NORGE

KORRIGERT FORSIDE / CORRECTED FRONT PAGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **309561** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 03 C 17/30, C 07 F 7/18, A 61 K 6/083, C 08 F 30/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19934304	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1992.05.28, PCT/US92/04553
(22) Inng. dag	1993.11.26	(85) Videreføringsdag	1993.11.26
(24) Løpedag	1992.05.28	(30) Prioritet	1991.05.31, US, 708467
(41) Alm. tilgj.	1994.01.31		
(45) Meddelt dato	2001.02.19		

(71) Patenthaver Minnesota Mining and Manufacturing Co, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427, US

(72) Oppfinner Sumita B. Mitra, St. Paul, MN, US
Scott Richard Culler, St. Paul, MN, US
Bing Wang, St. Paul, MN, US

(74) Fullmektig Onsagers AS, 0103 Oslo

(54) Benevnelse **Behandlet fluoraluminiumsilikatglass, fremgangsmåte for behandling og etylenisk umettede polymere alkoksysilaner**

(56) Anførte publikasjoner FR B 2640503

(57) Sammendrag

Dentalfluoroaluminiumsilikatsementglasser blir behandlet med en vandig silanol behandlingsoppløsning og eventuelt med en ytterligere organisk forbindelse. De behandlede glassene danner sementer med forbedret styrke. Silanolet kan være etylenisk umettet og kan inneholde sure grupper.

Denne oppfinnelse angår behandlet fluoroaluminiumsilikatglass, fremgangsmåte til behandling og etylenisk umettede polymere alkoksysilaner.

I de senere år har fluoroaluminiumsilikat ("FAS") glass sementer, også kjent som "glassionomersementer" blitt utstrakt brukt i tannmedisin. De frigjør fluorid og er derfor kariostatiske. De er imidlertid også relativt sprø, som manifistert ved deres lave diametrale strekkfasthet ("DTS") og lave bruddmotstand ("K_{1C}"). Glassionomersementer er i utstrakt grad akseptert for lavbelastningsanvendelser såsom mellomlegg og fundamenter (bases), men den er tilbøyelig til tidlig svikt i rekonstruktive anvendelser, oppbygging av kjerner og andre høybelastnings-anvendelser. Dette har ført til at den kliniske anvendelse av disse ellers fortjenestefulle sementer er begrenset.

US-PS 5.063.257 beskriver glassionomersementer som inneholder en polymeriserbar umettet organisk forbindelse. I flere eksempler av '257-patentet (dvs. eksempler 6-8 og 14-16) er fluoroaluminiumsilikatglasset behandlet med en vannfri alkoholoppløsning av et etylenisk umettet alkoksysilan. Det resulterende silanbelagte glass blir tørket og senere blandet med en polyakrylsyre og en metakrylatmonomer. '257-patentet nevner, men eksemplifiserer ikke behandling av glasset med umettede karboksylsyrer, såsom metakrylsyre, akrylsyre og maleinsyre.

US-PS 4.250.277 beskriver en sement laget av et behandlet aluminiumboratglass. Behandlingen omfatter vasking av glasset med ammoniumfosfat for å utvide setningstiden til sementen.

US-PS 4.376.835 beskriver et kalsium-aluminium-fluorosilikatglass som er blitt behandlet med en syre. Behandlingen er sagt å redusere vannfølsomhet og strekke ut setningstiden.

US-PS 4.652.593 beskriver en metalloksidsement som inneholder en blanding av kalsiumoksid og aluminiumoksid. Oksidpulverene er belagt med et vannoppløselig stoff med høy molekylvekt. Belegget er sagt å øke knusesestyrke, hydrofilitet og arbeidstid og å nedsette oppløselighet.

US-PS 4.808.288 beskriver glassionomersementpulvere laget ved kraftig findeling av en glass og en karboksylsyre. Pulverne inneholder karboksylat- grupper.

Europeisk publisert patentsøknad 0 323 120 og US-PS 4.872.936 beskriver lysherdbare sementer. '936-patenten beskriver silanbehandling av et valgfritt tilsatt fyllstoff (f.eks. mikrofin silika), men ikke et glassionomer- pulver.

US-PS 4.673.354 beskriver silanoloppløsninger som kan anvendes til å prime dentalporselener og dentallegeringer.

Det er derfor en hensikt å tilveiebringe fluoraluminiumsilikatglass med bredere klinisk anvendelse enn ovenfor angitt. Denne hensikt er oppnådd.

Vi har funnet at ved å behandle fluoroaluminiumsilikatglasset med en silanol ble det oppnådd hovedsakelig forbedrede glass. De behandlede glass er lett blandbare med vandige polyakrylsyreoppløsninger, har utmerket fluoridfrigjøring og tilveiebringer sementer med forbedret DTS og forbedret bruddmotstand.

I foreliggende fremgangsmåte justerer vi behandlingsoppløsningen med en syre eller base for å tilveiebringe en ikkenøytral oppløsning (eller vi anvender et silan som ikke bare er etylenisk umettet, men også syre- eller basefunksjonell) og vi utfører behandlingen i nærvær av vann. Følgelig blir silanet konvertert til en silanol. Syren eller basen og silanolen reagerer med glass og det oppnås et forbedret behandlet glass. Det behandlede glass kan eventuelt behandles med en ytterligere organisk forbindelse eller blanding av forbindelser for videre å øke styrken og bruddmotstanden. Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer således på en side en fremgangsmåte for å behandle fluoroaluminiumsilikatglass, som omfatter trinnet:

a. å blande fint oppdelt fluoroaluminiumsilikatglass med en vandig silanoloppløsning, eventuelt dannet i et flyktig oppløsningsmiddel,

b. tørking av glasset og eventuelt

c. ytterligere blanding med tørket silanolbehandlet fluoroaluminium-silikatglass med en oppløsning av en ytterligere organisk forbindelse eller blanding av organiske forbindelser, eventuelt dannet i et flyktig oppløsnings- middel, tørking av det behandlede glass dersom nødvendig, for å fjerne de flyktige oppløsningsmidler derfra, og å tilveiebringe en vesentlig tørr pulver- blanding av ytterligere organisk forbindelse og silanolbehandlet fluoroaluminiumsilikatglass eller en viskøs pasta av ytterligere organisk forbindelse

og silanolbehandlet fluoroaluminiumsilikatglass.

Oppfinnelsen tilveiebringer også foretrukne nye behandlede fluoroaluminium-silikatglasser, som omfatter en reaktiv organo-aluminiumsilikat spesialglass som har et etylenisk umettet karboksylationeholdig siloksyholdig belegg.

I tillegg tilveiebringer oppfinnelsen nye monomere, oligomere og polymere alkoksysilaner som inneholder en ryggrad som bærer etylenisk umettede grupper

og karboksylsyregrupper, hvor ryggraden blir sammenføyd til alkoksysilan ved hjelp av en amidgruppe.

De behandlede glass i henhold til oppfinnelsen kan formuleres i sementer som har fremragende fysikalske egenskaper og bred klinisk anvendelse.

Kort omfatter fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen å blande en finoppdelt fluoroaluminiumsilikatglass med en vandig silanol behandlingsoppløsning. En stor variasjon av fluoroaluminiumsilikatglasser kan behandles. Disse glassene er velkjent på området og omfatter glasser, såsom de beskrevet i US-PS 3.655.605, 3.814.717, 4.043.327, 4.143.018, 4.209.434 og 5.063.257. Glasset inneholder fortrinnsvis tilstrekkelig utlekkbar fluorid til å tilveiebringe nyttig kariostatisk beskyttelse når en sement laget av glasset blir plassert i munnen. Glasset er fortrinnsvis tilstrekkelig fint oppdelt til å tilveiebringe lett blanding, hurtig herding og gode behandlingsegenskaper ved dentale anvendelser. Ethvert egnet pulveriserings- eller knusingsanordning kan anvendes til å fremstille fint oppdelt glass. Bruk av kulemølle er en egnet fremgangsmåte.

Utgangssilanene brukt til å danne den silanol behandlingsoppløsening kan være ionisk eller ikkeionisk eller en kombinasjon derav og kan være monomer, oligomer eller polymer. Ioniske silaner omfatter anionisk, kationisk og zwitter- ioniske silaner. Sure eller basiske silanol behandlingsoppløsninger kan frem- stilles ved å bruke ioniske eller ikkeioniske silaner. Sure etylenisk umettede ikkeioniske behandlingsoppløsninger er mest foretrukket. Skjønt silanoler er foretrukket for anvendelse i foreliggende oppfinnelse, kan hydrolyseproduktene av titanater eller zirkoaluminater dersom ønskelig anvendes i tillegg eller istedenfor silaner.

Ioniske utgangssilaner som kan anvendes til å danne silanol behandlingsoppløsning omfatter "T2909.7" N-(3-trimetoksysilylpropyl)-N-metyl-N,N-dialyl ammoniumklorid, "T2921" trimetoksysilylpropylisotiouroniumklorid, "T2924" N-trimetoksysilylpropyltributylammoniumbromid og "T2925" N-trimeoksysilyl-propyl-N,N,N-trimetylammoniumklorid fra Petrarch Chemical Co., Inc. Et særlig foretrukket ionisk silan er "T2909.7".

