



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 15 684 T2** 2008.06.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 547 572 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 15 684.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 029 538.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **22.12.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.06.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **A61K 6/027** (2006.01)

C03C 13/00 (2006.01)

C03C 13/04 (2006.01)

C03C 21/00 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

3M ESPE AG, 82229 Seefeld, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**Hoescheler, Stefan, D-82211 Herrsching, DE;
Albrecht, Dirk, D-82211 Herrsching, DE;
Stippschild, Andrea, D-86899 Landsberg, DE;
Dede, Karsten, D-86899 Landsberg, DE**

(54) Bezeichnung: **Glasfüllmaterial und Verfahren zur Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein Glasfüllmaterial. Noch spezifischer offenbart die vorliegende Erfindung ein Glasfüllmaterial für Verbundstoffe mit kationischen Aushärtungseigenschaften und für zahnärztliche Verbundmaterialien.

[0002] Das Glasfüllmaterial beeinflusst die Aushärtungseigenschaften des Verbundstoffs nicht und verschlechtert die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Kunststoffpolymers (d.h. einer Zahnfüllung) nicht und reduziert die Beständigkeit des Verbundstoffs während der Nutzungsdauer nicht.

[0003] Dies lässt sich durch ein Glasfüllmaterial erreichen, in dem die Teilchen dieses Materials eine innere Zone und eine äußere Zone aufweisen, wobei die äußere Zone von Alkalimetalloxiden fast frei ist und die Alkalimetalloxide der inneren Zone nicht zur äußeren Zone migrieren.

[0004] Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren für die Herstellung eines Glasfüllmaterials, das die Aushärtungseigenschaften des Verbundstoffs nicht beeinflusst und die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Kunststoffpolymers nicht verschlechtert und die Beständigkeit des Verbundstoffs während der Nutzungsdauer nicht reduziert. Noch spezifischer betrifft sie ein Verfahren zum Herstellen eines Glasfüllmaterials für Verbundstoffe mit kationischen Aushärtungseigenschaften und noch spezifischer für Dentalverbundstoffe.

[0005] Der Begriff „polymerisierbares Harz“ bedeutet das Monomer oder die Mischung von Monomeren, das bzw. die eine Polymerisation durch daneben aufgebrachte Initiierung durchmachen. Das polymerisierbare Harz kann eine gewisse Menge von vopolymerisierten Oligomeren und/oder Polymeren, auf die Monomere bezogen, enthalten.

[0006] Das polymerisierbare Harz wird oft mit einem Füllmaterial zum Verbessern der Eigenschaften des nicht ausgehärteten Materials gemischt. Im Folgenden wird dieses Material „Verbundstoff“ oder „Verbundmaterial“ genannt, d.h. es ist ein Zahnverbundmaterial.

[0007] Mit dem erfindungsgemäßen Ausdruck „Kunststoffpolymer“ ist das ausgehärtete Material nach der Polymerisation gemeint, das keine oder nur geringe Mengen von Monomeren enthält. Das so gebildete Kunststoffpolymer, das nach geeignetem Aushärten erhalten wird, weist durch Zusetzen eines Füllstoffs zu dem polymerisierbaren Harz sogar verbesserte Eigenschaften auf.

[0008] Glasfüllmaterialien für aushärtbare Verbundstoffe sind in zahlreichen Dokumenten offenbart.

[0009] Die EP 716 049 A2 offenbart ein bariumfreies Dentalglas mit guten Röntgenstrahlenabsorptionseigenschaften umfassend Folgendes (in Gew.-%): 50-75 Siliciumdioxid, 5-30 Zirkoniumdioxid, 0-5 Lithiumoxid, 0-25 Natriumoxid, 0-25 Kaliumoxid und 0-25 Alkalimetalloxide (das Gewicht ist auf die Oxide bezogen).

[0010] Die EP 634 373 offenbart ein bariumfreies Dentalglas mit guten Röntgenstrahlenabsorptionseigenschaften umfassend Folgendes (in Gew.-%): 45-65 Siliciumdioxid, 5-20 Boroxid, 5-20 Aluminiumoxid, 0-10 Calciumoxid, 15-35 Strontiumoxid, 0-2 Fluor.

[0011] Die US 6,270,562 B1 betrifft ein Füllmaterial zur Verwendung in zahnärztlichen Verbundstoffen und bei zahnärztlichen Instandsetzungsarbeiten umfassend ein faserförmiges Material und eine oder mehrere Formen von oberflächenmodifizierenden Teilchen. Die oberflächenmodifizierenden Teilchen werden mit dem faserförmigen Material zum Vergrößern des Oberflächenbereichs des faserförmigen Materials und Verbessern der Bindungseigenschaften des faserförmigen Materials verbunden, um zu ermöglichen, dass es sich besser mit einem Harzmatrixmaterial in einem zahnärztlichen Verbundstoff verbindet.

[0012] Die WO 99/20225 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen einer Zusammensetzung zum Bilden eines zahnärztlichen Verbundmaterials, das einen Glasfaserfüllstoff umfasst. Diese Fasern werden durch Mahlen von Glasfasern, die durch Erhitzen der Glasfasern bei einer Temperatur, die im Wesentlichen unterhalb des Erweichungspunkts der Glasfasern liegt, verdichtet und spröde gemacht worden sind, erhalten.

[0013] Die US 6,022,819 betrifft eine Porzellanzusammensetzung umfassend, in Gewichtsprozent, 50-85 % SiO_2 , 2-18 % Al_2O_3 und 2-23 % eines Schmelzmittels. Das Schmelzmittel wird aus der Gruppe ausgewählt bestehend aus K_2O , Na_2O , Li_2O , CaO , P_2O_5 , F, BaO , B_2O_3 und Mischungen derselben.

[0014] Die EP 997 132 A1 offenbart ein für Röntgenstrahlen opakes bariumfreies Dentalglas umfassend Folgendes (in Gew.-%): 20-45 Siliciumdioxid, 5-35 Aluminiumoxid, 2-20 Zinkoxid, 2-10 Zirconiumoxid, 2-10 Fluor und 1-10 Natriumoxid.

[0015] Die DE 198 46 556 beschreibt Dentalmaterialien auf der Basis von polymerisierbaren Monomeren, Epoxiden, organisch modifizierten Polysiloxanen, flüssigen Kristallmonomeren, Oxethanen, Spiroorthoestern oder Carbonaten als Bindemitteln, einem Katalysator für die heiße, kalte oder Fotopolymerisation, 20-70 Gew.-% anorganischem Füllstoff (A), 0-60 Gew.-% anderen Füllstoffen (B) und 0-2 Gew.-% herkömmlichen Zusatzmitteln. Der anorganische Füllstoff (A) besteht aus einem porösen Glaskeramikmaterial mit Mikro- und/oder Mesoporen, die mit den Bindemitteln, wahlweise in polymerisierter Form, gefüllt sind.

