



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

702 657 A2

**Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C03C** 3/093 (2006.01)  
**C03C** 3/095 (2006.01)  
**C03C** 4/08 (2006.01)  
**A61K** 6/027 (2006.01)  
**A61K** 6/083 (2006.01)

(12) **PATENTANMELDUNG**

|                                |                                    |                 |                                                                                                                                    |
|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Anmeldenummer:            | 00102/11                           | (71) Anmelder:  | SCHOTT AG, Hattenbergstrasse 10<br>55122 Mainz (DE)                                                                                |
| (22) Anmeldedatum:             | 20.01.2011                         | (72) Erfinder:  | Dr. Oliver Hochrein, 55130 Mainz (DE)<br>Dr. Simone Monika Ritter, 55131 Mainz (DE)<br>Sabine Pichler-Wilhelm, 84028 Landshut (DE) |
| (43) Anmeldung veröffentlicht: | 15.08.2011                         | (74) Vertreter: | Rottmann, Zimmermann + Partner AG, Glattalstrasse 37<br>8052 Zürich (CH)                                                           |
| (30) Priorität:                | 12.02.2010<br>DE 10 2010 007 796.8 |                 |                                                                                                                                    |

(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 1,54 bis 1,58 und einer hohen Röntgenopazität mit einer Aluminiumgleichwertdicke von mindestens 500%. Das Glas basiert auf dem System  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  mit optionalen Zusätzen von  $\text{SnO}_2$ . 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.  $\text{YbF}_3$ ), 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:

**[0005]** 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.

**[0006]** 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.

**[0007]** 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 können. Für dieses ästhetische Kriterium spielt ebenfalls eine möglichst kleine Korngrösse des pulverisierten Füllstoffs eine Rolle.

**[0008]** Weiterhin wichtig ist, dass die thermische Ausdehnung der Kunststoff-Dentalmasse im Verwendungsbereich, d.h. üblicherweise zwischen  $-30^\circ\text{C}$  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.

**[0009]** 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.

**[0010]** 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  $\text{YbF}_3$ , welches in kristalliner, gemahlener Form zugesetzt werden kann.

**[0011]** 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 500%, dass ein Glasplättchen mit planparallelen Oberflächen von 2 mm Dicke dieselbe Röntgenabschwächung bewirkt wie ein Aluminiumplättchen von 10 mm Dicke.

**[0012]** 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.

**[0013]** Bei den Kunststoff-Dentalmassen sind weiterhin Dentalzemente und Komposite zu unterscheiden. Bei Dentalzementen, beispielsweise auch Glasionomerzemente genannt, führt die chemische Reaktion der Füllstoffe mit der organischen 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 radikalisiertes oberflächiges Aushärten, beispielsweise unter der Einwirkung von UV-Licht, vorausgehen kann. Komposite, 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.

**[0014]** 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.

**[0015]** Wünschenswert sind neben den oben beschriebenen Eigenschaften des Dentalglases auch die Freiheit von als gesundheitsschädlich eingestuftem Bariumoxid ( $\text{BaO}$ ) und dem toxischen Bleioxid ( $\text{PbO}$ ).

**[0016]** Ferner ist es ebenfalls wünschenswert, dass die Dentalgläser als Komponente Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) enthalten.  $\text{ZrO}_2$  ist in den technischen Anwendungsgebieten der Zahntechnik und der Optik ein verbreiteter Werkstoff.  $\text{ZrO}_2$  ist sehr gut biologisch verträglich und zeichnet sich durch Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen aus. Es wird für viele Zahnversorgungen in Form von Kronen, Brücken, Inlays, Geschiebearbeiten und Implantate eingesetzt.

**[0017]** 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.

**[0018]** Zahlreiche Dentalgläser und andere optische Gläser mit ähnlicher optischer Lage oder vergleichbarer chemischer Zusammensetzung sind im Stand der Technik beschrieben, jedoch weisen diese Gläser erhebliche Nachteile bei der Herstellung und/oder Anwendung auf. Insbesondere enthalten viele der Gläser grössere Anteile an Fluoriden und/oder  $\text{Li}_2\text{O}$ , die sehr leicht während des Schmelz- und Aufschmelzvorgangs verdampfen, wodurch eine genaue Einstellung der Glaszusammensetzung erschwert ist.