Ikkeioniske silaner som er nyttig i utførelsen av oppfinnelsen omfatter

"A-1100" gamma-aminopropyltrietoksysilan fra Union Carbide Corp. og de ført opp i kolonne 5 linjer 1-17 i US-PS 4.673.354. En foretrukket ikkeionisk silan er gamma-metakryloksypropyltrimetoksysilan.

Den sure eller basiske vandige silanol behandlingsoppløsning inneholder en monomer, oligomer eller polymer silanol. Syren eller basen i behandlings-oppløsningen kan bæres på silanolet, bæres på silan, tilstede som en adskilt

komponent eller kombinasjoner derav. Behandlingsoppløsningen er egnet fremstilt ved å oppløse et monomer, oligomer eller polymert alkoksysilan i et flyktig oppløsningsmiddel og vann. Tilstrekkelig syre eller base bør tilsettes oppløsningen eller bæres på silanet for å utvirke hydrolyse av silan til en silanol.

En foretrukket behandlingsoppløsning er en sur vandig silanol behandlingsoppløsning som inneholder en monomer, oligomer eller polymer etylenisk umettet silanol. Syren i behandlingsoppløsningen kan bæres på silanolet, bæres på silanet eller være tilstede som en adskilt komponent. Behandlingsoppløsningen er passende fremstilt ved å oppløse en monomer, oligomer eller polymer etylenisk umettet alkoksysilan i et flyktig oppløsningsmiddel og vann. Tilstrekkelig syre bør tilsettes oppløsningen eller bæres på alkoksysilanet for å utvirke hydrolyse av alkoksysilan til en silanol.

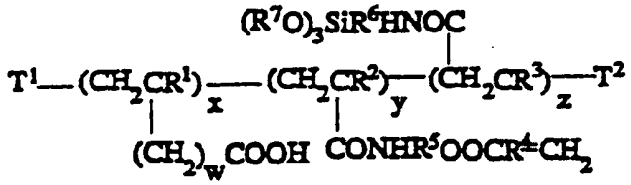
Den foretrukne behandlingsoppløsningen kan eventuelt også inneholde en ytterligere organisk forbindelse eller blanding av forbindelser som uavhengig har minst en polymeriserbar etylenisk umettet dobbeltbinding og en gjennomsnittlig molekylvekt av alle enheter (species) anvendt til å behandle fluoroaluminiumsilikatglasset på opptil ca. 5.000 enheter pr. dobbeltbinding, hvori molekylvekten til hver enhet (species) er den vektgjennomsnittlige molekylvekt evaluert mot en polystyrenstandard ved å anvende gelgjennomtrengningskromatografi. Mer fordelaktig er gjennomsnittlig molekylvekt av alle enheter (species) pr. dobbeltbinding mellom ca. 100 og 2.500 og mest fordelaktig mellom ca. 250 og 1.000. En foretrukket mengde av ytterligere organisk forbindelse er opptil ca. 50 vektprosent, mer fordelaktig ca. 5-30 vekt- prosent og mest fordelaktig ca. 10-20 vektprosent, basert på sementblandingens totale vekt. Behandling av fluoro-aluminiumsilikatglass med den ytterligere organiske forbindelse eller blanding av forbindelser kan være samtidig eller sekvensiell med silanolbehandlingen. Fordelaktig følger behandling av fluoro- aluminiumsilikatglasset med den ytterligere organiske forbindelse behandlingen av glass med silanol.

Alkoksysilanet inneholder fortrinnsvis en eller flere hydrolyserbare alkoksygrupper, en eller flere pendante etylenisk umettede grupper og eventuelt en eller flere pendante karboksylsyregrupper. Egnede monomere alkoksysilaner er passende fremstilt ved å omsette en etylenisk umettet forbindelse som inne- holder en aktiv hydrogengruppe med et alkoksysilan som inneholder en elektro- fil gruppe. Et særlig foretrukket alkoksysilan er et isocyanatofunksjonelt alkoksysilan. Egnede etylenisk umettede forbindelser inkluderer akryl-, metakryl-, malein-, itacon-, citracon- og aconitinsyre. Andre egnede etylenisk umettede forbindelser inkluderer 2-hydroksyetylmetakrylat, 2-hydroksypropyl- metakrylat, akrylamid, metakrylamid, n-allylamin og styryl benzyl amin. Den etylenisk umettede

forbindelse inneholder fortrinnsvis minst en (og fortrinnsvis to eller mer) karboksylsyregrupper. Omsetningen med isocyanatofunksjonell alkoksysilan blir fortrinnsvis utført ved mindre enn støkiometrisk ekvivalens av karboksylsyregrupper til isocyanatogrupper, slik at det resulterende etylenisk umettede alkoksysilan bærer residuelle uomsatte karboksylsyregrupper. Egnede isocyanatofunksjonelle alkoksysylaner inkluderer isocyanatoetyltrimetoksysilan, isocyanatopropyltrimetoksysilan og isocyanatopropyltrietoksysilan.

Egnede polymere alkoksysilaner er passende fremstilt ved å omsette et isocyanatofunksjonelt alkoksysilan av typen beskrevet ovenfor med en forløperpolymer som har pendante etylenisk umettede grupper og aktive hydrogen- grupper langs ryggraden. Fortrinnsvis er minst noen av de aktive hydrogen- gruppene i forløperpolymere karboksylsyregrupper, tilstede i tilstrekkelig stoikiometrisk overskudd slik at noen av karboksylsyregruppene vil forbli etter omsetningen med det isocyanate og funksjonelle alkoksysylan.

Foretrukne forløperpolymerer som inneholder etylenisk umettede grupper og karboksylsyregrupper er beskrevet i europeisk publisert patentsøknad nr. 0.323.120. Disse kan omsettes med et isocyanatofunksjonelt alkoksysilan for å tilveiebringe en særlig foretrukket klasse av nye etylenisk umettede monomere, oligomere og polymere alkoksysilaner som har formelen:



hvori R^1, R^2, R^3 og R^4 er uavhengig H, CH_3, COOH eller CH_2COOH;R^5 og R^6 er uavhengig divalente alkylenbindende grupper; hver R^7 er uavhengig en alkylgruppe; T^1 og T^2 er uavhengig terminerende grupper såsom H eller alkyl; w er 0 til 12; og hver av x, y og z er minst en. Fortrinnsvis er R^5 C_2H_4, R^6, C_3H_6, R^7 CH_3 eller C_2H_5, T^1 og T^2 H eller CH_3, og w er 0 til 6.

Egnede ytterligere organiske forbindelser for behandling av glasset eller fyllstoffet inkluderer monomerer, oligomerer eller polymerer. Hvis den ytterligere organiske forbindelse er en monomer kan monomeren være monofunksjonell (dvs. inneholder bare en etylenisk umettet dobbelbinding), eller multifunksjonell (dvs. inneholder to eller flere dobbeltbindinger). Foreliggende foretrukne monomerer er multifunksjonelle med den foreliggende mest foretrukne monomer som inneholder to dobbeltbindinger.

Hvis den ytterligere organiske forbindelse er en polymer kan polymeren være en lineær, forgrenet eller syklisk polymer av etylenisk umettede monomerer eller den kan være en polymerforbindelse såsom polyester, polyamid, polyeter, polyetylenglykol, polysakkarid, cellulose, polypropylen, polyakrylnitril, poly-
5 uretan, poly(vinylklorid), poly(metylmatakrylat), fenolformaldehyd, melanin-formaldehyd og ureaformaldehyd.

Foreliggende foretrukne ytterligere organiske forbindelser inneholder både etylenisk umettede grupper (f.eks. akrylat, metakrylat, alken eller akrylamid-grupper som er i stand til en videre herdingsreaksjon, dvs. tverrbinding eller
10 kopolymerisering med seg selv eller andre komponenter i sementblandingen) og hydrofile grupper (f.eks. etylenoksygrupper, alkoholgrupper og estere). Hydro- file grupper på de ytterligere organiske forbindelser kan hjelpe til i dispergering av den organiske forbindelse i behandlingsoppløsningen under anvendelse av behandlingen på glass, og kan også hjelpe til i dispergerbarheten av glasset i den
15 sementdannende væske. Det skal forståes at disse fordeler kan være tilstede i blandinger av ytterligere organiske forbindelser når en forbindelse har ingen eller få hydrofile grupper og en annen forbindelse har mange hydrofile grupper. Foretrukne ytterligere organiske forbindelser inneholder etylenglykolgrupper.

