



(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) **DD 296 897 A5**

5(51) **C 01 B 33/16**
C 08 K 3/34
C 08 K 9/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 B / 325 533 6

(22) 06.02.89

(44) 19.12.91

(71) siehe (73)

(72) Göbel, Roland, Dr.; Tiller, Hans-Jürgen, Prof. Dr.; Rudakoff, Georg, Prof. Dr.; Gorski, Detlef, Dr.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr.; Klemm, Elisabeth, Doz. Dr.; Doms, Ilona; Musil, Rudolf, Prof. Dr., DE

(73) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, O - 6900 Jena, DE

(54) **Verfahren zur Herstellung eines mit Methacrylatgruppen modifizierten hochdispersen silikatischen Xerogels**

(55) Xerogel, silikatisch, hochdispers; Methacrylatgruppen; Füllstoff; Dentalkunststoff

(57) Verfahren zur Herstellung eines mit Methacrylatgruppen modifizierten hochdispersen silikatischen Xerogels. Das Xerogel ist geeignet als anorganischer Füllkörper für Kunststoffe, insbesondere für Dentalkunststoffe, deren organische Matrix auf methacrylhaltigen Kunststoffen basiert. Zur Herstellung wird einem gelbildenden silikatischen Sol ein Methacryloxypropyltrialkoxysilan in einer 10 bis 90%igen Mischung mit einem Lösungsmittel zugesetzt. Diese Mischung wird drei Stunden gerührt. Das mit Methacrylatgruppen modifizierte Gel wird anschließend etwa 50 Stunden bei 80 °C getrocknet und danach einem weiteren 20stündigen Trocknungsprozeß bei 120 bis 250 °C unterzogen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines mit Methacrylatgruppen modifizierten hochdispersen silikatischen Xerogels, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem gelbildenden silikatischen Sol ein Methacryloxypropyltrialkoxysilan in einem Konzentrationsbereich von 0,06 bis 0,15 mol, bezogen auf das im Sol enthaltene SiO_2 , zugesetzt wird, wobei die Zugabe des Methacryloxypropyltrialkoxysilans zu dem Kiesel Sol in einer 10- bis 90%igen Mischung mit einem Lösungsmittel erfolgt; diese Mischung drei Stunden gerührt wird, so daß ein mit Methacrylgruppen modifiziertes Gel vorliegt, dieses Gel anschließend etwa 50 Stunden bei einer Temperatur von 80°C getrocknet wird, und das dabei anfallende Methacrylgruppen modifizierte Xerogel einem weiteren etwa 20stündigen Trocknungsprozeß im Temperaturbereich von 120 bis 250°C unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem gelbildenden silikatischen Sol um ein Kiesel Sol handelt, dessen mittlerer Partikeldurchmesser 14 nm und dessen SiO_2 -Feststoffgehalt 350 g l^{-1} beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Methacryloxypropyltrialkoxysilan um Methacryloxypropyltrimethoxysilan handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Lösungsmittel der 10- bis 90%igen Mischung um Ethanol handelt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Methacryloxypropyltrialkoxysilan-Lösungsmittel-Kiesel Sol-Mischung bei einer Temperatur von 20 bis 60°C bevorzugt bei 25°C gerührt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Drehzahl des Rührers 100 bis 500 U min^{-1} , bevorzugt 200 U min^{-1} , beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Trocknungsprozeß bei vermindertem Druck bevorzugt oberhalb von 100 Pa durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, bei dem durch Sol-Gel-Reaktionen ein mit Methacrylgruppen modifiziertes hochdisperses anorganisches Xerogel gebildet wird, dessen Partikeldurchmesser 0,5 bis 5 μm beträgt und dessen BET-Oberfläche je nach Verfahrensparametern 10 bis $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ betragen kann. Dieses Xerogel ist geeignet als anorganischer Füllkörper in Kunststoffen – wie Lacke, Farben und Kleber – eingearbeitet zu werden und damit diesen anorganisch gefüllten Polymeren deutlich verbesserte Eigenschaften verleiht. Insbesondere zeichnet sich dieses Xerogel als anorganischer Füllkörper für Dentalkunststoffe, dessen organische Matrix auf methacrylhaltigen Kunststoffen basiert, aus.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Polymeren zur Verbesserung ihrer Eigenschaften – wie Härte, Abrasion, Biegefestigkeit, Polymerisationsschrumpfungsverhalten, Wasseraufnahme u. a. ein anorganischer Füllkörper zugesetzt wird, so daß ein anorganisch gefüllter Kunststoff vorliegt. Die Eigenschaftsverbesserung des Kunststoffes kommt dann optimal zur Wirkung, wenn die Partikeloberfläche des anorganischen Füllkörpers so modifiziert ist, daß eine kovalente Bindung des anorganischen Füllkörpers mit der organischen Matrix erfolgen kann. Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt, anorganische Partikel herzustellen, die geeignet sind, als Füllkörper für organische Materialien zu dienen.

Durch Ultraschallzerstäuben von Kiesel Solen (DD 247 884) können, je nach Frequenz und Kiesel Solkonzentration, Xerogele von 1 bis 20 μm Partikeldurchmesser hergestellt werden.