**[0019]** Die DE 60 315 684 T2 beschreibt ein Glasfüllmaterial für Epoxysysteme sowie dessen Herstellung. Die gewünschten Partikel weisen eine Teilchengrösse von 0,1  $\mu\text{m}$  bis zu 20  $\mu\text{m}$  auf und bestehen aus einer inneren und äusseren Zone, die sich in ihrer Alkalikonzentration unterscheiden und bei denen die Alkaliionen der inneren Schicht während der Nutzungsdauer nicht in die äussere Schicht migrieren. Die Verarmung der äusseren Schicht findet in einem weiteren Schritt nach dem Mahlen des geschmolzenen Glases statt und geschieht durch Zugabe einer organischen oder anorganischen Säure, die anschliessend wieder ausgewaschen wird. Das so hergestellte Glaspulver weist erfindungsgemäss einen Brechungsindex ( $n_d$ ) von 1,49 bis 1,55 auf. Damit die Alkaliionen ausgelaugt werden können, muss das erschmolzene Glas über eine geringe chemische Beständigkeit verfügen.

Die JP 62 012 633 beschreibt ein ionenaustauschbares Glas für Produkte mit abgestuftem Brechungsindex. Das beschriebene Glas enthält jedoch im Gegensatz zum erfindungsgemässen Glas zwingend hohe Anteile von  $\text{ZnO}$ . Ein solches Glassystem würde keine ausreichend hohe Röntgenopazität aufweisen.

**[0020]** US 2003/050 173 A1 beschreibt ein Glassubstrat für Interferenzfilter mit einem relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Auf Grund dieser angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde  $\text{SiO}_2$  auf maximal 66 Mol-% beschränkt.  $\text{SiO}_2$  fungiert als Netwerkbildner und bewirkt eine Erniedrigung des Ausdehnungskoeffizienten. Gläser mit geringen  $\text{SiO}_2$ -Anteilen weisen allerdings in der Regel geringe chemische Beständigkeiten auf, weshalb sie z.B. nicht als Dentalgläser eingesetzt werden können.

**[0021]** In der JP 2007-290 899 A werden technische Strahlenschutzgläser beschrieben, welche kleine  $\text{SiO}_2$ -Anteile und zwingend Fluoride wie  $\text{AlF}_3$  oder  $\text{LaF}_3$  enthalten. Fluoride neigen jedoch während der Glasschmelze leicht zur Verdampfung, was eine genaue Einstellung der Glaszusammensetzung erschwert und zu Inhomogenität führt.

**[0022]** US 5 976 999 und US 5 827 790 betreffen glasartige keramische Zusammensetzungen u.a. in Anwendungen für Dentalporzellane.  $\text{CaO}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  sind mit mindestens 0,5 Gew.-% bzw. 0,1 Gew.-% zwingend enthalten. Neben den zwei Hauptzusatzkomponenten aus der Gruppe  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  scheint  $\text{CaO}$  mit mind. 0,5 Gew.-% darin unverzichtbar. Diese Komponenten bewirken einen erhöhten Brechwert  $n_d$  und nur z.T. Röntgenopazität. Die Gläser dieser beiden Schriften enthalten weiter zwingend mindestens 10 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Der hohe  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Anteil in Kombination mit den Alkaligehalten von mindestens 5 Gew.-% bzw. mindestens 10 Gew.-% führt dazu, dass sich die chemische Beständigkeit des Glases unakzeptabel verschlechtert und sie deshalb für Dentalgläser ungeeignet sind.

**[0023]** Chemisch inerte Dentalgläser zur Verwendung als Füllstoff in Kompositen sind Gegenstand der DE 19 849 388 A1. Die dort vorgeschlagenen Gläser enthalten zwingend nennenswerte Anteile an ZnO und F. Letztere können zu Reaktionen mit der Harz-Matrix führen, was wiederum Auswirkungen auf deren Polymerisationsverhalten haben kann. Ausserdem ist der SiO<sub>2</sub>-Anteil mit 20-45 Gew.-% begrenzt, damit genügend Röntgenopaker und F in dem beschriebenen Glas enthalten sein kann.