Eksempler på egnede ytterligere organiske forbindelser inkluderer mono-, di- eller
20 polyfunksjonelle akrylater og metakrylater, såsom metylakrylat, metyl-metakrylat, etylakrylat, isopropylmetakrylat, n-heksylakrylat, styrylakrylat, allylakrylat, glyceroldiakrylat, glyceroltriakrylat, etylenglykoldiakrylat, dietylen-glykoldiakrylat, trietylenglykoldimetakrylat ("TEGDMA"), tetraetylenglykol dimetakrylat, polyetylenglykol dimetakrylat (f.eks. "PEG_{200}DMA", "PEG_{400}DMA"
25 og "PEG_{600}DMA" med en gjennomsnitt på henholdsvis 4,5, 9 og 13,6 etylenglykolgrupper eller "enheter"), 1,3-propandiol diakrylat, 1,3-propandiol dimetakrylat, trimetylpropan triakrylat, 1,2,3-butantriol trimetakrylat, 1,4-cyklo-heksandiol diakrylat, pentaerytritol triakrylat, pentaerytritol tetrakrylat, penta-erytritol tetrametakrylat, sorbitol heksakrylat, bis [1-(2-akryloksy)]-p-etoksy-
30 fenyldimetylmetan, bis [1-(3-akryloksy-2-hydroksy)]-p-propoksyfenyldimetyl-metan, tris-hydroksyetylisocyanurat triakrylat, betametakrylaminoetylmetakrylat, 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloyloksypropoksy)fenyl]propan ("BIS-GMA"), 2,2-bis[4-(-metakryloyloksyetoksy)-fenyl]propan, 2,2-bis[4-metakryloyloksy-fenyl]propan, "SARTOMER" 350 ("SR350", Sartomer Corp.) og blandinger derav.
35 Andre egnede monomerer omfatter umettede aminer såsom 2-akrylamido-glykolsyre, metylen bis-akrylamid, metylen bis-metakrylamid, 1,6-heksametylen bis-akrylamid, tetra akrylamido glycuril ("TAGU") og dietylentriamin tris-akrylamid. Egnede oligomere eller polymere harpikser inkluderer polyalkylene-glykoler med molekylvekt opptil 5.000, akrylerte eller metakrylerte oligomerer

såsom de fra US-PS 4.642.126, akrylerte uretaner såsom "SARTOMER" 9503, 9504 OG 9505 (Sartomer Corp.), "INTEREZ" CMD 8803, 8804 OG 8805 (Radcure Specialities, Inc.), og "PHOTOMER 6060, 6110 OG 6160 (Henkel Corp.), såvel som akrylerte polyester oligomerer såsom "EBERCRYL" 830 (Radcure Specialities, Inc.). Blandinger av frie radikal polymeriserbare monomerer, oligomerer eller polymerer kan anvendes dersom ønskelig.

Eksempler på foreliggende foretrukne ytterligere organiske forbindelser inkluderer mono- di- eller polyfunksjonelle akrylater og metakrylater, såsom etylen- glykol diakrylat, dietylenglykol diakrylat, trietylenglykol dimetakrylat, tetraetylenglykol dimetakrylat, polyetylenglykol dimetakrylat (f.eks. "PEG_{200}DMA", "PEG_{400}DMA" og "PEG_{600}DMA" med en gjennomsnitt på henholdsvis 4,5, 9 og 13,6 etylenglykolgrupper), BIS-GMA, "SARTOMER" 350 og blandinger derav. Andre foreliggende foretrukne monomerer inkluderer umettede aminer såsom tetra akrylamidoglyseril. Foreliggende foretrukne oligomere eller polymere harpikser inkluderer polyalkylenglykoler med molekylvekt opptil 5.000.

De foreliggende mest foretrukne ytterligere organiske forbindelser inkluderer trietylenglykoldimetakrylat, tetraetylenglykol dimetakrylat, "PEG_{200}DMA",

BIS-GMA, "SARTOMER" 350, tetra akrylamidoglycerol og blandinger derav.

Som nevnt ovenfor inneholder silanol behandlingsoppløsningen den monomere, oligomere eller polymere silanol, vann og et eventuelt flyktig oppløsningsmiddel. Silanolen bør være tilstede i behandlingsoppløsningen i en mengde som er tilstrekkelig til å øke med mer enn den eksperimentelle målefeil DTS til en glassionomersement laget av et reaktivt pulver behandlet med oppløsningen. En foretrukket mengde av silanol i behandlingsoppløsningen er fra ca. 0,1 til 20 vektprosent, mer fordelaktig ca. 0,5 til 10 vektprosent, basert på den totale vekt av behandlingsoppløsningen. Vannet i behandlingsoppløsningen fremmer hydrolyse av silanet. For å motvirke prematur kondensering av oppløsningen av silanolen, er vannet fortrinnsvis hovedsakelig fri for fluorid og andre kontaminanter. Deionisert vann er foretrukket. Foretrukne mengder av vann er ca. 20 til 99,9%, mer fortrinnsvis ca. 30 til 95%, basert på behandlingsoppløsningens totale vekt.

Syren eller basen i behandlingsoppløsningen bør være i stand til å utvikle hydrolyse av silanet til en silanol. Fortrinnsvis er syren eller basen båret på silanet. Hvis det er tilstede som en adskilt ingrediens kan syren eller basen være vannoppløselig og organisk eller uorganisk. Foretrukne syrer inkluderer maursyre, eddiksyre, trifluoreddiksyre, propionsyre, pentafluorpropionsyre, saltsyre, salpetersyre, svovelsyre, fosforsyre, melkesyre, sitronsyre og tartarsyre. Eddiksyre er en særlig foretrukket separat syre. Foretrukne baser inkluderer natrium-

hydroksid, ammoniumhydroksid, kaliumhydroksid, bariumhydroksid, litium-hydroksid, magnesiumhydroksid, kalsiumhydroksid, natriumbikarbonat, ammoniakk, metylamin, dimetylamin, trimetylamin, etylamin, dietylamin, n-propylamin, n-butylamin, isobutylamin, sec-butylamin og tert-butylamin. Natriumhydroksid er en særlig foretrukket separat base. Kvatenære amonium-salter som hydroliseres for å tilveibringe en sur eller basisk oppløsning kan også brukes. Slike kvatenære ammoniumsalter inkluderer ammoniumbromid, ammoniumklorid, isotiouronium bromid og isotiouronium klorid.

Mengden av syre eller base bør, som bemerket ovenfor være tilstrekkelig til å utvikle hydrolyse av silanet. Den ønskede mengde av syre eller base kan passende overvåkes ved å måle pH-verdien i behandlingsoppløsningen. En foretrukket sur pH-verdi er 5 eller mindre, mer fordelaktig ca. 1 til 4,5 og mest fordelaktig ca. 3 til 4. En foretrukket basisk pH-verdi er 8 eller høyere, mer foretrukket ca. 9 til 12 og mest foretrukket ca. 9 til 11.

Det eventuelle flyktige oppløsningsmiddelet i behandlingsoppløsningen tjener til å oppløse silanet og å hjelpe til i dannelsen av en tykk film av behandligsoppløsningen på den fint oppdelte glass. Alkohol- og ketonoppløsningsmidler er foretrukne. Metanol, etanol, propanol, isopropanol, tert-butanol og aceton er særlig foretrukne oppløsningsmidler. Mest foretrukket er oppløsningesmiddelet en alkohol, såsom alkoholen dannet ved hydrolyse av f.eks. en alkoksysilan. Metanol er således en foretrukket oppløsningsmiddel for metoksysilaner og etanol er et foretrukket oppløsningsmiddel for etoksysilaner.

Når det brukes bør mengden av oppløsningsmiddel være minst tilstrekkelig til å oppløse silanet og danne en homogen enkeltfaseoppløsning. En foretrukket mengde av oppløsningsmiddel er ca. 40 vektprosent eller mer, med mengder mellom ca. 40 og 60 vektprosent som er mest foretrukket.

Oppløsningsmiddelet kan unngås ved å utføre hydrolyse av silanet ved å bruke kraftig omrøring og kontinuerlig tilsetting av ingredienser. Silanet har generelt dårlig vannoppløselighet, men silanol har god vannoppløselighet og vil fortrinnsvis bli ekstrahert inn i vannet.

Ingrediensene i behandlingsoppløsningen blir fremstilt ved å blande dem i enhver passende rekkefølge. Vanligvis blir vannet (og syre eller base dersom det er tilstede som en separat ingrediens) kombinert med oppløsningsmiddelet og silan. Den resulterende blanding blir omrørt i et tidsrom tilstrekkelig til å utvikle hydrolyse av silanet og deretter fortrinnsvis anvendt før inntreden av tåkethet (som angir uønsket kondensasjon av silanolen).

Det fint oppdelte glass og behandlingsoppløsning, som eventuelt inneholder ytterligere organisk forbindelse, blir kombinert ved slambehandling eller annen egnet blandeteknikk. Blandingstid på minst 30 min. eller mer er foretrukket og blandingstider på ca. 1-2 timer er særlig foretrukket.

Det behandlede glass kan tørkes ved å bruk enhver egnet teknikk. Den nødvendige tørketemperaturen og tid vil avhenge delvis på hvor flyktig oppløsnings- middelet er, overflatearealet til glasset og den måten tørkingen er utført på. Tørketider kan verifiseres gjennom standard vekttapsmålinger. Ovnstørking i en forsert luftovn er anbefalt med foretrukne tørketemperaturer natten over på ca. 30-100°C.

Som ønsket kan det ønskede silanolbehandlede fluoraluminiumsilikatglass videre blandes med en oppløsning av ytterligere organisk forbindelse ved å anvende enhver egnet teknikk (f.eks. porsjonsblanding ved å bruke et blandeapparat av den doble planetære (planetary) type eller et pulverblandeapparat med dobbelt skall). Den ytterligere organiske forbindelse er foreliggende fortrinnsvis blandet med det tørre glasset uten tilsetting av oppløsningsmidler, siden dette fjerner nødvendigheten av et annet tørketrinn. Oppløsningsmidler kan imidlertid benyttes til å fremme en lik fordeling av ytterligere behandling. Slike oppløsningsmidler kan fjernes ved å bruke standardteknikk som nevnt tidligere. Man bør være nøye med å unngå ekstreme betingelser under tørketrinnene (f.eks. ut- pregede høye temperaturer eller forlenget eksponering til en oksygenfri atmos-fære) som kan degradere de etylenisk umettede dobbeltbindinger hos behandlingsmateriale.

