungsgemässe Glas als Ausgangsmaterial für Glasfasern zu verwenden. Der Begriff Glasfaser umfasst dabei alle Arten von Glasfasern, insbesondere Fasern, die nur aus einem Kern bestehen, und sogenannten Kern-Mantelfasern, die einen Kern und mindestens einen den Kern entlang der Aussenumfangsfläche vorzugsweise vollständig umgebenden Mantel aufweisen. Das erfindungsgemässe Glas kann dabei als Kernglas und/oder als Mantelglas eingesetzt werden. Innerhalb des Zusammensetzungsbereichs des erfindungsgemässen Glases kann der Brechungsindex n_d des Glases so eingestellt werden, dass ein erfindungsgemässes Kernglas einen höheren Brechungsindex als ein erfindungsgemässes Mantelglas aufweist, so dass eine sogenannte Stufenindexfaser erhalten wird, bei der die Lichtleitung sehr effizient durch Totalreflektion an der Grenzfläche von Kern und Mantel erfolgt.

[0070] Aufgrund seiner guten chemischen Beständigkeit bietet sich als Anwendungsgebiet aber insbesondere auch die Verwendung der erfindungsgemässen Glasfasern als Verstärkungen in Verbundwerkstoffen und/oder als Betonverstärkungen und/oder als Lichtleitfasern eingebettet in Beton an.

[0071] Tabelle 1 umfasst 6 Ausführungsbeispiele im bevorzugten Zusammensetzungsbereich. Alle Angaben bzgl. der Zusammensetzung sind in Gew.-% aufgeführt.

[0072] Die in den Beispielen beschriebenen Gläser wurden folgendermassen hergestellt:

[0073] Die Rohstoffe für die Oxide werden ohne Läutermittel abgewogen und anschliessend gut gemischt. Das Glasgemenge wird bei etwa 1580 °C in einem diskontinuierlichen Schmelzaggregat eingeschmolzen, danach geläutert und homogenisiert. Bei einer Gusstemperatur von etwa 1640 °C kann das Glas als Ribbons oder anderen gewünschten Abmessungen gegossen und verarbeitet werden. In einem grossvolumigen, kontinuierlichen Aggregat können die Temperaturen um mindestens etwa 100 K abgesenkt werden.

[0074] Zur Weiterverarbeitung wurden die erkalteten Glasribbons mit Hilfe des aus der DE 4 100 604 C1 bekannten Verfahrens zu einem Glaspulver mit einer mittleren Korngrösse von höchstens 10 µm zermahlen. Die Glaseigenschaften wurden anhand von Glasposten bestimmt, die nicht zu Pulvern zermahlen wurden. Sämtliche Gläser weisen eine hervorragende chemische Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und Wasser auf; sie sind ferner weitestgehend chemisch inert.

[0075] In Tabelle 1 sind ferner die Brechungsindizes n_d , die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{(20-300\text{ °C})}$ von 20 bis 300 °C und $\alpha_{(-30-700\text{ °C})}$ von -30 bis 70 °C aufgeführt. Letzterer ist von besonderem Interesse für die Anwendung des erfindungsgemässen Glases als Dentalglas, weil der Temperaturbereich von -30 bis 70 °C in der Anwendung auftreten kann.

[0076] Ferner aufgeführt sind die Aluminiumgleichwertdicke (kurz: ALGWD) und die chemischen Beständigkeiten der Varianten des erfindungsgemässen Glases.

[0077] Dabei steht SR für die Säurebeständigkeitsklasse nach ISO 8424, AR für die Alkalibeständigkeitsklasse nach ISO 10629 und HGB für die Wasserbeständigkeitsklasse nach DIN ISO 719.

[0078] Alle in Tabelle 1 aufgeführten Gläser weisen thermische Ausdehnungskoeffizienten α im Bereich von 20 bis 300 °C von weniger als $6 \cdot 10^{-6}/K$ auf.

[0079] Gegenüber BaO und SrO-haltigen Gläsern weisen die in Tabelle 1 dargestellten Gläser eine mindestens ebenso gute Röntgenopazität auf. In den dargestellten Beispielen werden Werte der ALGWD von 344 bis 383% erreicht. Die stärkste Röntgenabsorption und grössten Wert für die ALGWD zeigt Beispiel Nr. 6. In diesem beträgt die Summe aus La_2O_3 und Cs_2O 16,85 Gew.-% und ist damit am höchsten.

[0080] Allen Beispielen Nr. 1 bis Nr. 6 ist gemeinsam, dass ihre chemische Beständigkeit in der besten SR-, AR- und HGB-Klasse 1 bzw. 1,0 einzuordnen ist und so für die genannten Anwendungen hervorragend geeignet sind.

[0081] Die Beispiele belegen auch, dass die Brechungsindizes n_d des erfindungsgemässen Glassystems in einem angemessenen Bereich um 1,50 an den Anwendungszweck angepasst werden können, ohne dass die hervorragende chemische Beständigkeit darunter leidet. Dadurch ist es in vorteilhafter Weise insbesondere als Füllstoffe in Dentalmassen, aber auch für andere Anwendungen, welche hohe Anforderungen u.a. an die Reinheit sowie die chemische und die Temperaturbeständigkeit stellen, anwendbar. Es kann kostengünstig grosstechnisch hergestellt werden.