**[0024]** Die Schrift WO2005/060 921 A1 beschreibt einen Glasfüllstoff, der insbesondere für Dentalkomposite geeignet sein soll. Dieser enthält jedoch zwingend nur 0,05 bis 4 Mol-% Alkalioxide. Dieser geringe Anteil an Alkalioxiden in der Kombination der Metalloxide, insbesondere in Kombination mit ZrO<sub>2</sub>, bewirkt eine verstärkte Neigung des Dentalglases zur Entmischung. Die entmischten Bereiche wirken als Streuzentren für durchtretendes Licht analog dem Tyndall-Effekt, was ungünstige Folgen für die optischen Eigenschaften des Dentalglases haben kann, weshalb die Ästhetik der mit entmischten Dentalgläsern gefertigten Kunststoff-Dentalmassen höheren Ansprüchen nicht genügen kann.

**[0025]** Ein Alkali-Silikat-Glas, das als Füllmaterial für Dentalmaterial dient, wird in EP 0 885 606 B1. beschrieben. Der begrenzte B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil von 0,2 bis 10 Gew.-% erschwert die Schmelzbarkeit des hoch SiO<sub>2</sub>-haltigen Glases, was dessen Produktion teuer und unwirtschaftlich macht. Die Gläser enthalten weiterhin zwingend Fluor. Fluoride neigen jedoch während der Glasschmelze leicht zur Verdampfung, was eine genaue Einstellung der Glaszusammensetzung erschwert und zu Inhomogenität führt. Ausserdem ist der Anteil der Komponente CaO, die dem Glas Röntgenopazität verleiht, mit 0,5 bis 3 Gew.-% zu gering, um die erforderliche Röntgenopazität mit einer ALGWD von mindestens 500% zu erreichen. Weitere Komponenten, die die Röntgenopazität des Glases gewährleisten, sind nicht enthalten.

**[0026]** Die DE 4 443 173 A1 umfasst ein hoch Zirkonhaltiges Glas mit einem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt von mehr als 12 Gew.-% und andere Oxide. Derartige Füllstoffe sind zu reaktiv insbesondere für modernste Dentalmassen auf Epoxibasis, bei denen ein zu schnelles, unkontrolliertes Aushärten erfolgen kann. Zirkonoxid in dieser Menge neigt zur Entglasung. Es bewirkt eine Phasenentmischung mit ggf. Keimbildung und anschliessender Kristallisation. Ausser ZrO<sub>2</sub> enthält das dort beschriebene Glas keine weiteren Komponenten, die eine hohe Röntgenopazität mit einer ALGWD von mindestens 500% (wie im erfindungsgemässen Glas) realisieren könnten. Selbst bei der maximalen Menge von 30 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> wird in diesem Glassystem diese Röntgenopazität von mindestens 500% nicht erreicht.

**[0027]** Den in dem Stand der Technik genannten Gläsern ist gemeinsam, dass sie entweder einen hohen Brechwert  $n_d$  aufweisen, 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 relativ niedrigbrechendes Glas mit der Brechzahl  $n_d$  von 1,54 bis 1,58 bereit zu stellen. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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. Ausserdem soll es frei von einer zweiten Glasphase und/oder farbgebenden Partikeln sein, die zur Streuung führen und den Farbeindruck ebenfalls verändern.

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

**[0031]** Das erfindungsgemässe Glas weist einen Brechungsindex  $n_d$  von 1,54 bis 1,58 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 genügt.

**[0032]** Das erfindungsgemässe Glas erreicht die Eigenschaften barium- und/oder bleihaltiger Dentalgläser bzgl. der geforderten Röntgenabsorption ohne Einsatz von Barium und Blei oder anderer gesundheitlich bedenklicher Substanzen. Die Röntgenabsorption und somit die Röntgenopazität wird hauptsächlich durch den Gehalt von CS<sub>2</sub>O und/oder La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder SnO<sub>2</sub> erreicht, welche in Kombination zu 19 Gew.-% oder mehr in dem erfindungsgemässen Glas enthalten sind. Sowohl CS<sub>2</sub>O, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch SnO<sub>2</sub> gelten als gesundheitlich unbedenklich.