Etter behandlingen blir glasset fortrinnsvis siktet eller lett findelt for å bryte opp agglomerater. Det behandlede glass kan lagres som det er eller hvis ønsket kombineres med andre adjuvanser såsom pigmenter, ikkeglassfyllstoff, inhibitorer, akseleratorer eller andre ingredienser som vil være kjente for fagfolk på området.

Det behandlede glass kan lages til en sement ved å kombinere det i nærvær av vann med enhver av polysyrene brukt i konvensjonelle glassionomersementer. Egnede polysyrer omfatter sure væsker såsom de beskrevet i US-PS 3 814 717 og 4 016 124 og lysherdevæsker, såsom de beskrevet i US-PS 4 872 936 og 5 063 257 og europeisk publisert patentsøknad nr. 0 323 120 og 0 329 268.

Det behandlede glass bibeholder fortrinnsvis evnen til å frigjøre klinisk nyttige mengder av fluorion når det lages til en herdet sement ved å blandes med en passende polyalkensyre (f.eks. vandig polyakrylsyre). Fluorfrigjøring kan passende måles ved å bruke fremgangsmåten beskrevet i eksempel 19 i den europeiske publiserte patentsøknad nr. 0 323 120. Målt på denne måten har det silanolbehandlede glass fortrinnsvis en større fluoridfrigjøring enn et sammenligningsglass behandlet med en silan behandlingsoppløsning.

For å tilveiebringe lysherdende evne, inkluderer glassionomersementer laget fra behandlet glass fortrinnsvis en fri radikal initiator, f.eks. en lysinitiator. Passende lysinitiatorer er beskrevet i europeisk publisert patentsøknad nr. 0 323 120. Sementen kan inneholde adjuvanser såsom viskositetsmodifikasjonsmidler, etylenisk umettede harpikser, overflateaktive midler og andre ingredienser som vil være kjent for fagfolk på området.

Glassionomersementer laget fra behandlede glass i henhold til oppfinnelsen blir blandet og anvendt klinisk ved å bruke konvensjonelle teknikker. Sementene vil imidlertid ha særlig nytte i kliniske applikasjoner hvor konvensjonelle glass-ionomersementer typisk har vært dårlige. Slike områder omfatter høybelastnings-applikasjoner, såsom rekonstruksjoner (f.eks. bakre tannrekonstruksjon, rekonstruksjoner på fortannskanten og erstatning av massedentin), og oppbygginger av kronekjerne.

Oppfinnelsen er videre beskrevet i de følgende illustrerende eksempler, som ikke skal bli oppfattet som begrensende for oppfinnelsens område. Med mindre annet er angitt er alle deler og prosentandeler på vektbasis.

Fremstillingseksempel 1

Monomer etylenisk-umettet sur alkoksysilan

En oppløsning av 13 deler itaconsyre i 88,6 deler tørr tetrahydrofuran (THF) ble plassert i et glassreaksjonskar utstyrt med en tilbakeløpskondensator, tørkerør, tilleggsåpning og omrøringsapparat. Deretter ble 0,1 dibutyltinn dilaurat (DBTDL) og 0,06 deler butylert hydroksytoluen (BHT) satt til reaksjonskaret. Temperaturen ble hevet til 45°C. I en 65 min. periode ble 24,7 deler

3-isocyanatpropyltrietoksysilan (IPTES) tilsatt dråpevis til reaksjonsblandingen. Reaksjonsblandingen ble omrørt i 16h ved 45°C. Undersøkelse med infrarød spektroskopi (IR) viste at isocyanattoppen ved 2.250 cm^{-1} hadde i realiteten forsvunnet. THF ble fjernet ved rotasjonsinndamping ved å bruke en

$H_2C=C(COOH)CH_2C(O)NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ og
$H_2C=C(CH_2COOH)C(O)NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

luftuttakingsanordning. En liten mengde av faststoff ble adskilt og ble fjernet ved filtrering. Filtratet ble analysert med IR og bestemt til å være en blanding av de følgende isomerer:

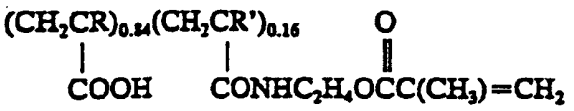
IR data: COOH, 1729 cm^{-1}; C=C(C)H, 1602 cm^{-1}; $C=CCH_2COOH$, 1630 cm^{-1}; $SiOC_2H_5$, 972 og 1114 cm^{-1}; og C(O)NH, 1582 cm^{-1}.

Fremstillingseksempel 2

Etylenisk umettet sur kopolymer

Et glassreaksjonskar tilsvarende det som ble anvendt i fremstillingseksempel 1, (men som har to tilsettingsporter) ble fylt opp med 132,9 deler THF. En tilsettingsport ble fylt med en sur oppløsning som inneholder 58,6 deler akrylsyre og 26,0 deler itaconsyre i 150,6 deler THF. Den andre tilsettingsport ble fylt opp med en initiatoroppløsning som inneholder 0,82 deler azobisisobutyronitril (AIBN) i 115 deler THF. Reaksjonskaret ble skylt med nitrogen og oppvarmet til ca. 60°C under mekanisk omrøring. Den sure oppløsningen ble tilsatt med en hastighet på ca. 9 deler hvert 5. min. og initiatoroppløsningen ble tilsatt med en hastighet på ca. 4,5 deler hvert 5. min. Temperaturen i reaksjonskaret ble holdt på ca. 62-64°C. Etter tilsetting av syren og initiatoroppløsningene var ferdig, ble reaksjonsblandingen omrørt ved ca. 64°C i 17h. IR-analyse viste at de etylenisk umettede grupper av utgangssyrene hadde i realiteten forsvunnet og at polymerisasjonsreaksjonen var fullstendig.

Reaksjonsblandingen ble tillatt å avkjøles til ca. 35°C. En blanding av 0,15 deler BHT, 0,15 deler trifenylstilben (TPS) og 1,03 deler DBTDL ble tilsatt reaksjonskaret. En strøm av luft ble innført i reaksjonsblandingen og temperaturen ble øket til ca. 40°C. En oppløsning på 35,34 deler 2-isocyanatetyl metakrylat (IEM) i 22 deler THF ble tilsatt dråpevis over en periode på ca. 1,5 h. Reaksjonsblandingen ble omrørt ved ca. 40°C i ytterligere 1 time, fulgt av omrøring ved ca. 20°C i 18 timer. Reaksjonsblandingen ble konsentrert under vakuum til en sirupaktig konsistens. Den ble deretter presipitert i 5 ganger sitt volum av etyl- acetat. Det resulterende presipitat ble filtrert, vasket med etylacetat og tørket under vakuum med en luftuttakingsanordning. Polymerutbyttet var 98%, basert på



utgangsmengdene av akrylsyre, itaconsyre og IEM. Ca. 10% av karboksylsyregruppene i polymeren reagerte med IEM. Den resulterende etylenisk umettede sure kopolymer hadde følgende struktur:

hvor R og R' er uavhengig H, COOH eller CH_2COOH.

Fremstillingseksempler 3-5

Polymere etylenisk umettede sure alkoksysilaner

Kopolymeren fra fremstillingseksempel 2 ble omsatt med et isosyanat- funksjonelt alkoksysilan ved å oppløse 10,59 deler av kopolymeren i 44,3 deler tørr THF. Deretter ble oppløsninger med varierende mengder av IPTES og 0,02 deler DBTDL i 4,43 deler THF tilsatt reaksjonskaret. Hver reaksjonsblanding ble omrørt i 18 timer ved 40°C. IR-analyse viste den faktiske fjerning av isocyanat- toppen. De ønskede produkter ble presipitert i 226 deler etylacetat, filtrert og tørket under vakuum. Den nominelle sammensetning av de resulterende polymere etylenisk umettede sure silaner er ført opp nedenfor i tabell I.

Tabell I

Fremstilling eksempel	IPTES, Deler	mol % i kopolymer		
		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 data: COOH, 1730cm^{-1}; C=C, 1620 cm^{-1}; $SiOC_2H_5$, 960 og 1120 cm^{-1}

og C(O)NH, 1530 cm^{-1}

Fremstillingseksempel 6-8

Ubehandlede fluoraluminiumsilikatglasser.

Ingrediensene oppført nedenfor i tabell II ble blandet, smeltet i en lysbueovn ved ca. 1350-1450°C, helt fra ovnen i en tynn strøm og avkjølt ved å bruke avkjølte valser for å tilveiebringe amorfe enkeltfase fluoraluminiumsilikat- glasser.

Tabell II

Ingrediens	Fremstillings-eks. 6, deler	Fremstillings-eks. 7, deler	Fremstillings-eks. 8, deler
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

Glassene i fremstillingseksempel 7 og 8 ble utsatt for en kulemølle for å tilveiebringe pulverisert fritt (frits) med overflatearealer på henholdsvis 2,6, 3,3 og 2,7 m^2/g, målt ved å anvende Brunauer, Emmet og Teller (BET) fremgangsmåte.