[0016] Die WO 02/055028 A2 beschreibt ein polymerisierbares Dentalmaterial mit einem Füllmaterial. Das Füllmaterial wird durch ein Schmelzverfahren hergestellt und so gewählt, dass es einen Brechungsindex von $n_D = 1,49$ bis $1,54$ aufweist, so dass die Viskosität des polymerisierbaren Dentalmaterials nach einer Zeitspanne von mindestens 9 Monaten, während der es bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 25°C gelagert worden ist, einen Wert von $\pm 50\%$ des ursprünglichen Werts aufweist, der 24 Stunden nach der Herstellung des polymerisierbaren Dentalmaterials gemessen worden ist, und so, dass das polymerisierbare Dentalmaterial eine Reaktivität des Typs aufweist, dass, sobald die Polymerisation ausgelöst worden ist, die Menge des maximalen Wärmeflusses, der durch das Dentalmaterial erzeugt wird, mindestens $0,8$ mW/mg entspricht, und dieser maximale Wärmefluss innerhalb einer Zeitspanne von nicht mehr als 60 Sekunden erreicht wird.

[0017] Die EP 023 013 B1 betrifft ein Calciumaluminiumfluorsilicat-Glaspulver mit einer mittleren Teilchengröße von mindestens $0,5 \mu\text{m}$, wobei die Pulverteilchen so an Calcium an ihrer Oberfläche verarmt sind, dass der Quotient des Atomverhältnisses Si/Ca an der Oberfläche der Pulverteilchen und das Atomverhältnis Si/Ca im Kernbereich mindestens $2,0$ beträgt. Sie beschreibt des Weiteren ein Verfahren zum Entfernen dieser Ionen von der Teilchenoberfläche bis zu einer Tiefe von etwa 50 nm. Dieses Calciumaluminiumfluorsilicatglaspulver wird für einen Glasionomerzement verwendet.

[0018] Ein Verfahren zum Herstellen von Glassubstraten ist in der EP 819 103 offenbart. In einem Schritt wird die Oberfläche eines Siliciumdioxid-Sodakalk-Glassubstrats bis auf eine erste Tiefe durch einen Ionenaustauschbehandlung für eine ausreichende erste Zeit und bei einer ersten Temperatur behandelt, um ein durch Ionenaustausch behandeltes Glas mit einer verstärkten Oberfläche bereitzustellen. In einem darauffolgenden Schritt wird die Oberfläche des durch Ionenaustausch behandelten Glases bis auf eine zweite Tiefe durch eine Entalkalisierungsbehandlung für eine ausreichende zweite Zeitspanne und bei einer zweiten Temperatur behandelt, um alkalische Ionen von der Glasoberfläche zu entfernen, wobei die zweite Tiefe geringer ist als die erste Tiefe. In dieser Offenbarung ist das Entalkalisierungsverfahren nur zum Entfernen der Ionen bis zu einer Tiefe von weniger als $1 \mu\text{m}$ nützlich. Es erfordert außerdem Temperaturen von mehr als 100°C . Die Entalkalisierung wird mit AlCl_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durchgeführt. Mit diesen Reagentien behandelte Füllstoffe sind für die hier beschriebenen Verbundstoffe nicht verwendbar, da sie bei den gefüllten Verbundstoffen zu anderen Problemen, wie kurze Lagerzeit, führen. Die Entalkalisierung wird nur für harte Oberflächen, wie Platten, aber nicht für Pulverteilchen beschrieben.

[0019] Ein weiteres Verfahren zum Herstellen von dealkalisiertem Glas ist in DE 37 41 031 A1 offenbart. Das Glas wird mit dem sauren Gas eines Entalkalisierungsmediums in Kontakt gebracht. Es ist besonders für Produkte mit beschichteten Glasteilen wie Spiegel nützlich.

[0020] Glasfüllmaterialien werden zum Verbessern der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffpolymeren verwendet. Durch den Zusatz von Glasfüllmaterialien zu polymerisierbaren Harzen weisen die dadurch gebildeten Verbundmaterialien gute Handhabungseigenschaften auf, da sie verformbar sind und nicht an den Handhabungswerkzeugen anhaften. Die ausgehärteten Kunststoffpolymere dieser gefüllten Verbundmaterialien weisen des Weiteren eine verbesserte Festigkeit, einen verbesserten Elastizitätsmodul, eine verbesserte Härte und Abnutzfestigkeit bei dem ausgehärteten Kunststoffpolymer auf. Derartige Verbundstoffe werden in der elektronischen Technik, der Präzisionsarbeitstechnik, für die Konstruktion von Gehäusen, im Haushalt und bei Anwendungen in der Medizin, beispielsweise als Gelenkimplantate oder Dentalmaterialien, verwendet.

[0021] Für Dentalverbundmaterialien müssen die Füllstoffe weitere Erfordernisse, wie beispielsweise Röntgenstrahltransparenz, dielektrische Eigenschaften, Bioverträglichkeit und einen gewissen Brechungsindex, erfüllen. Um Dentalmaterialien mit einer erwünschten Durchsichtigkeit in sichtbarem Licht zu erhalten, sollte dieser Brechungsindex in der Nähe des Brechungsindex des polymerisierbaren Harzes liegen.

[0022] Die polymerisierbare Harzzusammensetzung erfordert des Weiteren gewisse chemische Eigenschaften des Füllstoffs. Das bedeutet, dass der Füllstoff die Polymerisationsreaktion nicht beeinflussen und mit dem Initiatorsystem nicht in Wechselwirkung treten sollte. Die Polymerisation wird auf verschiedene Arten, beispielsweise durch Mischen eines Grundteils des Harzes mit einem Initiator, der einen Teil des Harzes enthält (Zweikomponentensystem) oder durch Aussetzen des Harzes, das ein lichtempfindliches Initiatorsystem enthält, Licht gegenüber, ausgelöst. Die im Stand der Technik verwendeten Initiatorsysteme reagieren auf Radikalbasis oder auf einer ionischen, bevorzugt einer kationischen Basis. So sind sie für das Vorliegen von Wasser, basischen Substanzen oder Säuren empfindlich.