**[0033]** Das Erfindungsgemässe Glas weist eine Aluminiumgleichwertdicke (ALGWD) von mindestens 500% auf. Dies bedeutet, dass ein Glasplättchen aus dem erfindungsgemässen Glas mit planparallelen Oberflächen und einer Dicke von 2 mm dieselbe Röntgenschwächung bewirkt wie ein Aluminiumplättchen von 10 mm Dicke.

**[0034]** Als Basis beinhaltet das erfindungsgemässe Glas SiO<sub>2</sub> mit einem Anteil von 48 bis 56 Gew.-% als glasbildende Komponente. Höhere Gehalte an SiO<sub>2</sub> 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 49 bis 55 Gew.-% und besonders bevorzugt von 50 bis 54,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  vor. Die Untergrenze von 48 Gew.-% vermindert die Neigung zur Entglasung.

**[0036]** Das erfindungsgemässe Glas beinhaltet ferner zwingend  $\text{ZrO}_2$  mit einem Anteil von mehr als 0,5 bis höchstens 13 Gew.-%. 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.

**[0037]** Bevorzugt ist ein  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt von 1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 11 Gew.-%.

**[0038]** Ausserdem haben die Erfinder erkannt, dass ein Verhältnis der Gehalte von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{ZrO}_2$  von grösser oder zumindest gleich 4 eingehalten werden sollte, da  $\text{ZrO}_2$  in Silikatgläsern schwer löslich ist und es somit leicht zu einer Entmischung kommen kann. 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.

**[0039]** In dem erfindungsgemässen Glas ist ebenfalls zwingend  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-% enthalten.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ermöglicht u.a. eine gute chemische Resistenz. Allerdings sollte ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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 4 Gew.-% nachteilig für das Aufschmelzen des  $\text{ZrO}_2$ -enthaltenen Glases.

**[0040]** Bevorzugt beinhaltet ein erfindungsgemässes Glas daher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 1 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 3,5 Gew.-%.

**[0041]**  $\text{B}_2\text{O}_3$  ist in dem erfindungsgemässen Glas im Bereich von 3 bis 8 Gew.-% enthalten.  $\text{B}_2\text{O}_3$  dient als Flussmittel. Neben der erniedrigenden Wirkung auf die Schmelztemperatur führt der Einsatz von  $\text{B}_2\text{O}_3$  gleichzeitig zur Verbesserung der Kristallisationsstabilität des erfindungsgemässen Glases. Höhere Anteile als etwa 8 Gew.-% werden in diesem System nicht empfohlen, um die gute chemische Beständigkeit nicht zu gefährden. Bevorzugt wird  $\text{B}_2\text{O}_3$  von 4 bis 8 und besonders bevorzugt von 4 bis 7,5 Gew.-% eingesetzt.

**[0042]** Um zum einen das Aufschmelzen des Glases zu erleichtern, sind in dem Erfindungsgemässen Glas in Summe mindestens 16 Gew.-% bis höchstens 21 Gew.-% Alkalioxide enthalten.

**[0043]** Alkalioxide können allerdings die chemische Beständigkeit eines Glases vermindern. Bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt von Alkalioxiden von 17 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 17 bis 19 Gew.-%.

**[0044]** Im Einzelnen beträgt der Gehalt der Alkalioxide erfindungsgemäss 0 bis 5 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 1 bis 4 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2 bis 7 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 10 bis 16 Gew.-%  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

**[0045]**  $\text{K}_2\text{O}$  kann im besonderen Masse zum besseren Schmelzen eines  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Glases beitragen. Bevorzugt beinhaltet das erfindungsgemässe Glas 2 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$ .

**[0046]** Der Gehalt von  $\text{Li}_2\text{O}$  beträgt bevorzugt von 0 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt ist es frei von  $\text{Li}_2\text{O}$ .

**[0047]** Bevorzugt ist das erfindungsgemässe Glas ebenso frei von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ .

**[0048]**  $\text{Cs}_2\text{O}$  trägt ebenfalls zur Verbesserung der Schmelzbarkeit bei, dient aber gleichzeitig zur Erhöhung der Röntgenopazität und Einstellung des Brechwertes. Bevorzugt ist  $\text{Cs}_2\text{O}$  von 11 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 11 bis 14 Gew.-% in einem erfindungsgemässen Glas enthalten. Das Alkali Cs ist in einer Glasmatrix im Vergleich zu den Alkalien Li, Na, K und Rb immobil. Es wird deshalb weniger stark ausgelöst und verschlechtert deshalb die chemische Beständigkeit weniger als die oben erwähnten Alkali.

**[0049]** Wie bereits beschrieben muss die Bedingung  $\text{Cs}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 \geq 19$  Gew.-% erfüllt sein.

**[0050]** Das erfindungsgemässe Glas enthält Erdalkalien aus der Gruppe CaO und MgO. Der Anteil von CaO beträgt 5 bis 9 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 8 Gew.-%. MgO ist optional und kann von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0 bis 3 Gew.-% enthalten sein.

**[0051]**  $\text{La}_2\text{O}_3$  selbst kann in dem erfindungsgemässen Glas von 5 bis 12 Gew.-% enthalten sein. Wie beschrieben sorgt es, ggfls. zusammen mit  $\text{Cs}_2\text{O}$  und/oder  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{SnO}_2$ , für die Röntgenopazität des Glases.

**[0052]** Bevorzugt beträgt der Gehalt von  $\text{La}_2\text{O}_3$  von 6 bis 11 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 10 Gew.-%.

**[0053]**  $\text{SnO}_2$  trägt genau wie  $\text{Cs}_2\text{O}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  zum Erreichen einer hohen Röntgenopazität mit einer ALGWD von mindestens 500% bei. Diese Komponente hat ausserdem den Vorteil, dass es den Brechwert nicht in dem Masse wie  $\text{Cs}_2\text{O}$  und/oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  erhöht.  $\text{SnO}_2$  dient also auch zum Einstellen des niedrigen Brechwertes von 1,54 bis 1,58 bei gleichzeitig hoher Röntgenopazität. Es kann deshalb von 0 bis 4 Gew.-% im Glas enthalten sein. Bevorzugt ist es von 0,1 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-% in einem erfindungsgemässen Glas enthalten.

**[0054]** Um eine hohe Röntgenopazität und entsprechend besonders grosse Werte der Aluminiumgleichwertdicke zu erreichen sehen es bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Glases vor, dass  $\text{Cs}_2\text{O}$  und/oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{SnO}_2$  in Summe von 19 bis 31 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 28 Gew.-% und besonders bevorzugt von 21 bis 26 Gew.-% in dem Glas enthalten sind.

**[0055]**  $\text{WO}_3$  und/oder  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und/oder  $\text{HfO}_2$  und/oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und/oder  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  können einzeln oder in beliebigen Kombinationen zu jeweils 0 bis 3 Gew.-% zusätzlich enthalten sein.

**[0056]** Wie beschrieben ist das erfindungsgemässe Glas frei von den umweltschädlichen und gesundheitsschädlichen Komponenten BaO und wie z.B. PbO. Auf die Zugabe anderer umweltschädlichen und/der gesundheitsschädlicher Substanzen wird bevorzugt verzichtet. Insbesondere ist in einem bevorzugten Erfindungsgemässen Glas ebenfalls kein BaO und SrO enthalten, weil dieses in gesundheitsrelevanten Anwendungen unter Umständen nicht akzeptiert wird. Ebenfalls ist es bevorzugt frei von Fluoriden, weil diese die chemische Beständigkeit herabsetzen und/oder zu unerwünschten Reaktionen mit Kunststoffen in der Umgebung führen können.

**[0057]** 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.

**[0058]** 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.-% weiterer Komponenten zugegeben werden können. In einem solchen Fall besteht das Glas erfindungsgemäss zu mindestens 95 Gew.-% aus dem beschriebenen Glas.