[0082] Gegenüber dem Stand der Technik hat das erfindungsgemässe Glas darüber hinaus den Vorteil, dass es die Anpassbarkeit der Brechungsindizes und Ausdehnungskoeffizienten sowie eine gleichbleibend sehr gute chemische Stabilität mit einer effizienten Röntgenabsorption verbindet.

[0083] Das erfindungsgemässe Glas ist darüber hinaus verhältnismässig einfach zu schmelzen und daher kosteneffizient zu produzieren.

Tabelle 1

[0084] Zusammensetzungen des röntgenopaken Glases in Gew.-%

CH 700 387 B1

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	65,12	65,0	65,36	65,53	63,70	63,73
B ₂ O ₃	13,59	14,06	14,13	14,16	14,05	13,78
Al ₂ O ₃	0,72		1,37	1,37	2,86	1,33
Li ₂ O	0,21					
Na ₂ O	0,45	0,45				
K ₂ O	3,92	4,53	4,42	4,43	4,40	4,31
Cs ₂ O	9,9	9,88	8,74	10,35	7,90	10,45
La ₂ O ₃	4,35	4,34	4,23	2,39	4,11	6,40
ZrO ₂	1,75	1,74	1,75	1,76	2,99	
n _d	1,49832	1,49822	1,49734	1,49404	1,50254	1,49474
α _(20-300 °C) [10 ⁻⁶ /K]	4,57	4,75	4,4	4,44	4,38	4,62
α _(-30, 70 °C) [10 ⁻⁶ /K]			4,23	4,26	4,22	4,4
ALGWD [%]	369	370	344	344	347	383
SR [Klasse]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
AR [Klasse]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
HGB [Klasse]	1	1	1	1	1	1

Patentansprüche

1. Röntgenopakes Glas mit einem Brechungsindex n_d von 1,480 bis 1,517 und einer Aluminiumgleichwertdicke von mindestens 180%, das frei von BaO und/oder PbO ist, beinhaltend (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SiO ₂	63 - 70
B ₂ O ₃	12 - 16
Al ₂ O ₃	0 - 4
Li ₂ O	0 - 1
Na ₂ O	0 - 3
K ₂ O	2 - 7
Cs ₂ O	6 - 13
ZrO ₂	0 - 4
La ₂ O ₃	>2 - 7
Σ Alkalioxide	11 - 18
CsO ₂ + La ₂ O ₃	> 8

2. Röntgenopakes Glas nach Anspruch 1, beinhaltend (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SiO_2	64 - 69
B_2O_3	12 - 15
Al_2O_3	0,5 - 3
Li_2O	0 - 0,5
Na_2O	0 - 3
K_2O	3 - 6
Cs_2O	7 - 12
ZrO_2	0 - 3
La_2O_3	2,5 - 6
Σ Alkalioxide	11 - 17
$\text{CsO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$	9 - 18

3. Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, beinhaltend (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SiO_2	64 - 68
B_2O_3	12 - 15
Al_2O_3	1 - 3
Li_2O	0
Na_2O	0 - 2
K_2O	3,5 - 5,5
Cs_2O	8 - 12
ZrO_2	0,5 - 3
La_2O_3	3 - 5,5
Σ Alkalioxide	12 - 16
$\text{Cs}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3$	10 - 17,5

4. Röntgenopakes Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Summe der Anteile von Cs_2O und La_2O_3 (in Gew.-% auf Oxidbasis) 10–17 beträgt.
5. Röntgenopakes Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche, beinhaltend zusätzlich (in Gew.-% auf Oxidbasis)

ZnO	bis zu	2
MgO	bis zu	2
WO ₃	bis zu	3
Nb ₂ O ₅	bis zu	3
HfO ₂	bis zu	3
Ta ₂ O ₅	bis zu	3
Gd ₂ O ₃	bis zu	3
Sc ₂ O ₃	bis zu	3
Y ₂ O ₃	bis zu	3
SnO ₂	bis zu	2

6. Röntgenopakes Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das frei von SrO ist.
7. Glas, bestehend zu mindestens 95% (in Gew.-% auf Oxidbasis) aus dem röntgenopaken Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
8. Glaspulver, beinhaltend das röntgenopake Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Glaspulver nach Anspruch 8, wobei die Oberflächen der enthaltenen Pulverkörner aus einem röntgenopaken Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 6 silanisiert sind.
10. Dentalglas-Kunststoff-Komposit, enthaltend als Dentalglas das Glaspulver nach einem der Ansprüche 8 bis 9.
11. Optisches Element, beinhaltend das röntgenopake Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
12. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Dentalglas.
13. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Füllstoff in Kompositen für die Zahnrestauration.
14. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung eines Dentalkunststoff enthaltenden Dentalglas-Kunststoff-Komposits, wobei der Dentalkunststoff bevorzugt ein UV-härtbares Harz auf Acrylat-, Methacrylat-, 2,2-Bis-[4-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan-(Bis-GMA-), Urethan-Methacrylat-, Alcandiol-dimethacrylat- oder Cyanacrylatbasis ist.
15. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Röntgenopaker in Kunststoff-Dentalmassen.
16. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in optischen Anwendungen.
17. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Abdeckglas von elektronischen Komponenten, insbesondere Sensoren.
18. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in der Displaytechnik.
19. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Substratglas in der Photovoltaik.
20. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Substrat- und/oder Abdeckglas von OLEDs.
21. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Lampenglas.
22. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Substratglas für biochemische Anwendungen.
23. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Targetmaterial in PVD-Prozessen.
24. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Kern- und/oder Mantelglas einer Glasfaser.