[0023] Die hauptsächlich verwendeten Füllmaterialien sind Quarz oder Glas. Wegen der definierten chemischen Zusammensetzung weist das Quarzmaterial einen Brechungsindex von $n_D = 1,55$ auf. Für viele polymerisierbare Harze mit verschiedenen Brechungsindizes ist ein Füllstoff mit diesem Index nur wenig geeignet, da ein lichtdurchlässiger Verbundstoff nicht zur Verfügung steht. Für einen Glasfüllstoff ist ein vernünftiger Brechungsindex des Füllstoffs durch die danebenliegende Glaszusammensetzung einstellbar.

[0024] Um ein Glasfüllmaterial zu erhalten, werden die Hauptkomponenten wie SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 mit anderen Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten der Elemente der Gruppe I oder II der Übergangselemente oder von Lanthaniden gemischt. Die Mischung wird bei Temperaturen von 1250 bis 1650°C zum Glas geschmolzen. Wichtig sind die Komponenten mit Elementen der Hauptgruppe I (Li, Na, K, Rb, Cs), die die Schmelztemperatur sowie die Viskosität des geschmolzenen Glases signifikant reduzieren. So liegt für die aus dem Stand der Technik bekannten Glasfüllmaterialien die Menge dieser Elemente normalerweise im Bereich zwischen 5 und 40 Mol-%.

[0025] Es ist des Weiteren bekannt, dass verschiedene saure Bestandteile wie B_2O_3 oder P_2O_5 die Schmelztemperatur der Glasmischung ebenfalls reduzieren.

[0026] Das Vorliegen saurer, amphoterer oder basischer Oxide ist bei den Füllstoffen ein Nachteil, da diese Glasfüllmaterialien nicht die erforderlichen chemischen Eigenschaften aufweisen. Werden sie als Füllstoff polymerisierbarer Harze verwendet, so treten die sauren, amphoteren oder basischen Oxide nicht in Wechselwirkung mit den Monomeren oder mit den Initiatorsystemen. Die Verwendung von Glasfüllmaterialien mit den Elementen der Hauptgruppe I in den angegebenen Konzentrationen in Verbundstoffen führt zu geringen mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Kunststoffpolymers. Eine Menge von sauren oder amphoteren Oxiden, wie im Stand der Technik offenbart, führt zu einer abgekürzten Lagerzeit der Verbundstoffe. Die Lagerzeit wird bei Verbundstoffen mit kationisch aushärtenden Monomeren besonders reduziert.

[0027] Wenn ein Glasmaterial ohne diese Elemente der Hauptgruppe I oder die sauren Bestandteile erwünscht ist, so muss der Schmelzvorgang bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt werden. Dieses Hochtemperaturschmelzverfahren ist zeitraubend und sehr kostspielig. Die erhaltenen Glasmaterialien neigen dazu, sich zu kristallisieren, was für Füllstoffe, die in Dentalmaterialien verwendet werden, nicht akzeptabel ist.

[0028] Es ist somit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eines oder mehrere der oben erwähnten Probleme zu vermeiden.

[0029] Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein neues Glasfüllmaterial für Verbundmaterialien und ein Glasfüllmaterial mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Glasfüllmaterial mit einer Konzentration an Alkalimetalloxiden bereitzustellen, die es dem Glasfüllmaterial erlaubt, bei geeigneten Temperaturen zu schmelzen, und die gleichzeitig ein Verbundmaterial mit guten Polymerisationseigenschaften und guten mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Kunststoffpolymers gestattet.

[0030] Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen eines derartigen Glasfüllmaterials bereitzustellen. Noch eine weitere Aufgabe besteht darin, eine Dentalzusammensetzung, die diese Glasfüllmaterialien enthält, bereitzustellen.

[0031] Eine oder mehrere Aufgaben können durch Bereitstellen eines Glasfüllmaterials, wie im Text unten beschrieben, erreicht werden.

[0032] Erfindungsgemäß umfasst das Glasfüllmaterial

- a) 65-99,95 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2),
- b) 0-15 Mol-% Aluminium- und/oder Boroxid (Al_2O_3 , B_2O_3)
- c) 0-30 Mol-% Zirconium- und/oder Titan- und/oder Hafniumoxid (ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2), Y_2O_3 und/oder Sc_2O_3

und/oder La_2O_3 und/oder CeO_2 und/oder andere Lanthanidoxide,
 d) 0,05-4 Mol-% Alkalimetalloxide (Na_2O , Li_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O),
 e) 0-25 Mol-% Erdalkalimetalloxide (MgO , CaO , SrO , BaO).

[0033] Die Glasfüllmaterialteilchen weisen eine mittlere Teilchengröße von 0,1-20 μm auf und bevorzugt beträgt die mittlere Teilchengröße 0,5 bis 3 μm und noch bevorzugter 0,5 bis 1 μm . Innerhalb dieser bevorzugten Teilchengrößen weisen die erfindungsgemäßen Teilchen eine innere Zone und eine äußere Zone auf, wobei die äußere Zone bis zu 1,5 μm beträgt. In einigen Fällen könnte die Dicke der äußeren Zone sogar etwa 2 μm oder mehr betragen.

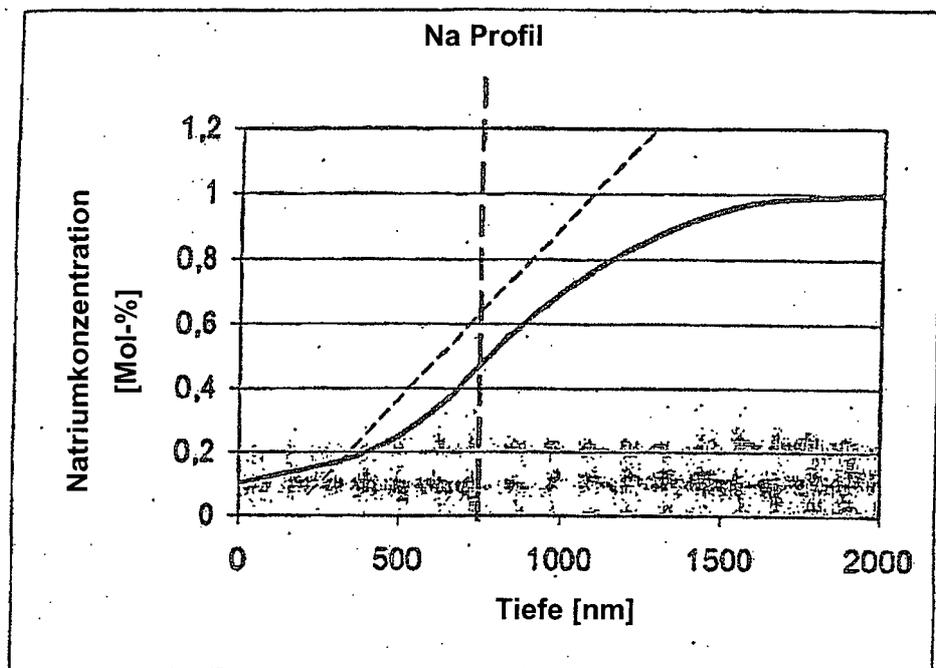
[0034] Es ist die Absicht dieser Erfindung, die inneren Zone der Teilchen von der äußeren Zone durch das Profil der Alkaliionenkonzentration oder sogar der Alkalioxidkonzentration im Vergleich mit der Schichttiefe der Teilchen zu unterscheiden.