**[0059]** Die erfindungsgemässen Gläser zeichnen sich allesamt durch eine sehr gute chemische Beständigkeit aus, was zu einer grossen Reaktionsträgheit im Zusammenspiel mit der Harzmatrix und damit mit einer sehr guten Langlebigkeit der gesamten Dentalmasse führt.

**[0060]** 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.

**[0061]** 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 20  $\mu\text{m}$  auf. Eine mittlere Korngrösse von 0,1  $\mu\text{m}$  kann als Untergrenze erreicht werden, wobei natürlich auch kleinere Korngrössen von der Erfindung umfasst werden. Das vorgenannte Glaspulver kann als Ausgangsmaterial für die Verwendung der erfindungsgemässen Gläser als Füllstoffe und/oder Dentalgläsern im Allgemeinen dienen.

**[0062]** 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.

**[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 Epoxdharz 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 Röntgen-opaker wie beispielsweise  $\text{YbF}_3$  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-, Alcantidioldimethacrylat- oder Cyanacrylatbasis ist.

**[0065]** Ebenfalls ist es möglich und vorgesehen, das erfindungsgemässe Glas als Röntgenopaker in Kunststoff-Dentalmassen einzusetzen.

**[0066]** Von der Erfindung umfasst ist ebenfalls der Einsatz des erfindungsgemässen Glases als optisches Element, welches das erfindungsgemässe Glas enthält. 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.

**[0067]** 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 inner-

halb von Optokappen, 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 für als Abdeckgläser von Bildsensoren von Digitalkameras eingesetzt, wobei die Mikrolinsen üblicherweise schräg auf den Bildsensor auftreffendes Licht auf die einzelnen Sensorelemente (Pixel) fokussieren. Es ist selbstverständlich auch möglich, das erfindungsgemässe Glas als Substratglas von elektronischen Komponenten zu verwenden, bei dem die elektronischen Komponenten in das Substratglas eingebettet und/oder auf diesem aufgebracht werden.

**[0068]** 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 Substrat- und/oder Abdeckglas in der Photovoltaik, beispielsweise für die Abdeckung von Photovoltaikzellen auf Siliziumbasis, von organischen Photovoltaikzellen und/oder 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.

**[0069]** Als Abdeck- und/oder Substratglas von OLEDs hat das erfindungsgemässe Glas weiterhin aufgrund seiner Eigenschaften ein vorzügliches Anwendungsgebiet.

**[0070]** Das erfindungsgemässe Glas eignet sich ferner für den Einsatz als Abdeck- und/oder Substratglas für biochemische Anwendungen, insbesondere für molekulare Screeningverfahren.

**[0071]** 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.

**[0072]** 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.

**[0073]** 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 sogenannten Stufenindexfaser erhalten wird, bei der die Lichtleitung sehr effizient durch Totalreflektion an der Grenzfläche von Kern und Mantel erfolgt.

**[0074]** 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.

**[0075]** Tabelle 1 umfasst 4 Ausführungsbeispiele im bevorzugten Zusammensetzungsbereich. Alle Angaben bzgl. der Zusammensetzung sind in Gew.-% aufgeführt.

**[0076]** Sämtliche Werte der ALGWD wurden in Anlehnung an die DIN ISO 4049 ermittelt, jedoch unter Verwendung eines digitalen Röntgengerätes. Die dabei erhaltenen Grauwerte wurden mittels einer Bildbearbeitungssoftware vermessen und daraus die Röntgenabsorption bestimmt.

**[0077]** Die in den Beispielen beschriebenen Gläser wurden folgendermassen hergestellt:

**[0078]** Die Rohstoffe für die Oxide werden ohne Läutermittel abgewogen und anschliessend gut gemischt. Das Glasgemenge wird bei etwa 1550 °C in einem diskontinuierlichen Schmelzaggregat eingeschmolzen, danach geläutert und homogenisiert. Bei einer Gusstemperatur von etwa 1600 °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.

**[0079]** 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 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.

**[0080]** In Tabelle 1 sind ferner die Brechungsindizes  $n_d$ , die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{(20-300\text{ °C})}$  von 20 bis 300 °C und  $\alpha_{(-30-70\text{ °C})}$  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.