Fremstillingseksempel 9

Behandlet ikkereaktivt fyllstoff

25,5 deler silisiumoksid sol ("LUDOX" LS, E. I. du Pont de Nemours & Co.) ble surgjort ved hurtig tilsetting av 0,255 deler konsentrert salpetersyre. I et separat kar, ble 12,9 deler ionebyttet zirkonyl acetat (Magnesium Elektron Inc.) fortynnet med 20 deler deionisert vann og den resulterende oppløsning surgjort med 0,255 deler konsentrert salpetersyre. Silisiumoksidsolen ble pumpet inn i den omrørte zirkonylacetatoppløsning og blandet i en time under filtrering av den omrørte blanding gjennom "CUNO" 5 µm og 1 µm filtere (Commercial Intertech Corp.). Den omrørte filtrerte blanding ble ytterligere filtrert gjennom et 1 µm "HYTREX" filter (Osmonics, Inc.) fulgt av et 0,22 µm "BALSTON" filter (Balston Inc.).

Filtratet ble helt i esker til en dybde på ca. 25 mm og tørket ved 65°C i en ventilert (forced) luftovn i ca. 24 timer. Det resulterende tørkede materiale ble fjernet fra ovnen og tromlet gjennom en roterende rørovn (Harper Furnace Corporation) foroppvarmet til 600°C. 21 deler av kalsinerte mikro- partikler ble oppnådd. De kalsinerte mikropartikler ble malt i en tromlende kule- mølle inntil alle mikropartiklene var mindre enn 10 μm i partikkeldiameter. 0,3 delporsjoner av de tromlede mikropartikler ble plassert i keramiske kapsler og brent i en elektrisk ovn (Harper Furnace Corporation) i luft ved 825°C i 1 time. De brente mikropartikler ble tillatt å avkjøles i luft. De avkjølte mikropartikler ble slambehandlet i hydrolisert gamma-metakryloksypropyl trimetoksylan ("A-174", Union Carbide Corp.), tørket i en ventilert luftovn og siktet gjennom et 74 μm filter. De behandlede fyllstoffpartikler inneholdt 11,1% silan.

Sammenligningseksempel 1.

Ved å anvende den generelle fremgangsmåte beskrevet i eksempler 6 og 7 i '257-patentet (med noen små variasjoner som ikke oppfattes å påvirke resultatet) ble et silanbehandlet glass, sementoppløsening og sement fremstilt som følger:

Ved å anvende et gult sikkerhetslys ble glasset fra fremstillingseksempel 6 siktet gjennom en sikt med 74 μm maskestørrelse. 100 deler av glasspulveret ble blandet i et begerglass med 20 deler av en 10% oppløsning av A-174 i etanol for å behandle glasset med silanet. Blandingen ble oppvarmet ved 110°C i 2 timer over en damptørker. 100 deler av det silanbehandlede pulver ble blandet i en morter med 1 del dimetylaminoetyl metakrylat (DMAEM).

30 deler av en 4:1 akrylsyre:itaconsyre kopolymer som har en gjennomsnittlig molekylvekt (M_w) på ca. 17.500 (målt ved å bruke gelgjennomtrengnings-kromotografi (GPC) med THF som GPC oppløsningsmiddelet og evaluert mot en polystyrenstandard). Ble kombinert med 30 deler 2,2'-bis[3-(4-fenoksy)-2-hydroksypropan-1-metakrylat]propan, 10 deler di-2-metakryloksy-etyltetrametylen dikarbamat, 30 deler destillert vann, 1,5 deler polyoksetylensorbitan-monooleatester og 0,5 deler polyoksyetylensorbitanmonostearatester.

Ingrediensene ble blandet i 4,5 h ved å bruke en malingsristeanordning. Den resulterende vandige sementoppløsning var blakket og således ikke fullstendig homogen. 0,25 deler kamferkinon (CPQ) og 0,05 deler BHT ble satt til opp-løsningen.

Det silanbehandlede pulver og sementoppløsningen ble blandet i 1 min. ved å bruke et 2,6:1 pulver:væske (P:L) forhold. Den resulterende sement ble pakket inn i et glassrør med 4 mm innvendig diameter, korket med silikongummiplugger og

aksialt sammenpresset med ca. 0,28 MPa. Ca. 1,5 min. etter begynnelsen av sammenblandingen, ble prøven eksponert i 80 sek. for lys fra to motsatt plasserte synlige herdelamper ("VISILUX 2" herdelampe, 3M). Fem herdede prøver ble evaluert for å bestemme gjennomsnittlig trykkfasthet (CS) og DTS ved å bruke målefremgangsmåte beskrevet i eksempel 14 i europeisk publiserte patentsøknad nr. 0 323 120. En gjennomsnittlig CS på 130 MPa og en gjennomsnittlig DTS på 14,3 MPa ble oppnådd. Sementen ble evaluert for fluoridfrigjøring ved å bruke målemetoden beskrevet i eksempel 19 i europeisk patent- søknad nr. 0 323 120. Resultatene for fluoridfrigjøringsmålingen er oppført nedenfor i eksempel 1.

Eksempel 1

Fremgangsmåten i sammenligningseksempel 1 ble gjentatt, men glasspulveret ble behandlet ved å bruke fremgangsmåten i foreliggende oppfinnelse. 100 deler av ubehandlet glasspulver fra fremstillingseksempel 6 ble blandet med en vandig sur silanoloppløsning fremstilt ved å kombinere 2,08 deler A-174 silan, 25,3 deler metanol og 24 deler vann, surgjøring av oppløsningen til pH-verdi 3,5 ved å bruke trifluoreddiksyre (TFA) og omrørt i 1 time. IR-analyser etablerte nærvær av en topp på ca. 3510 cm^{-1}, som anga nærvær av en silanolgruppe. Denne toppen var ikke tilstede i silanbehandlingsoppløsning i sammenligningseksempel 1.

Glasspulveret og silanoloppløsningen ble rørt sammen i 4,25 timer, deretter tørket natten over i en ovn på 45°C. Det behandlede glasspulver ble siktet gjennom en sikt med maskestørrelse på 74 mikron. Analyse med DRIFT etablerte nærvær av topper sentrert på ca. 1550 til 1610 cm^{-1}, som angir nærvær av karboksylationer. Disse topper var ikke tilstede i det behandlede glass i sammenligningseksempel 1.

Ved å blande med et 2,6:1 P:L-forhold og ved å evaluere under anvendelse av fremgangsmåten i sammenligningseksempel 1, ble sementer med en gjennomsnittlig CS på 152 MPa og en gjennomsnittlig DTS på 29 MPa oppnådd. Skjønt den eneste forskjell i fremgangsmåte for dette eksempel (vs. sammenligningseksempel 1) var anvendelse av en vandig sur silanolbehandlende oppløsning (istedenfor en vannfri alkoksysilan behandlingsoppløsning) var den observerte DTS to ganger høyere enn i sammenligningseksempel 1.

Sementen i henhold til oppfinnelsen ble evaluert for fluorfrigjøring og sammenlignet med sementen i sammenligningseksempel 1. Resultatene var som følger:

Tabell III

Dager	Kumulativ fluorfrigjøring, µg/g	
	Sammenlignings-eksempel 1	Eksempel 1
0	3,0	13,2
12	51,8	362,0
32	59,7	726,0
41	69,4	756,0
84	170,4	1100,4

Sementen i henhold til oppfinnelsen utviste mye større fluorfrigjøring enn sammenligningssementen.

Eksempel 2-16.

I eksempel 2-5, ble fremgangsmåten i eksempel 1 gjentatt ved å bruke glass fra fremstillingseksempel 6. Behandlingsoppløsningen anvendte "A-174" silan, metanol, vann og TFA. Sementtestprøver ble dannet ved å kombinere de behandlede glass i et 1,4:1 P:L-forhold med væske A i talbell IV.

Behandlingsoppløsningen i eksempel 6 ble fremstilt ved å blande A-174 silan og vann, justering av pH-verdien i oppløsningen til 3,01 med eddiksyre og omrøring i 1/2 time. Glass i fremstillingseksempel 8, men med et overflateareal på 2,8 m^2/g istedenfor 2,7 m^2/g, ble blandet med behandlingsoppløsningen. Ytterligere 15 deler vann ble tilsatt og glasspulveret og silanoloppløsningen ble omrørt i 1,5 h. Det behandlede glass ble tørket natten over i en ovn på 45°C og deretter siktet gjennom en sikt med maskestørrelse på 74 µm. Sementtestprøver ble laget ved å kombinere det behandlede glass i et 2,2:1 P:L-forhold med væske i tabell IV.

Behandlingsoppløsningen eksempel 7 ble fremstilt ved å blande A-174 silan og vann, justering av pH-verdien i oppløsningen til 10,03 med en 10% natrium-hydroksidoppløsning og omrøring i 1h. Glasset i frem-stillingseksempel 8 ble

blandet med behandlingsoppløsningen, tørket ved 30°C i 2,5 dager og malt til et fint pulver ved å bruke en morter og pistel. Sementtest- prøver ble dannet ved å kombinere de behandlede glassene i et 2,2:1 P:L forhold med væske B i tabell IV.

Behandlingsoppløsningene i eksempel 8-11 ble fremstilt ved å blande de ioniske silaner oppført i tabell V i vann og justere oppløsningens pH-verdi med TFA og omrøre i 1 h. Glasset fra fremstillingseksempel 8 ble uavhengig blandet med hver behandlingsoppløsning, tørket ved 30°C i 2,5 dager og malt til et fint pulver ved å anvende en morter og pistel. Sementtestprøve ble dannet ved å blande hver av de behandlede glass i et 2,2:1 P:L-forhold med væske B i tabell IV.