[0035] Dieses Profil ist durch eine Analyse der Alkalikonzentration der Oberfläche der Teilchen durch ein geeignetes Verfahren erreichbar. Das für diese Erfindung verwendete Verfahren ist die Fotoelektronenmikroskopie (ESCA). Dieses analytische Verfahren ist von R. S. Swingle II und W.M. Riggs in „Critical review in Analytical Chemistry (kritische Übersicht in der analytischen Chemie)“ (Band 5, Ausgabe 3, Seite 267-321, 1975) sowie K. Levsen in „Chemie unserer Zeit“ (10. Jahresausgabe, 1976, Nr. 2, Seiten 48-53) beschrieben.

[0036] Das Teilchenprofil zeigt die Konzentration [Mol-%] von Na^+ oder anderen Alkaliionen auf der y-Achse in Abhängigkeit von der Schichttiefe der Teilchen in [nm] auf der x-Achse, ausgehend von 0 nm, was die Oberfläche der Teilchen anzeigt. Normalerweise wird das Profil bis zu einer Tiefe, die dem Radius der Teilchen entspricht oder geringer als dieser Radius ist, erfasst. Gewöhnlich erfolgt eine signifikante Erhöhung der Alkaliionenkonzentration beim Übergang von der äußeren Zone zur inneren Zone der Teilchen. Die Schichttiefe im Maximum der ersten Abweichung der Konzentration zur Schichttiefe ($f' = d(\text{konz})/d(\text{Tiefe})$) stellt die Dicke der äußeren Zone dar. Das Maximum ist dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Abweichung bei dem gleichen Tiefenwert 0 ($f'' = 0$) wird.

[0037] Ein allgemeines Profil eines Teilchens mit einer äußeren Zone von etwa 850 nm und einem Durchmesser von 4 μm oder mehr ist in Figur 1 gezeigt:

Figur 1



[0038] Die Tiefe der äußeren Zone der Teilchen beträgt selbst bei sehr großen Teilchen bevorzugt etwa 1,5 μm . Sie könnte größer sein, je nachdem, welches Alkaliion in dem Glasfüllmaterial vorliegt.

[0039] Bei diesen Teilchen mit Durchmessern von weniger als 3 μm bestehen fast die ganzen Teilchen aus

der äußeren Zone und es ist möglicherweise keine innere Zone durch das ESCA-Verfahren erfassbar.

[0040] Für die erfindungsgemäßen Teilchen beträgt die mittlere Konzentration von Alkaliionen der äußeren Zone im Vergleich mit der mittleren Konzentration von Alkaliionen der inneren Zone 10 % oder weniger und die Alkaliionen der inneren Zone migrieren nicht signifikant zur äußeren Zone. Was die Erfindung anbetrifft, so ist es gleichgültig, ob die Konzentration von Alkalimetalloxiden der Teilchen in Oxiden oder Kationen berechnet wird. Es ist trotzdem sehr klar, dass für den Migrationsvorgang in Füllmaterialien nur die Kationen von Interesse sind, da nur die ionischen Teile der Oxide einer erfassbaren Migration unterliegen.

[0041] Die Einschränkung, dass die Alkaliionen nicht „signifikant“ migrieren, beruht auf der Tatsache, dass es nicht möglich ist, jegliche Bewegungen der Ionen vollständig auszuschließen, insbesondere, wenn diese Bewegungen sehrbeschränkt und gering sind. Es ist jedoch ein wichtiges Merkmal der Erfindung, dass keine Migration stattfindet. Das bedeutet beispielsweise, dass nur 0,5 % der Alkaliionen der inneren Zone nach einer Zeit des Lagerns des Füllmaterials für neun Monate bei einer Temperatur von 25°C migrieren. Es ist am bevorzugtesten, dass nur 0,1 % der Alkaliionen unter diesen Lagerbedingungen zur äußeren Zone migrieren.

[0042] Um Glasfüllmaterialien bereitzustellen, die zu Verbundstoffen mit guten mechanischen Eigenschaften und einer angemessenen Lagerfähigkeit führen, wird vorgezogen, dass das Füllmaterial eine Menge Alkalimetalloxide von 0,05 bis 2 Mol-% besitzt. Am bevorzugtesten liegt die Konzentration von Alkalimetalloxiden in dem Füllmaterial bei nicht mehr als 1 Mol-%. Die beanspruchte Menge Alkalimetalloxide ist die Gesamtmenge der Teilchen ohne Bezugnahme auf die verschiedenen Konzentrationen der inneren und äußeren Zone der Teilchen.

[0043] Die maximale Teilchengröße des Glasfüllmaterials beträgt 100 µm. Noch bevorzugter ist eine maximale Teilchengröße von 5 µm. In dem Fall, wo das Glasfüllmaterial als Füllstoff für einen Dentalzement verwendet wird, beträgt die maximale Teilchengröße 25 µm, bevorzugt 20 µm. Um ausgezeichnete mechanische Eigenschaften des ausgehärteten Kunststoffpolymers zu erreichen, ist die statistische Verteilung der Teilchengröße nicht zu eng. Diese geeignete Verteilung wird durch die bekannten Mahlverfahren und die Trennung der grobkörnigen Fraktion verfügbar.

[0044] Das erfindungsgemäße Füllmaterial weist einen Brechungsindex (n_D) von 1,49 bis 1,55 auf. Der Brechungsindex wird so gewählt, dass er in der Nähe des Brechungsindexes des polymerisierbaren Harzes liegt.

[0045] Das erfindungsgemäße Glasfüllmaterial wird auf dem Gebiet der Dentalwiederherstellung in Verbundrezepturen, insbesondere für Füllungen, Kleben, Dentalzemente, Versiegelungsmittel für Löcher und Risse, Lochauskleidungen und Kernaufbauarbeiten verwendet.