Durch Mikroemulsionsverfahren ist es ebenfalls, ausgehend von Kiesel Solen, möglich, kugelige Partikel zu erzeugen.

Weitere Verfahren zur Erzeugung anorganischer Füllkörper sind das mechanische Mahlen von Quarz zu Partikeln von 5 bis 50 μm Partikeldurchmesser und die Flammenhydrolyse von Chlorsilanen (DE 830 786), wobei sich Teilchendurchmesser von 10 bis 20 nm herstellen lassen.

Neben der unterschiedlich anfallenden Partikelgröße als auch Partikeloberflächenbeschaffenheit der durch die verschiedensten Verfahren herstellbaren anorganischen Füllkörper ist allen Partikeln gemeinsam, daß ohne eine geeignete Silanisierung, d. h. Modifizierung der Partikeloberfläche mit einem Alkoxysilan, welches über eine Methacrylgruppe verfügt, keine optimale Bindung zum organischen Polymer erreicht werden kann. Erst durch diesen, der eigentlichen Herstellung der anorganischen Partikel nachgelagerten aufwendigen Modifizierungsschritt ist bisher ein geeignet funktionalisierter anorganischer Füllkörper herstellbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein einfach zu handhabendes Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter hochdisperser anorganischer Xerogele, insbesondere auf silikatischer Basis. Das nach diesem Verfahren hergestellte Xerogel soll sich dadurch auszeichnen, daß die Partikeloberfläche bereits nach dem Trocknungsvorgang die gewünschte funktionalisierte Oberflächenmodifikation aufweist, so daß eine Nachsilanisierung des Xerogels entfällt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein organisch modifiziertes hochdisperses Xerogel herzustellen. Dies wird erfindungsgemäß erreicht, indem einem gelbildenden Kieselsole ein mit Methacrylgruppen funktionalisiertes Alkoxysilan in einem Konzentrationsbereich von 0,06 bis 0,15 mol, bezogen auf das im Sol enthaltene SiO_2 , zugesetzt wird. Das gelbildende Kieselsole enthält Partikel, deren mittlerer Partikeldurchmesser 14 nm und dessen SiO_2 -Feststoffgehalt 350 g l^{-1} beträgt. Bei dem Methacryloxypropyltrialkoxysilan handelt es sich um Methacrylpropyltrimethoxysilan.

Die Zugabe des Alkoxysilans zum Sol erfolgt unter ständigem Rühren in einer 10- bis 90%igen Alkoxysilan-Äthanol-Mischung. Beim Einführen des Alkoxysilans in das Kieselsole erfolgt zunächst die Hydrolyse der drei am Alkoxysilan vorhandenen Methoxygruppen unter Bildung von Silanolgruppen. Es zeigt sich, daß diese Hydrolyse nahezu vollständig im Minutenbereich abläuft. Im weiteren erfolgt über Stunden die Kondensation der gebildeten Alkoxysilane mit den Oberflächen-OH-Gruppen der Kieselsolepartikel. Die Kondensation von Silanolmonomeren untereinander kann dabei vernachlässigt werden. Während der Kondensationsphase der Alkoxysilane mit den Kieselsolepartikeln wird die Methacryloxypropyltrimethoxysilan-Äthanol-Kieselsole-Mischung bei einer Temperatur von 20 bis 60°C gerührt. Die Drehzahl des Rührers beträgt dabei 100 bis 500 mm^{-1} . Das nach Stunden vorliegende modifizierte Kieselgel wird bei 60 bis 100°C getrocknet. Bereits nach dieser Vortrocknung liegt ein organisch modifiziertes Xerogel vor, welches allerdings einen an der Partikeloberfläche noch zu hohen adsorbierten Wasseranteil aufweist. Durch eine anschließend zu erfolgende Vakuumtrocknung wird zum einen dieser störende Wasseranteil beseitigt, zum anderen erfolgt eine Reaktion von zum Teil physisorbierten Silanolen mit noch freien OH-Gruppen der Kieselsolepartikeloberfläche.

Ausführungsbeispiel

Zu einem Kieselsole mit einem SiO_2 -Feststoffgehalt von 350 g l^{-1} und einem mittleren Partikeldurchmesser von 14 nm wird eine 50%ige Methacryloxypropyltrimethoxysilan-Äthanol-Mischung zugegeben. Das Mischungsverhältnis Alkoxysilan zum Kieselsole beträgt 0,095. Diese Mischung wird drei Stunden bei einer Temperatur von 25°C und einer Rührerdrehzahl von 200 U min^{-1} gerührt. Das erhaltene Gel wird bei 80°C 50 Stunden getrocknet. Das danach vorliegende Xerogel wird einem weiteren etwa 20stündigem Vakuumtrocknungsvorgang bei 120°C unterzogen. Das danach anfallende hochdisperse mit Methacrylgruppen modifizierte Xerogel weist einen mittleren Partikeldurchmesser von $3 \mu\text{m}$ auf. Die BET-Oberfläche beträgt $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.