Behandlingsoppløsningene i eksempel 12 anvendte det sure monomere silan i fremstillingseksempel 1, etanol og vann. Ingen annen syretilsetting var nødvendig. Glasset i fremstillingseksempel 6 ble blandet med behandlingsoppløsningen og tørket som beskrevet i eksempel 1. Sementtestprøvene ble dannet ved å blande de behandlede glass i et 1,4:1 P:L-forold med væske A i tabell IV.

Behandlingsoppløsningen i eksempel 13-16 anvendte det sure polymere silan i fremstillingseksempel 3, etanol og vann. Ingen annen syretilsetting var nødvendig. Glasset i fremstillingseksempel 6 ble uavhengig blandet med hver behandlingsoppløsning og tørket som beskrevet i eksempel 1. Sementtest- prøve ble dannet ved å blande de behandlede glass i et 1,4:1 P:L-forhold med væske A i tabell IV.

En sementblanding ("kontroll A") laget fra ubehandlet glass ble fremstilt og evaluert som en kontroll. En videre kontrollblanding ("kontroll B") ble frem- stilt ved å behandle 100 deler glass med en behandlingsoppløsning som inne-holder 4 deler av den tørre polymer i fremstillingseksempel 5 (dvs. en ko- polymer uten alkoksysilangrupper), 25,1 del er etanol og 80 deler vann. En avsluttende kontrollblanding ("kontroll C") ble fremstilt ved å behandle glasset med en behandlingsoppløsning som inneholder 4 deler av et 4:1 akrylsyre: itaconsyrekopolymer (laget ved å ekstrahere og tørke en porsjon av reaksjons-blandingen i fremstillingseksempel 2 før BHT, TPS, DBTDL og IEM ble tilsatt), 25,1 deler etanol og 80 deler vann.

Sementtestprøver ble fremstilt ved å blande de behandlede glass med en sement-dannende kopolymeroppløsninge laget ved å blande ingrediensene oppført nedenfor i tabell IV.

Tabell IV

Ingredienser	Væske A	Væske B
	Deler	Deler
Tørr kopolymer fra fremst. eks. 2	50	50
Vann	30	30
2-Hydroksyetyl metakrylat	20	20
Difenyliodonium klorid	2,5	0
Difenyliodonium heksafluorfosfat	0	1,0
CPQ	0,5	0,25
BHT	0	0,05

Oppført nedenfor i tabell V er eksempelnummeret, typen av silan, forholdet silan:alkohol:vann:glass, pH-verdien i silanol behandlingsoppløsning, vekt-prosent silanol og glasset (basert på vekten av utgangsmaterialene, uten å regne med den tapte vekt av alkoksygrupper i det hydroliserte silan eller tap av vekt av vann fremstilt av kondensasjon av silanol på glassoverflaten), og CS og DTS for de resulterende sementer.

Tabell V

Eks. nr.	Silan	Silan:alkohol: vann:glass-forhold	pH	Vekt% silanol	CS, MPa	DTS, MPa
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	Ingen	N.A.[3]	N.A.	0	143	15
Kontr. B[4]	Ingen	0:25,1:80:100	2,9	0	142	14
Kontr. C[5]	Ingen	0:25,1:80:100	1,6	0	136	18

1. "P.E.1" = Monomersilan i fremstillingseksempel 1.
2. "P.E.3" = Polymersilan i fremstillingseksempel 3.
3. Ikke appliserbar (ingen behandling).
4. Behandlet med en behandlingsoppløsning som inneholder 4 deler av det silanfri tørre kopolymer i fremstillingseksempel 5 pr. 100 deler glass.

5. Behandlet med en behandlingsoppløsning som inneholder et 4:1 akrylsyre: itaconsyre kopolymer som ikke inneholder etylenisk umettethet eller

alkoksysilangrupper.

Ovenstående data illustrerer de signifikante økninger i DTS tilveiebragt av oppfinnelsen. F.eks. hadde kontroll A sementen en DTS på 15 MPa, mens i mange tilfeller hadde sementen i henhold til foreliggende oppfinnelse DTS-verdier som var 1,6 til 2,2 ganger høyere (24 til 33 MPa). Sementen i henhold til oppfinnelsen vil derfor være mye bedre egnet til anvendelser med høye belastningsnivåer.

Sementen i henhold til oppfinnelsene hadde også høyere DTS-verdier enn de oppnådd av kontroll B- og kontroll C-sementene. Dette viser at de forbedrede DTS-verdier ikke bare var forårsaket av anvendelse av behandlingsoppløsninger som inneholder etylenisk umettet kopolymerer eller sure kopolymerer.

Sementen i eksempelet 7-11 og kontroll A ble evaluert for fluorfrigjøring på dag 0 og etter 12 dager ved å bruke målemetoden vist i eksempel 19 i europeisk publisert patentsøknad nr. 0 323 120 og sammenlignet med sementen i sammenligningseksempel 1. Resultatene er vist i tabell VI.

Tabell VI

EKSEMPEL	Kumulativ fluorfrigjøring, µg/g	
	Dag 0	Dag 12
Sammenlikningseks. 1	3,0	51,8
Kontroll 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

Sementen i henhold til oppfinnelsen utviste mye større fluorfrigjøring enn sammenligningssementen.

Eksempel 17

Fremgangsmåten i eksempel 14 ble gjentatt ved å bruke et glass med et overflateareal på 3,6 m^2/g. Det behandlede glass ble blandet med en kopolymeroppløsning tilsvarende den i væske A i tabell IV, men laget fra et annet kopolymer. Kopolymeren ble fremstilt på samme måte som kopolymeren i fremstillingseksempel 5, men ved å anvende et 2:3 molart forhold av akrylsyre: itaconsyre (som dannet et kopolymer som har en M_w på 9.450 med GPC), og å omsette 34% av kopolymerens karboksylsyregrupper med IEM. Sementen fremstilt ved å anvende den resulterende kopolymeroppløsning i et 1,4:1 P:L- forhold hadde en CS på 170 MPa og en DTS PÅ 31 MPa.

Eksempler 18-22

Fremgangsmåten i eksempel 2-5 ble gjentatt ved å anvende glasset i fremstillingseksempel 7. Forskjellig behandlingsoppløsninger ble anvendt sammen med en ubehandlet kontroll.

Behandlingsoppløsningene i eksempel 18, 19 og 20 anvendte det polymere ikkeioniske alkoksysilan fra fremstillingseksempel 3, metanol og vann. Ingen annen syretilsetting var nødvendig. Behandlingsoppløsningen i eksempel 21 anvendte den polymere ikkeioniske alkoksysilan fra fremstillingseksempel 4, etanol og vann. Igjen var ingen annen syretilsetting nødvendig. Behandlingsoppløsningen fra eksempel 22 anvendte det polymere ikkeioniske alkoksysilan fra fremstillingseksempel 3, etanol og vann. Igjen var ingen annen syretilsetting nødvendig. Kontrollblandingen ("kontroll D") inneholdt ubehandlet glass. Den sementdannende kopolymeroppløsning var væske A i tabell IV. Oppført nedenfor i tabell 4 er eksempel nr., type av silan, silan:alkohol:vann:glassforhold, pH- verdien til silanol behandlingsoppløsning, vektprosent silanol på glasset, og CS og DTS for de resulterende sementer.

Tabell VII

Eks. nr.	Silan	Silan:alkohol: vann:glassforhold	pH	Vekt% 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
Kontroll D	Ingen	N.A.	N/A	0	164	21

1. "P.E.3" = Polymer ikkeionisk alkoksysilan fra fremstillingseksempel 3.

2. "P.E.4" = Polymer ikkeionisk alkoksysilan fra fremstillingseksempel 4.

Ovenstående data illustrerer videre den signifikante DTS-forbedringen tilveiebragt av oppfinnelsen. Sementer laget av glass behandlet ved å anvende fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen hadde høyere DTS-verdier enn kontroll D- sementen.

Eksempel 23

Ingrediensene oppført nedenfor i tabell VIII ble blandet sammen og magnetisk omrørt i 30 min. ved omgivelsestemperatur.

Tabell VIII

Ingredienser	Deler
A-174 silan	2,0
metanol	12,6
vann	12,5
eddiksyre	0,22

Blandingen ble satt til 50,02 deler av et glasspulver som det i fremstillingsekseksempel 6 (men som har et overflateareal på 2,8 m^2/g) og slambehandlet i 1,5 h ved omgivelsestemperatur. Slammet ble deretter helt i en plastfôret eske og tørket i 20 h ved 45°C. Det tørkede pulver ble siktet gjennom en sikt med maskestørrelse på 74 μm.

Et DRIFT spektrum av det behandlede pulver viste absorbanstopper på 2953, 2932, 2892, 1719, 1696, 1636, 1580, 1452 og 1400 cm^{-1}. De siste tre toppene angir nærvær av karboksylationer.

En sementblanding ble dannet ved å ta ut med spatula 2,2 deler av det behandlede pulver og blande med 1,0 del av en væske, slik som væske A i tabell IV (men med 1,0 deler difenyliodonium heksafluorfosfat istedenfor 2,5 deler difenyliodoniumklorid). Sementen hadde en CS på 210 MPa og DTS på

30 MPa. Sementen hadde en utmerket balanse av fysikalske egenskaper og utseende.

Eksempel 24

Modifikasjon av et kommersielt fluoroaluminiumsilikatglass.