[0046] Des Weiteren könnten die Füllstoffe für Materialien für provisorische Kronen und Brücken, für Wurzelfüllungen, Unterfüllungen, für Zahnprothesematerialien wie Inlay, Auflagen, Kronen, Brücken und für ein Zahnersatzmaterial verwendet werden.

[0047] Am vorteilhaftesten sind ihre Verwendungen in polymerisierbaren Materialien und insbesondere in Verbundstoffen mit kationischen Aushärtungseigenschaften.

[0048] Sie können sogar für andere Dentalmaterialien, wie Glasionomerezemente, Compomere, Mischmaterial für Kronen oder Brücken, Keramikmaterialien, nützlich sein. Das beschriebene Glasfüllmaterial ist durch folgendes Verfahren erhältlich:

- a) Schmelzen einer Zusammensetzung von 65-99,95 Mol-% SiO_2 , 0-15 Mol-% Al_2O_3 und/oder B_2O_3 , 0-30 Mol-% ZrO_2 und/oder TiO_2 und/oder HfO_2 , 0,05-4 Mol-% Alkalimetalloxiden, 0-25 Mol-% Erdalkalimetalloxiden, 0-30 Mol-% Y_2O_3 und/oder Sc_2O_3 und/oder La_2O_3 und/oder Ce_2O_3 und/oder anderen Lanthanidoxiden bei einer Temperatur von 1200-1800 °C für mindestens 30 Minuten,
- b) Zerkleinern des geschmolzenen Glases durch Übertragen in kaltes Wasser oder auf Metallwalzen,
- c) Mahlen des durch b) erhaltenen Glasgranulats auf eine mittlere Teilchengröße von d_{50} von 0,1 bis 20 µm,
- d) Entkalisieren des Glaspulvers im Überschuss mit einem Entkalisiermittel,
- e) Entfernen des Entkalisiermittels und Waschen des Glaspulvers mit einem polaren Lösungsmittel, bis das Filtrat neutral reagiert,
- f) Trocknen des Glaspulvers bei einer Temperatur von 200 bis 1100 °C für mindestens 30 Minuten.

[0049] Die beste Schmelztemperatur hängt von der Menge der verschiedenen Bestandteile ab. Insbesondere Al_2O_3 , B_2O_3 und Alkalimetalloxide tragen zum Erhöhen der Schmelztemperatur der Mischung bei. Bevorzugt

liegt die Schmelztemperatur zwischen 1400 und 1700°C und noch bevorzugter zwischen 1450 und 1550°C.

[0050] Das geschmolzene Glas wird zerstoßen. Dies könnte durch Übertragen in kaltes Wasser oder auf Metallwalzen erfolgen. Gleichzeitig wird die Glasschmelze gekühlt. Der gesamte Schmelz- und Zerstoßvorgang könnte durch ein chargenweises oder ein kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. Ein möglicher Schmelztiegel ist ein Platintiegel.

[0051] Nach dem Zerstoßen der Schmelze wird das erhaltene Glasgranulat auf eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 0,1 bis 20 µm gemahlen. Für das Vormahlen des zerstoßenen Glases auf eine Teilchengröße von etwa 300 µm könnte eine Agatscheibenmühle eingesetzt werden. Bevorzugte Mahlverfahren für das Feinmahlen von Teilchen mit einer mittleren Größe von 300 µm und weniger bis zu einem Bereich von $d_{50} < 20$ µm sind Kugelmühlen. In diesen Mühlen sind die bevorzugten Kugeln yttriumstabilisierte ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 0,8 mm. Der Mahlbehälter dieser Kugelmühlen könnte mit Al_2O_3 beschichtet sein.

[0052] Das Entalkalisiermittel sollte eine saure Zusammensetzung sein, die in der Lage ist, alkalische Ionen zu lösen. Beispiele eines Entalkalisiermittels sind anorganische oder organische Säuren wie HCl, HJ, HBr, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, CH_3COOH , $COOH-COOH$, $HCOOH$, Citronensäure, Weinsäure oder Polycarbonsäure. Diese Säuren werden in Konzentrationen von 10 bis 30 % Säure in Wasser angewendet. Bevorzugte Beispiele sind 10 % CH_3COOH , 10 % $HCOOH$, 30 % HCl oder 15 % HNO_3 . Mischungen der beschriebenen Säuren könnten ebenfalls verwendet werden. Der Entalkalisierungsschritt wird bei einer Temperatur von 50 bis 200°C durchgeführt. Am bevorzugtesten ist eine Temperatur von 100 bis 120°C. Das Entalkalisiermittel wird im Überschuss angewendet. Das Überschussverhältnis von Entalkalisiermittel zu Glaspulver, das entalkalisiert werden soll, ist für die Erfindung wichtig.

[0053] Es ist ein Merkmal dieser Erfindung, dass das Verhältnis des Glaspulvers zum Entalkalisiermittel 1:1 bis 1:1000 beträgt. Bevorzugt beträgt das Verhältnis 1:10 und noch bevorzugter 1:20.

[0054] Überraschenderweise wird in diesem Entalkalisierungsschritt ein Glasfüllmaterial mit einer äußeren Zone von bis zu 1,5 µm erhalten, wobei diese äußere Zone von Alkaliionen fast frei ist. Es ist des Weiteren nicht zu erwarten, dass das Alkali der inneren Zone signifikant zur äußeren Zone migriert. Den Prinzipien des Gleichgewichts zwischen verschiedenen Konzentrationen gemäß wird angenommen, dass eine Migration von der Zone mit der höheren Konzentration zur Zone mit der niedrigeren Konzentration stattfindet. Trotzdem erfolgt keine signifikante Migration zwischen den beiden Zonen.

[0055] Das polare Lösungsmittel zum Waschen des entalkalisierten Glaspulvers besteht aus Wasser oder einer Mischung von Wasser mit anderen polaren Lösungsmitteln, bevorzugt Ethanol oder Aceton. Der Waschschritt könnte je nach dem polaren Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. Er wird bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt.

[0056] Das Trocknen des Glaspulvers könnte bei einer Temperatur von 200 bis 1100°C für mindestens 0,5 Stunden erfolgen. Es muss eine Temperatur sein, die deutlich unterhalb der Sintertemperatur der Glaszusammensetzung liegt, um das Sintern der Teilchen zu vermeiden. Diese Temperatur ist bei verschiedenen Glaszusammensetzungen verschieden. Eine Temperatur von 500 bis 1000°C ist für die meisten Glaszusammensetzungen nützlich, und eine Temperatur von 800 bis 1000°C wird vorgezogen.