**[0081]** Ferner aufgeführt sind die Aluminiumgleichwertdicke (kurz: ALGWD) und die chemischen Beständigkeiten der Varianten des erfindungsgemässen Glases. Dabei steht SR für die Säurebeständigkeitsklasse nach ISO8424, AR für die Alkalibeständigkeitsklasse nach ISO10629 und HGB für die Wasserbeständigkeitsklasse nach DIN ISO719.

**[0082]** Alle in Tabelle 1 aufgeführten Gläser weisen thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  im Bereich von 20 bis 300 °C von weniger als  $8 \cdot 10^{-6}/K$  auf.

**[0083]** Gegenüber BaO und/oder SrO-haltigen Gläsern weisen in Tabelle 1 dargestellten Gläser eine mindestens ebenso gute Röntgenopazität auf. In den dargestellten Beispielen werden Werte der ALGWD von 513% bis 619% erreicht. Allen Beispielen Nr. 1 bis Nr. 4 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.

**[0084]** Die Beispiele belegen auch, dass die Brechungsindizes  $n_d$  des erfindungsgemässen Glassystems in einem angemessenen Bereich um 1,55 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, verwendet werden. Es kann kostengünstig grosstechnisch hergestellt werden.

**[0085]** 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.

**[0086]** Das erfindungsgemässe Glas ist darüber hinaus verhältnismässig einfach zu schmelzen und daher kosteneffizient zu produzieren.

**Tabelle 1**

**[0087]** Zusammensetzungen des röntgenopaken Glases in Gew.-%

| Beispiel Nr.                             | 1       | 2       | 3       | 4       |
|------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| SiO <sub>2</sub>                         | 51,06   | 51,76   | 52,93   | 53,58   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 4,51    | 6,36    | 6,43    | 5,51    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 1,24    | 1,26    | 2,79    | 2,78    |
| Na <sub>2</sub> O                        | 2,45    | 2,48    | 2,51    | 1,46    |
| K <sub>2</sub> O                         | 3,17    | 3,22    | 3,25    | 4,47    |
| Cs <sub>2</sub> O                        | 12,54   | 12,71   | 12,84   | 12,81   |
| CaO                                      | 7,04    | 7,14    | 7,21    | 5,74    |
| MgO                                      |         |         |         | 1,05    |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 8,86    | 8,99    | 8,48    | 8,46    |
| ZrO <sub>2</sub>                         | 9,12    | 6,07    | 1,60    | 1,60    |
| SnO <sub>2</sub>                         |         |         | 1,96    | 2,54    |
| $n_d$                                    | 1,57298 | 1,56485 | 1,55073 | 1,54793 |
| # <sub>(20-300 °C)</sub> [ $10^{-6}/K$ ] | 6,76    | 6,89    | 7,11    | 6,98    |
| # <sub>(30, 70 °C)</sub> [ $10^{-6}/K$ ] | 5,96    | 6,08    | 6,30    | 6,18    |
| ALGWD [%]                                | 619     | 560     | 513     | 539     |
| SR [Klasse]                              | 1.0     | 1.0.    | 1.0     | 1.0     |
| AR [Klasse]                              | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     |
| HGB [Klasse]                             | 1       | 1       | 1       | 1       |

**Patentansprüche**

1. Röntgenopakes Glas mit einem Brechungsindex  $n_d$  von 1,54 bis 1,58 und einer Aluminiumgleichwertdicke von mindestens 500%, das frei von BaO und PbO ist, beinhaltend (in Gew.-% auf Oxidbasis)

|                                                                      |        |
|----------------------------------------------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                                     | 48-56  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                        | 3-8    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 0,5-4  |
| Li <sub>2</sub> O                                                    | 0-5    |
| Na <sub>2</sub> O                                                    | 1-4    |
| K <sub>2</sub> O                                                     | 2-7    |
| Cs <sub>2</sub> O                                                    | 10-16  |
| CaO                                                                  | 5-9    |
| MgO                                                                  | 0-5    |
| ZrO <sub>2</sub>                                                     | 0,5-13 |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 5-12   |
| SnO <sub>2</sub>                                                     | 0-4    |
| # Alkalioxide                                                        | 16-21  |
| Cs <sub>2</sub> O + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SnO <sub>2</sub> | # 19   |