I en serie på 4 kjøringer, ble "VITREBOND" glassionomerfyllstoff/basis (3M) glasspulver (overflateareal på 2,2-2,5 m^2/g) uavhengig behandlet med forskjellig konsentrasjoner av en silanol behandlingsoppløsning. Silanol behandlings-oppløsningene ble fremstilt ved uavhengig å tilsette 0,0072 deler, 0,036 deler, 0,054 deler og 0,259 deler A-1100 silan til 12 deler deionisert vann for å fremstille behandlingsoppløsninger på henholdsvis 0,1%, 0,5%, 1,0% og 5,0% silanol. pH-verdien til oppløsningene var 10,8. Ingen tilsetting av base var nødvendig. Etter omrøring i 30 min., ble 5 deler VITREBOND glasspulver tilsatt hver oppløsning. Hvert behandlet glass ble tillatt å tørke i luft og ble malt til en fint pulver ved å bruke en morter og pistill. Sementer ble fremstilt ved uavhengig å blande de behandlede glass i et 1,4:1 P:L-forhold med en sementdannende kopolymeroppløsning fremstilt ved å blande ingrediensene oppført nedenfor i tabell IX.

Tabell IX

Ingredienser	**Deler**
Tørr kopolymer fra fremstillingseks. 2	40
Vann	36
2-hydroksyetyl-metakrylat	24
CPQ	0,5
BHT	0,05

Som sammenligning ble en sementblanding ("kontroll E") fremstilt ved å blande i det samme P:L-forhold ubehandlet VITREBOND glasspulver og den sementdannende væske fra tabell IX. Oppført nedenfor i tabell X er kjørenr., vekt% av A-1100 silan og CS og DTS for de resulterende sementer.

Tabell X

Kjøring nr.	Vekt% silan	CS, Mpa	DTS, MPa
1	0,1	89	19
2	0,5	80	10
3	1,0	63	6
4	5,0	72	13
Kontroll E	0	63	12

Dataene i tabell X illustrerer den signifikante forbedring i fysikalske egenskaper tilveiebragt ved tilsetting av en liten mengde silanol til glasset (kjøring nr. 1). Ettersom større mengder av silanol ble satt til glasset (kjøring nr. 2-4) ble arbeidstiden betydelig redusert og det ble veldig vanskelig å oppnå nøyaktige bestemmelser av fysikalske egenskaper.

Eksempel 25

Behandlet fluoraluminiumsilikatglass

Til 2,0 deler A-174 silan ble det satt 12,6 deler metanol, 12,6 deler vann og 0,22 deler eddiksyre. Ingrediensene ble blandet sammen og omrørt magnetisk i 30 min. ved omgivelsestemperatur. Blandingen ble satt til 50 deler av et glass- pulver slik

som det i fremstillingseksempel 8 og slambehandlet i 1,5h ved omgivelsestemperatur. Slammet ble deretter tømt i en plastfôret eske og tørket i 20h ved 45°C. Det tørkede pulver ble siktet gjennom en sikt med maskestørrelse på 74 µm.

Eksempler 26-42

Glassene fra fremstillingseksempel 8 og eksempel 25 og fyllstoffet fra fremstillingseksempel 9 ble behandlet med en eller flere organiske forbindelser, som oppført i tabell XI. Behandlingene ble anvendt ved å blande rene oppløsninger (dvs. uten ved hjelp av et flyktig oppløsningsmiddel) av den ytterligere organiske forbindelse eller forbindelser med glass eller fyllstoffet inntil glasset eller fyllstoffet var enhetlig belagt. Med unntak av eksempel 41 og 42 var det behandlede glass eller fyllstoff essensielt et tørt pulver etter at behandlingsoppløsningen var anvendt. I kontrast ble eksempel 41 og 42 belagt med tilstrekkelig ytterligere organisk forbindelse slik at den resulterende blanding ikke lenger var et pulver, men heller en viskøs pasta.

Sementtestprøve ble fremstilt ved å blande de behandlede glassene og fyllstoffene med en sementdannende kopolymeroppløsning (væske B i tabell IV). Det relative vektforholdet av ytterligere organisk forbindelse, glass, fyllstoff og væske er oppført i tabell XI for hvert eksempel. I tillegg er det oppført nedenfor i tabell II eksempel nummer, type av ytterligere belegg eller belegger og verdien av CS, DTS og bruddhårdhet ("K_{IC}") i hvert eksempel. Eksperimentelle verdier for CS, DTS og K_{IC} representerer gjennomsnittsverdien for minst 5 eksperimentelle kjøringer.

Bruddhårdheten til sementtestprøvene ble målt ved å bruke geometrien til en kort stavformet prøve. Denne test er for tiden ment å måle motstanden til et dentalt rekonstruktivt materiale (f.eks. en dentalsement eller kompositt) ovenfor sprekkforplantning. Prøvene i henhold til foreliggende oppfinnelse ble undersøkt på den måte beskrevet av L.M. Barker i en forskningsartikkel med tittel "Compliance Calibration of a Family of Short Rod and Short Bar Fracture Toughness Specimens", Engineering Fracture Mechanics Vol. 17, No. 4, pp. 289-312, 1983.

Testprøvegeometrien til den korte stavprøven er illustrert i figur 1 (A) på side 291 i Barker-artikkelen. Prøvene i henhold til foreliggende oppfinnelse følger denne geometrien med følgende avvik. Testprøvene ble støpt som 4 mm diameter sylindrer og 8 mm i lengde og deretter laget hakk i som illustrert i figur

1 (a), ved å bruke diamant skjæresager. Derfor, under referanse til tabellen som medfølger figur 1 (a): "B" er 4 mm, "L" er 8 mm, "l_0" er 4 mm og "r" er 150

mikron for prøvene i henhold til foreliggende oppfinnelse. I tillegg er belastningslinjen 2 mm fra kanten av prøven og V-vinkelen "θ" er 56°.

Bruddhårdheten til sementene ble regnet ved å anvende følgende ligning:

$K_{IC} = F(1/B)(F/B^{1,5})$ (ligning 3 fra Barker)

hvor "F" er sviktbelastningen, "B" er prøvediameter og "f(1/B)" betegner stress-intensitetsfaktorkoeffisienten. Stressintensitetsfaktorkoeffieisenten er beregnet ved å bruke ligning (6) i Barker-referansen og ble eksperimentelt bestemt til å være 24,83 for prøvene i foreliggende oppfinnelse.

TABELL XI

Eks.	Tabell IV Væske B Deler	Eks. 25 Deler	Fremst.eks 8 Deler	Fremst.eks 9 Deler	Ytterligere Organisk Forbindelse(r) (Deler)	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 - Trietylenglykol dimetakrylat mettet med "Kaliber 300" gradig polykarbonat, Tilgjengelig fra Dow Chemical Co.

TABELL XI - fortsatt

Eks.	Tabell IV Væske B Deler	Eks. 25 Deler	Fremst.eks 8 Deler	Fremst.eks 9 Deler	Ytterligere Organisk Forbindelse(r) (Deler)	CS, MPa	DTS, MPa	K_{IC}, $MN/m^{1.5}$
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) Glyceroldimet-akrylat	293	49	1.23
41	8.0	48.0	---	24.0	(8) $PEG_{200}DMA$ (10) BIS-GMA (2) Glyceroldimet-akrylat	273	47	1.21
42	8.0	72.0	---	---	(10) $PEG_{200}DMA$ (10) BIS-GMA	241	39	1.10

Dataene vist ovenfor illustrerer de betydelige økninger i CS, DTS og K_{IC} tilveiebragt ved behandlingene i henhold til foreliggende oppfinnelse. F.eks. kontrolleksempel F (ved å anvende ubehandlet fluoraluminiumsilikatglass og ingen ytterligere organisk belegging) og eksempel 26 (ved å anvende silanol- behandlet fluoraluminiumsilikatglass og ingen ytterligere organisk forbindelse behandling) hadde CS-verdier på henholdsvis 63 og 214 MPa. Sementer i henhold til foreliggende oppfinnelse som hadde både et silanolbelegg og behandling med en ytterligere organisk forbindelse, f.eks. eksempel 40, hadde CS-verdier opptil 293 MPa. K_{IC}-verdiene til de ubehandlede kontrolleksempel F, var 0,87 $MN/m^{1,5}$, mens i mange tilfeller hadde sementer i henhold til foreliggende oppfinnelse, som hadde både et silanolbelegg og en behandling med ytterligere organisk forbindelse, K_{IC}-verdier opptil 1,4 ganger høyere (1,23 $MN/m^{1,5}$). Likeledes var DTS-verdiene til sementen i henhold til foreliggende oppfinnelse 2 - 4 ganger verdien av den ubehandlede kontroll.

Eksempel 27 illustrerer forbedringen som kan oppnås ved å anvende glasser som er behandlet med ytterligere organisk forbindelse, men ikke er behandlet med silanol i henhold til foreliggende oppfinnelse. En direkte sammenligning av eksempel 27 og kontrolleksempel F, illustrerer fordelene ved den ytterligere organiske belegging når det ikke anvendes noe silanolbehandling (CS er øket fra 63 MPa til 155 MPa; mens DTS og K_{IC} - verdier viser en mer moderat økning.

Kontrolleksempel G illustrerer nytten av videre å behandle silanolbehandlet ikke-reaktive fyllstoffpartikler med en ytterligere organisk forbindelse. Mens CS- og DTS-verdier hos denne kontroll er absolutt respektabel (henholdsvis 210 og 15 MPa) er bruddhårdheten relativt lav (0,49 $MN/m^{1,5}$). Det er ment å skyldes den manglende evnen til det ikke-reaktive fyllstoff å delta i sementreaksjonen med væske B. Når det samme fyllstoff blir blandet med et reaktivt glass (f.eks. glasset i enten fremstillingseksempel 8 eller eksempel 25) forbedres både CS, DTS og bruddhardheten. Eksempel 29, 30, 38, 40 og 41 eksemplifiserer denne kombinasjonen.

Kontrolleksempel H illustrerer virkningen av å belegge et silanolbehandlet fluor-aluminiumsilikatglass med en trietylenglykol ("TEG") forbindelse. Denne for-bindelse avviker fra oppløsningen i foreliggende oppfinnelse ved at den er ute av stand til ytterligere polymerisasjon (dvs. TEG er ikke i stand til å delta hverken i sementreaksjonen eller en herdereaksjon med de andre monomerer eller polymerer i sementblandingen). Kontrolleksempel H har en lavere CS- og DTS-verdier enn en sement som anvender et ubehandlet glass.

Skjønt denne oppfinnelse er blitt beskrevet ved å bruke visse illustrerende eksempler skal det forstås at oppfinnelsen ikke er begrenset til de spesifikke utforminger, eksemplifisert i foreliggende beskrivelse.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for behandling av fluoraluminiumsilikatglass, karakterisert ved at den omfatter trinnene;

a. å blande fint oppdelt fluoraluminiumsilikatglass med en vandig silanoloppløsning og

b. tørke glasset.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at silanolen er ionisk og minst 0,1 % hydrolysert.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at silanolen er ikkeionisk og minst 0,1 % hydrolysert.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at oppløsningen er sur og silanolet er etylenisk umettet.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at oppløsningen er basisk og silanolet er etylenisk umettet.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at oppløsningen er sur og syren er båret på silanolet.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at oppløsningen er sur og syren er båret på silanet fra hvilket silanolet blir dannet.

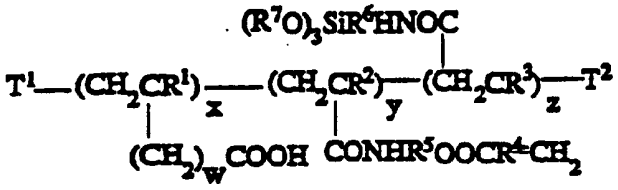
8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at oppløsningen er basisk og basen er båret på silanolet.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at oppløsningen er basisk og basen er båret på silan fra hvilket silanolet er dannet.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at silanolet har en eller flere pendante karboksylsyregrupper.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at silanolet har formelen $R_nSi(OH)_{4-n}$ hvori R er en ikkehydrolyserbar polymeriser- bar organisk gruppe og n er en til tre.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at silanolet dannes ved hydrolyse av alkoksygruppen til ren etylenisk umettet alkoksysilan med formelen:



hvori R^1, R^2, R^3 og R^4 er uavhengig H, CH_3, COOH eller CH_2COOH;R^5 og R^6 er uavhengig divalente alkylen bindingsgrupper; hver R^7 er uavhengig en alkylgruppe; T^1 og T^2 er uavhengig terminerende grupper, såsom H eller alkyl; w er 0 til 12; og hver av x, y og z er minst en.

13. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at oppløsningen er sur og syren er tilstede som en separat komponent i oppløsningen.

14. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at oppløsningen er basisk og basen er tilstede som en separat komponent i opp- løsningen.

15. Fremgangsmåte som angitt i krav 13,
karakterisert ved at syren er valgt fra gruppen som består av maursyre, eddiksyre, trifluoreddiksyre, propionsyre, pentafluorpropionsyre, saltsyre, salpetersyre, svovelsyre, fosforsyre, melkesyre, sitronsyre, tartarsyre, og oppløsningsmiddelet er valgt fra gruppen som består av metanol, etanol, propanol, isopropanol, tert-butanol og aceton.

16. Fremgangsmåte som angitt i krav 14,
karakterisert ved at basen er valgt fra gruppen som består av natriumhydroksid, ammonium- hydroksid, kaliumhydroksid, bariumhydroksid, litiumhydroksid, magnesium- hydroksid, kalsiumhydroksid, natriumbikarbonat, ammoniakk, metylamin, dimetylamin, trimetylamin, etylamin, dietylamin, n-propylamin, n-butylamin, isobutylamin, 6-butylamin og tert-butylamin og oppløsningsmiddelet er valgt fra gruppen som består av metanol, etanol, propanol, isopropanol, tert-butanol og aceton.

17. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at oppløsningen inneholder 0,1 - 20 vektprosent silanol og 80 - 99,9 vektprosent vann.

18. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at glasset er videre behandlet med en ytterligere organisk forbindelse.

19. Fremgangsmåte som angitt i krav 18,
karakterisert ved at den ytterligere organiske forbindelse har minst en funksjonell gruppe valgt fra gruppen som består av akrylater og metakrylater.

20. Fremgangsmåte som angitt i krav 18,
karakterisert ved at den ytterligere organiske forbindelse har en vektgjennomsnittlig molekylvekt per. dobbeltbinding og mellom ca. 100 og 5.000.

21. Fremgangsmåte som angitt i krav 18,
karakterisert ved at den ytterligere organiske forbindelse omfatter polyetylenglykol dimetakrylat.

22. Fremgangsmåte som angitt i krav 18,
karakterisert ved at silanoloppløsningen og den ytterligere organiske forbindelse sekvensielt satt til glasset.

23. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at oppløsningen inneholder 0,1 til 20 vektprosent silanol, minst ca. 40 vektprosent flyktig oppløsningsmiddel og 20 % til 60 % vann.

24. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at oppløsningen inneholder 0,1 - 10 vektprosent silanol, vann og tilstrekkelig syre til å tilveiebringe en pH-verdi på 1 til 4,5.

25. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at oppløsningen inneholder 0,1 til 10 vektprosent silanol, vann og tilstrekkelig base til å tilveiebringe en pH-verdi på 8 til 12.

26. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
karakterisert ved at det tørkede behandlede glass vil herdes når det blandes med vandig polyakrylsyre og en dag etter blanding med polyakrylsyren vil frigjøre fluorid i en hastighet som minst er lik den til glass som ikke er silanolbehandlet.

27. Behandlet fluoraluminiumsilikatglass,
karakterisert ved at det består av en syrereaktiv organofluoraluminiumsilikat spesielt glass som har en ioneholdig, siloksyholdig belegg.

28. Glass som angitt i krav 27,
karakterisert ved at belegget inneholder grupper med formelen $R_nSi(OH)_{4-n}$ hvori R er en ikke-hydrolyserbar polymeriserbar organisk gruppe og n er en til tre.

29. Glass som angitt i krav 27,
karakterisert ved at belegget er etylenisk umettet og karboksylationholdig.

30. Glass som angitt i krav 27,
karakterisert ved at belegget inneholder grupper med formelen - $CONHR^5OOCR^4CH_2$, hvori R^4 er H eller CH_3 og R^5 er en divalent alkylen bindingsgruppe.

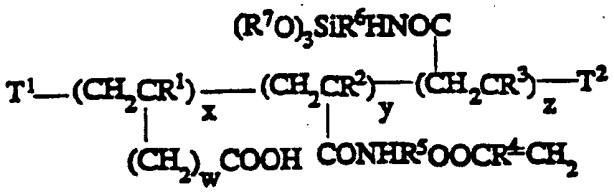
31. Glass som angitt i krav 27,
karakterisert ved at det videre omfatter et belegg av ytterligere organisk forbindelse.

32. Glass som angitt i krav 31,
karakterisert ved at den ytterligere organiske forbindelse omfatter en funksjonell gruppe valgt fra gruppen som består av akrylater og metakrylater.

33. Glass som angitt i krav 31,
karakterisert ved at den ytter-ligere organiske forbindelse har en vektgjennomsnittlig molekylvekt pr. dobbelt- binding på mellom 100 og 5.000.

34. Glass som angitt i krav 31,
karakterisert ved at den ytterligere organiske forbindelse omfatter polyetylenglykol dimetakrylat.

35. Etylenisk umettede polymere alkoksysilaner,
karakterisert ved at de har formelen



hvor R^1, R^2, R^3 og R^4 er uavhengig H, CH_3, COOH eller CH_2COOH;R^5 og R^6 er uavhengig divalente alkylen bindingsgrupper; hver R^7 er uavhengig en alkyl-gruppe; T^1 og T^2 er uavhengig besluttende grupper såsom H eller alkyl; w er 0 til 12; og hver av x, y og z er minst en.

36. Alkoksysilaner som angitt i krav 35,
karakterisert ved at x, y og z er ca. 1.

37. Alkoksysilaner som angitt i krav 35,
karakterisert ved at R^5 er C_2H_4, R^6 er C_3H_6, R^7 er CH_3 eller C_2H_5, T^1 og T^2 er H eller CH_3, og w er 0 til 6.