[0057] Nach dem Trocknen könnte ein Siebvorgang zum Entfernen der groben Fraktion der Teilchen hinzugefügt werden. Beispielsweise ein Sieb von 200 µm-Maschen. Dieser Siebschritt ist nicht obligatorisch.

[0058] Die durch das oben beschriebene Verfahren erhaltenen Teilchen weisen eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 0,1 bis 20 µm auf. Bevorzugt weisen sie eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 0,5 bis 3 µm und noch bevorzugter von 0,5 bis 1 µm auf.

[0059] Von diesen Glasfüllmaterialien ist ein polymerisierbares Dentalmaterial erhältlich, enthaltend:

- a) 3-80 Gew.-% eines oder mehrerer kationisch aushärtbarer Monomere,
- b) 3-90 Gew.-% des erfindungsgemässen Glasfüllmaterials,
- c) 0-90 Gew.-% eines oder mehrerer radioopaker Füllstoffe,
- d) 0,01-25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerungsmittel und/oder Beschleunigungsmittel,
- e) 0-25 Gew.-% Hilfsmittel.

[0060] Die aushärtbaren Monomere werden beispielsweise unter Epoxid-, Oxetan-, Vinylether- und Spiroor-

thocarbonatharzen und Kombinationen derselben ausgewählt. Bevorzugt umfassen die kationisch polymerisierbaren Monomere ein Epoxidharz, insbesondere ein siliciumhaltiges Epoxidharz oder eine Mischung eines siliciumhaltigen Epoxidharzes und eines Epoxidharzes, das kein Silicium enthält.

[0061] Geeignete Füllstoffe für strahlenundurchlässige Rezepturen sind in EP-A2-0 189 540, EP-B-0 238 025 und der US-Patentschrift Nr. 6,306,926 B1 beschrieben.

[0062] Mögliche Initiatoren für beispielhafte Systeme umfassen ein Iodoniumsalz und einen Sensibilisator für sichtbares Licht sowie wahlweise einen Beschleuniger. Das Iodoniumsalz kann ein Diaryliodoniumsalz wie Diaryliodoniumhexafluorphosphat, Diaryliodoniumhexafluorantimonat, 4-Octyloxyphenyliodoniumhexafluorantimonat, 4-(2-Hydroxytetradylecoxyphenyl)phenyliodoniumhexafluorantimonat, 4-(1-Methylethyl)phenyl-4-methylphenyliodoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Kombinationen derselben sein.

[0063] Der Sensibilisator für sichtbares Licht kann unter Ketonen, Cumarinfarbstoffen, Xanthenfarbstoffen, Fluoronfarbstoffen, Fluoresceinaminoketonfarbstoffen, p-substituierten Aminostyrylketonverbindungen und Kombinationen derselben ausgewählt werden. Noch bevorzugter ist der Sensibilisator für sichtbares Licht ein Alpha-Diketon; Kampferchinon ist besonders bevorzugt.

[0064] Die Beschleuniger können aus der Gruppe von polycyclischen aromatischen Verbindungen ausgewählt werden.

[0065] Die polymerisierbaren Dentalmaterialien, die das erfindungsgemäße Glasfüllmaterial enthalten könnten, sind beispielsweise in WO 98/47046, WO 01/51540 A2, WO 98/22521 und WO 02/055028 A2 beschrieben, die summarisch in diese Offenbarung eingefügt werden. Die polymerisierbaren Materialien, die kationisch aushärtbare Monomere als Verbundstoff enthalten, sind besonders bevorzugt.

[0066] Das erfindungsgemäße Glasfüllmaterial, wie durch das oben beschriebene Verfahren erhalten, wird wie oben beschrieben auf dem zahnärztlichen Gebiet verwendet. Auf dem Gebiet der Dentalwiderherstellung wird es anstatt Verbundrezepturen insbesondere für Füllungen, Klebearbeiten, Zahnzemente, Versiegelungsmittel für Locher und Risse, Lochauskleidungen, Kernaufbauarbeiten verwendet. Am vorteilhaftesten ist ihre Verwendung in polymerisierbaren Materialien und insbesondere Verbundstoffen mit kationischen Aushärtungseigenschaften.

BEISPIELE

[0067] Für alle Beispiele werden herkömmliche Rohmaterialien für Glasschmelzen wie Oxide, Carbonate oder Hydroxide der entsprechenden Elemente verwendet. In der folgenden Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der geschmolzenen Glasmischungen als Oxide dieser Elemente berechnet, wie sie nach dem Schmelzen entstehen, gezeigt (alle Oxide in Mol-%, bis zu einer Menge von 150,0 g für jedes Beispiel).

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	70	75	70	74	80	75	85	85	73	73
Li ₂ O			20			14			5	14
Na ₂ O	16	11		16	12		12	15	8	
K ₂ O					4					
Al ₂ O ₃	2									1
B ₂ O ₃		4								
MgO	2								2	
SrO									2	
La ₂ O ₃									10	
Y ₂ O ₃		10				11				6
ZrO ₂	10		5	10	4		3			6
TiO ₂		5								

[0068] Für jedes Beispiel 1 bis 10 werden die Rohmaterialien, wie Oxide, Carbonate und/oder Hydroxide in einer Menge und einem Verhältnis so zusammengemischt, dass sich 150 g der oben erwähnten molaren Zusammensetzungen in der so gebildeten Glasschmelze ergeben. Die Mischung für jedes Beispiel wird in einem Platintiegel von 400 ml (PT10Rh) bei einer Temperatur von 1500 bis 1640°C geschmolzen. Für diese Anwendung einer Labordimension wird ein chargenweises Verfahren verwendet. Für eine größere Menge Materialien ist ein kontinuierliches Verfahren nützlicher. Nach einer Schmelzzeit von 1 bis 2 Stunden wird das geschmolzene Glas durch Eingeben in ein Edelstahlgefäß mit 10 l destilliertem Wasser abgeschreckt.