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

|                                                                      |       |
|----------------------------------------------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                                                     | 49-55 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                        | 4-8   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 1-4   |
| Li <sub>2</sub> O                                                    | 0-4   |
| Na <sub>2</sub> O                                                    | 1-3   |
| K <sub>2</sub> O                                                     | 2-6   |
| Cs <sub>2</sub> O                                                    | 11-15 |
| CaO                                                                  | 6-8   |
| MgO                                                                  | 0-4   |
| ZrO <sub>2</sub>                                                     | 1-12  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 6-11  |
| SnO <sub>2</sub>                                                     | 0,1-3 |
| # Alkalioxide                                                        | 17-20 |
| Cs <sub>2</sub> O + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SnO <sub>2</sub> | #20   |

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

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| SiO <sub>2</sub>              | 50-54,5 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4-7,5   |

|                                                              |       |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                                      | 1-3,5 |
| $\text{Li}_2\text{O}$                                        | 0-3   |
| $\text{Na}_2\text{O}$                                        | 1-3   |
| $\text{K}_2\text{O}$                                         | 2-5   |
| $\text{Cs}_2\text{O}$                                        | 11-14 |
| $\text{CaO}$                                                 | 6-8   |
| $\text{MgO}$                                                 | 0-3   |
| $\text{ZrO}_2$                                               | 1-11  |
| $\text{La}_2\text{O}_3$                                      | 7-10  |
| $\text{SnO}_2$                                               | 0.5-3 |
| # Alkalioxide                                                | 17-19 |
| $\text{Cs}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ | #21   |

4. Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Summe der Anteile von  $\text{CS}_2\text{O}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  (in Gew.-% auf Oxidbasis) 19-31 beträgt, bevorzugt 20-28 und besonders bevorzugt 21-26.
5. Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei für Verhältnis der Gehalte von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  gilt:  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  # 4
6. Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, beinhaltend zusätzlich (in Gew.-% auf Oxidbasis)

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| $\text{WO}_3$           | 0-3 |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 0-3 |
| $\text{HfO}_2$          | 0-3 |
| $\text{Ta}_2\text{O}_5$ | 0-3 |
| $\text{Sc}_2\text{O}_3$ | 0-3 |
| $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 0-3 |

7. Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, das frei von  $\text{SrO}$  und/oder frei von  $\text{Li}_2\text{O}$  und/oder frei von Fluoriden ist und/oder < 5 Gew.-% (auf Oxidbasis)  $\text{ZnO}$  enthält.
8. Röntgenopakes Glas, bestehend zu mindestens 95% (in Gew.-% auf Oxidbasis) aus dem Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.
9. Verwendung eines röntgenopaken Glases mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 als Glaspulver, welches bevorzugt eine mittlere Korngrösse # 20  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt kleiner gleich # 10  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweist und/oder bei welchem die Oberflächen der enthaltenen Pulverkörner bevorzugt silanisiert sind.
10. Verwendung eines Glaspulvers nach Anspruch 9 als Dentalglas, insbesondere als Füllstoff in Kompositen für die Zahnrestauration.
11. Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 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-, Al-candioldimethacrylat-oder Cyanacrylatbasis ist.
12. Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 als
  - Röntgenopaker in Kunststoff-Dentalmassen und/oder als
  - Optisches Element und/oder als
  - Abdeck- und/oder Substratglas von elektronischen Komponenten, insbesondere Sensoren, und/oder als
  - Abdeck- und/oder Substratglas Displaytechnik und/oder als
  - Abdeck- und/oder Substratglas in der Photovoltaik und/oder als
  - Abdeck- und/oder Substratglas von OLEDs und/oder als

## **CH 702 657 A2**

- Abdeck- und/oder Substratglas für biochemische Anwendungen und/oder als
- Lampenglas und/oder als
- Targetmaterial in PVD-Prozessen und/oder als
- Kern- und/oder Mantelglas einer Glasfaser.