[0069] Das Glasmaterial jedes Beispiels wird in einem ersten Schritt in einer Agatscheibenmühle zu einem Pulver mit einer Teilchengröße von $d_{50} < 300 \mu\text{m}$ gemahlen. In einem zweiten Schritt wird das vorgemahlene Pulver in einer Kugelmühle fein gemahlen. Daher werden 150 g des vorgemahlene Pulvers, 200 ml Isopropylalkohol und 1100 g durch Yttrium stabilisierte Kugeln, die aus ZrO₂ hergestellt sind, in ein Gefäß eines Volumens von 1 Liter eingegeben. Die Kugeln weisen einen Durchmesser von 0,8 mm auf. Das Gefäß wird mit Al₂O₃ beschichtet. Der Mahlschritt wird so lange durchgeführt, bis die Pulver eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 0,6 bis 1 μm aufweisen.

[0070] Nach dem Mahlen werden die Pulver der Beispiele 1 bis 3 mit 15 % HNO₃ behandelt, das Pulver von Beispiel 4 wird mit 10 % CH₃COOH behandelt, die Pulver der Beispiele 5 bis 8 werden mit 10 % CHOOH behandelt und die Pulver der Beispiele 9 und 10 werden mit 30 % HCl behandelt. Alle Beispiele werden mit den oben erwähnten Säuren bei einer Temperatur von 100 bis 120°C unter Erhitzen und Rühren in einem Rückflusskühler 16 Stunden lang entalkalisiert. Das Verhältnis von Pulver zu Fluid bei allen Beispielen beträgt 1:15.

[0071] Nach dem Entalkalinisieren jedes Pulvers wird das Entalkalisiermittel entfernt. Die Säure-Pulvermischung wird in einem Druckfiltertrichter mit einer gefritzten Scheibe, der eine PTFE- (Teflon®) Membran von 0,4 μm enthielt, filtriert. Für das Waschen der Menge von 150 g jedes Pulvers wird eine Menge von 10 l destilliertem Wasser verwendet.

[0072] Dann wird jedes Pulver in einen Al₂O₃-Tiegel eingebracht und bei einer Temperatur von 600°C in einem Umlaufofen getrocknet, mit Ausnahme des Pulvers des Beispiels 4, das bei 920°C getrocknet wird.

[0073] Die getrockneten Pulver werden durch ein Sieb von 200 μm großen Maschen gesiebt.

[0074] Die folgende Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung der Glasfüllmaterialien in Mol-% der Beispiele 1 bis 10 nach dem oben beschriebenen Vorgang. Die Analyse wird durch ICP (Fraunhofer Gesellschaft Deutschland) durchgeführt:

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	85,0	86,1	86,2	85,9	94,4	86,2	96,1	99,2	88,1	84,9
Li ₂ O			1,2			1,1			0,3	1,0
Na ₂ O	0,8	0,7		1,5	0,6		0,5	0,8	0,4	
K ₂ O					0,2					
Al ₂ O ₃	1,2									1,0
B ₂ O ₃		2,0								
MgO	1,2								1,0	
SrO									1,2	
La ₂ O ₃									9,0	
Y ₂ O ₃		11,2				12,7				6,1
ZrO ₂	11,8		6,2	12,4	4,8		3,4			7,0
TiO ₂		6,4								

[0075] In Tabelle 3 sind die physikalischen Eigenschaften der Glasfüllmaterialien aufgeführt. Der Brechungsindex wird durch die Tauchmethode (Infracor Hanau) definiert. Der pH-Wert der Glasfüllmaterialien wird vor und nach dem Entalkalisierungsschritt gemessen, um die Migrationsgröße der basischen Oxide aus der äußeren Zone aufzuzeigen. Aus diesem Grund wird 1 g des Pulvers in 100 ml destilliertem Wasser mit einem Magnetrührer dispergiert. Der pH-Wert wird mit einer H⁺-Elektrode, nachdem ein konstanter Wert erschien, bestimmt. Um die Röntgenstrahlkopazität zu messen, wird ein Verbundmaterial, das das Glasfüllmaterial enthält, hergestellt. Aus diesem Grund werden

30 g 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan,

1,8 g Tolycumyliodoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat,

0,2 g 2-Butoxyethyl-4-(dimethylamino)benzoat,

0,5 g Kampferchinon

unter Lichtausschluss miteinander vermischt. Dann werden 72 g des Glasfüllmaterials den Beispielen 1 bis 10 gemäß in die Monomierzusammensetzung eingeknetet. Der so gebildete Verbundstoff wird auf runde Prüfplättchen (Durchmesser 1,5 cm und Dicke 1,5 mm) des Materials aufgebracht und durch Aussetzen Licht gegenüber mit Elipar Freelight® 40 s lang ausgehärtet. Die so gebildeten ausgehärteten Kunststoffpolymerplättchen werden ISO 4049 gemäß gemessen.

Tabelle 3

Beispiel Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Brechungsindex	1,53	1,52	1,53	1,54	1,50	1,52	1,49	1,47	1,52	1,52
pH-Wert vor der Entalkalisierung	11	11,5	12	10,5	11	11	11,5	11	11	11,5
pH-Wert nach der Entalkalisierung	8	8,5	8,5	7,5	7,5	7	7,5	7,0	7,5	8
Röntgenopazität	200	200	150	120	190	100	80	190	200	140

[0076] Alle Glasfüllmaterialien der Beispiele 1 bis 10 zeigen einen Brechungsindex zwischen 1,47 und 1,54 auf, der in dem Bereich liegt, bei dem ein lichtdurchlässiges ausgehärtetes Kunststoffpolymer mit dem größten Teil der allgemein polymerisierbaren Harze erhalten wird.

[0077] Alle Glasfüllstoffe weisen eine ausreichende Röntgenopazität auf, nachdem sie in ein Verbundmaterial eingearbeitet worden sind.

[0078] Die mittlere molare Konzentration von Alkaliionen (Li^+ , Na^+ und K^+) in der äußeren Zone der Teilchen (Oberflächenschichten bis zu einer Tiefe von etwa $2\ \mu\text{m}$) vor und nach der Lagerung (9 Monate, 25°C) wurde durch ESCA untersucht. Die gleiche Untersuchung wurde für die innere Zone der Teilchen (tiefere Schichten in einer Tiefe von $3\ \mu\text{m}$ und mehr) durchgeführt.

[0079] Mit ESCA wurde ein Konzentrationsprofil, das die Alkaliionenkonzentration in einer gewissen Tiefe der Teilchen (in nm) aufzeigt, überwacht. Aufgrund dieses Profils wurde die Grenze zwischen innerer und äußerer Zone ohne Weiteres definiert. Für jede Zone wurde die durchschnittliche molare Konzentration durch Integrieren über das Profil berechnet.

[0080] Die mittlere Konzentrationen von Alkaliionen ($\text{Na}^+ + \text{Li}^+ + \text{K}^+$) [Mol-%] in den verschiedenen Zonen sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Bei- spiel Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mittle- re mo- lare Konz. von Al- kaliio- nen in der äu- ßeren Zone (vor Lage- rung)	0,0	0,0	0,05	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05
Mittle- re mo- lare Konz. von Al- kaliio- nen in der in- neren Zone (vor Lage- rung)	0,8	0,7	1,15	1,4	0,8	1,1	0,5	0,8	0,7	0,95
Mittle- re mo- lare Konz. von Al- kaliio- nen in der äu- ßeren Zone (nach Lage- rung)	0,0	0,0	0,06	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,06
Mittle- re mo- lare Konz. von Al- kaliio- nen in der in- neren Zone (nach Lage- rung)	0,8	0,7	1,14	1,4	0,8	1,1	0,5	0,8	0,7	0,94

[0081] Die Daten zeigen überraschenderweise, dass keine erfassbare Migration von Alkaliionen nach der Lagerung stattfindet. Sie zeigen des Weiteren, dass bei den erfindungsgemäßen Teilchen die mittlere Konzentration von Alkaliionen der äußeren Zone im Vergleich mit der mittleren Konzentration von Alkaliionen der inneren Zone 10 % oder weniger beträgt. Angesichts des Stands der Technik war nicht erwartet worden, dass durch dieses Verfahren der Glasfüllmaterialherstellung die Teilchen der äußeren Zone eine Tiefe von bis zu 1,5 µm aufweisen könnten.

[0082] Die mit den erfindungsgemäßen Füllstoffen hergestellten Verbundmaterialien weisen gute Handhabungscharakteristiken auf und die aus diesen Verbundstoffen hergestellten ausgehärteten Kunststoffpolymere weisen gute mechanische Eigenschaften wie Festigkeit, Härte, Elastizitätsmodul und Abreibefestigkeit auf. Außerdem besitzen sie eine verlängerte Nutzungsdauer und polymerisieren sich vollständig.

Patentansprüche

1. Glasfüllmaterial zur Verwendung in Dentalverbundstoffen und Dentalwiederherstellungen, umfassend
 - a) 65-99,95 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2),
 - b) 0-15 Mol-% Aluminium- und/oder Boroxid (Al_2O_3 , B_2O_3),
 - c) 0-30 Mol-% Zirkonium- und/oder Titan- und/oder Hafniumoxid (ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2), Y_2O_3 und/oder Sc_2O_3 und/oder La_2O_3 und/oder CeO_2 und/oder andere Lanthanidoxide
 - d) 0,05-4 Mol-% Alkalimetalloxide (Na_2O , Li_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O)
 - e) 0-25 Mol-% Erdalkalimetalloxide (MgO , CaO , SrO , BaO)
 wobei die Glasfüllmaterialteilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,1-20 µm aufweisen und wobei diese Teilchen eine innere Zone und eine äußere Zone von bis zu 1,5 µm aufweisen und wobei die mittlere Konzentration von Alkaliionen der äußeren Zone mit Bezug auf die mittlere Konzentration von Alkaliionen der inneren Zone 10 % oder weniger beträgt und die Alkaliionen der inneren Zone nicht signifikant zur äußeren Zone migrieren.
2. Glasfüllmaterial nach Anspruch 1, wobei die Konzentration von e) Alkalimetalloxiden nicht mehr als 2 Mol-% beträgt.
3. Glasfüllmaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Glasfüllmaterialteilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,5 bis 3 µm aufweisen.
4. Glasfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die maximale Teilchengröße bis zu 100 µm beträgt.
5. Glasfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Brechungsindex n_D des Glasfüllmaterials n_D im Bereich von 1,49 bis 1,55 liegt.
6. Verfahren für die Herstellung eines Glasfüllmaterials zur Verwendung in Dentalverbundstoffen und Dentalwiederherstellungsmaterialien mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,1 bis 20 µm durch
 - a) Schmelzen einer Zusammensetzung von 65-99,95 Mol-% SiO_2 , 0-15 Mol-% Al_2O_3 und/oder B_2O_3 , 0-30 Mol-% ZrO_2 und/oder TiO_2 und/oder HfO_2 , 0,05-4 Mol-% Alkalimetalloxiden, 0-25 Mol-% Erdalkalimetalloxiden, 0-30 Mol-% Y_2O_3 und/oder Sc_2O_3 und/oder La_2O_3 und/oder Ce_2O_3 und/oder anderen Lanthanidoxiden bei einer Temperatur von 1200-1800 °C für mindestens 30 Minuten
 - b) Zerkleinern des geschmolzenen Glases durch Übertragen in kaltes Wasser oder auf Metallwalzen,
 - c) Mahlen des durch b) erhaltenen Glasgranulats auf eine mittlere Teilchengröße von d_{50} von 0,1 bis 20 µm
 - d) Entkalkalisieren des Glaspulvers im Überschuss mit einem Entkalkalisierungsmittel,
 - e) Entfernen des Entkalkalisierungsmittels und Waschen des Glaspulvers mit einem polaren Lösungsmittel, bis das Filtrat neutral reagiert,
 - f) Trocknen des Glaspulvers bei einer Temperatur von 200 bis 1100 °C für mindestens 30 Minuten.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Schmelztemperatur 1400 bis 1700 °C beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Entkalkalisierungsmittel eine saure Zusammensetzung ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei das Entkalkalisierungsmittel eine anorganische oder organische Säure ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei das polare Lösungsmittel aus Wasser oder einer

Mischung von Wasser mit anderen polaren Lösungsmitteln besteht.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, wobei die Entkalkisierung bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, wobei das Verhältnis des Glaspulvers zum Entkalkisierungsmittel 1:1 bis 1:1000 ist.

13. Polymerisierbares Dentalmaterial enthaltend:

- a) 3-80 Gew.-% eines oder mehrerer kationisch aushärtbarer Monomere,
- b) 3-90 Gew.-% des Glasfüllmaterials nach Anspruch 1 bis 5,
- c) 0-90 Gew.-% eines oder mehrerer radioopaker Füllstoffe
- d) 0,01-25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerungsmittel und/oder Beschleunigungsmittel,
- e) 0-25 Gew.-% Hilfsmittel.

14. Polymerisierbares Dentalmaterial nach Anspruch 13, wobei das aushärtbare Monomer ein Epoxidmonomer ist.

15. Verwendung eines Glasfüllmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 5, für Dentalfüllmaterialien, Dentalzemente, Dentalbindungsmaterialien, Dentalwiederherstellungsmaterialien.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen