



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 16 283 T2** 2004.05.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 968 459 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 16 283.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/04029**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 910 122.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/047046**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.03.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **22.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **G03F 7/038**

G03F 7/029, A61K 6/087, A61K 6/00

(30) Unionspriorität:

838835 11.04.1997 US

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Manufacturing Co., St.
Paul, Minn., US**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

(72) Erfinder:

**OXMAN, D., Joel, Saint Paul, US; JACOBS, W.,
Dwight, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **TERNÄRES PHOTOINITIATORSYSTEM ZUM HÄRTEN VON EPOXIDHARZEN**

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 Erfindung betrifft lichthärtende additionspolymerisierbare Zusammensetzungen, die ein ternäres Photoinitiatorsystem enthalten, welches bei Exposition durch aktinische Strahlung des sichtbaren Spektrums aktiviert wird, sowie Verfahren zum Härten additionspolymerisierbarer Zusammensetzungen unter Verwendung des Photoinitiatorsystems. Die Erfindung richtet sich außerdem auf Verfahren zum Härten additionspolymerisierbarer Zusammensetzungen unter Verwendung des ternären Photoinitiatorsystems.

[0002] Von epoxidhaltigen Verbindungen ist bekannt, dass sie unter Verwendung verschiedener kationischer Initiatorsysteme härter sind. In U.S.-Patent Nr. 4,256,828 beschreibt Smith photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die Epoxide, eine organische Verbindung mit Hydroxyfunktionalität und ein photosensitives aromatisches Sulfonium- oder Iodoniumsalz eines halogenhaltigen Komplex-Ions enthalten. Hayase et al. beschreiben in U.S.-Patent Nr. 4,835,193 photopolymerisierbare Epoxidharz-Zusammensetzungen, welche ein Epoxidharz und ein aromatisches Sulfoniumsalz einer Heteropolysäure als Lichthärtungskatalysator enthalten. In WO 95/14716 beschreiben Neckers et al. lichthärtbare Zusammensetzungen, die eine kationisch polymerisierbare Verbindung, einen Xanthan- oder Fluoronfarbstoff, einen Wasserstoff-Donor und ein Oniumsalz umfassen. Palazzotto et al., U.S.-Patent Nr. 5,545,676, beschreiben die Additionspolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Materialien. Das Photoinitiatorsystem, das in dem Patent beschrieben ist, umfasst ein Aryliodoniumsalz, ein Sensibilisierungsmittel und einen Elektronen-Donor mit einem Oxidationspotential, das geringer oder gleich demjenigen von p-Dimethoxybenzol ist.

[0003] Die Veröffentlichte PCT-Patentanmeldung Nr. WO 96/13538 beschreibt ein System zum Härten von Epoxidverbindungen durch Belichten mit sichtbarem Licht mittels Verwendung eines Systems, das ein Aryliodoniumsalz und ein Sensibilisierungsmittel umfasst. Vergleichsbeispiel 34 der vorliegenden Offenlegung beschreibt die Verwendung eines der Initiatorsysteme von Palazzotto et al., U.S.-Patent Nr. 5.545.676, in einem epoxy-hydroxy-haltigen Harzsystem. N,N-Dimethylbenzylamin wird als Elektronen-Donor verwendet. Die Ergebnisse dieses Experimentes wiesen darauf hin, dass die Verwendung dieses Amin-Donors die Härtung des Harzsystems häufig verzögert.

[0004] Lieferanten kationisch gehärteter Harze warnen ausdrücklich vor der Verwendung organischer Amine in photoinitierten Epoxidharzen. Ein Beispiel einer solchen Warnung findet sich in der Literatur von Union Carbide betreffend die cycloaliphatischen Epoxide Cyacure®.

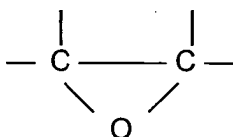
[0005] Was wir entdeckten und die Erfindung bereitstellt, ist eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die ein Epoxidharz und ein Photoinitiatorsystem enthält, welches ein Iodoniumsalz, ein Sensibilisierungsmittel für den Bereich des sichtbaren Lichts und eine Elektronen-Donor-Verbindung enthält, wobei das Photoinitiatorsystem ein größeres oder gleiches photoinduziertes Potential hat wie dasjenige von 3-Dimethylaminobenzoessäure in einer Standardlösung aus $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon in 2-Butanon. Im allgemeinen weist 3-Dimethylaminobenzoessäure in diesem Standard ein photoinduziertes Potential von mindestens 115 mV auf, relativ zu einer Standardlösung aus $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon in 2-Butanon.

[0006] Diese Zusammensetzungen sind bei Belichtung mit Licht von einer Wellenlänge von 400 bis 1000 nm härter, und die Erfindung stellt ein Verfahren der Additionsphotopolymerisation bereit, umfassend den Schritt der Bestrahlung einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung mit Licht mit einer Wellenlänge von 400 bis 1000 nm bis die Zusammensetzung geliert oder härtet, wobei die Zusammensetzung ein Epoxidharz und ein Photoinitiatorsystem umfasst, welches ein Iodoniumsalz, ein Sensibilisierungsmittel für den Bereich des sichtbaren Lichts und eine Elektronen-Donor-Verbindung enthält, wobei das Photoinitiatorsystem ein photoinduziertes Potential von mindestens 100 mV relativ zu einer Standardlösung aus $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon in 2-Butanon hat oder ein größeres oder gleiches photoinduziertes Potential hat wie dasjenige von 3-Dimethylaminobenzoessäure in einer Standardlösung aus $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon in 2-Butanon.

[0007] Die erfindungsgemäßen Initiatorsysteme ermöglichen eine effiziente kationische Polymerisation unter den Bedingungen von Raumtemperatur und Normaldruck. Zusätzlich können die Initiatorsysteme unter angemessenen Bedingungen sowohl kationische als auch radikalische Polymerisation initiieren. Diese Eigenschaft erlaubt ihre Verwendung mit einer Vielzahl von photopolymerisierbaren Zusammensetzungen. Die Verwendung dieser Initiatorsysteme führt tatsächlich zu der Fähigkeit, Epoxidsysteme zu härten, die sonst bei Raumtemperatur mit Sensibilisierungsmitteln und Iodoniumsalzen nicht leicht zu härten sind.

[0008] Die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen sind im gesamten sichtbaren Spektralbereich sensitiv und zeigen Photohärtung ohne nennenswerte Wärmeanwendung. Der Begriff "sichtbares Licht" wird in dieser gesamten Patentanmeldung in Bezug auf Licht mit einer Wellenlänge von 400 bis 1000 Nanometer (nm) verwendet. Photopolymerisation der Zusammensetzungen findet statt, wenn die Zusammensetzungen einer aktinischen Strahlungsquelle mit einer Wellenlänge innerhalb dieses Spektralbereiches ausgesetzt werden.

[0009] Die kationisch polymerisierbaren Epoxidharze, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nützlich sind, sind organische Verbindungen mit einem Oxiranring, d. h. einem Rest der Formel

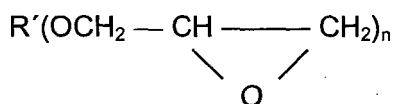


welcher durch Ringöffnung polymerisierbar ist. Solche Stoffe, allgemein Epoxide genannt, schließen monomere Epoxidverbindungen und Epoxide des polymeren Typs ein und können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein. Diese Stoffe haben im allgemeinen im Durchschnitt mindestens einen polymerisierbaren Epoxidrest pro Molekül, vorzugsweise mindestens etwa 1,5 und stärker bevorzugt mindestens etwa 2 polymerisierbare Epoxidreste pro Molekül. Zu den polymeren Epoxiden gehören lineare Polymere mit terminalen Epoxidresten (z. B. ein Diglycidylether eines Polyoxyalkylenglycols), Polymere mit Oxiraneinheiten im Gerüst (z. B. Polybutadienpolyepoxid) und Polymere mit anhängenden Epoxidresten (z. B. ein Glycidylmethacrylatpolymer oder -copolymer). Die Epoxide können reine Verbindungen sein oder sie können Gemische von Verbindungen sein, welche einen, zwei oder mehrere Epoxidreste pro Molekül enthalten. Die "durchschnittliche" Anzahl der Epoxidreste pro Molekül wird ermittelt, indem die Gesamtzahl an Epoxidresten im epoxidhaltigen Stoff durch die Gesamtzahl der vorliegenden epoxidhaltigen Moleküle dividiert wird.

[0010] Diese epoxidhaltigen Stoffe können von monomeren Stoffen mit niedrigem Molekulargewicht bis zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht variieren und sie können stark in der Beschaffenheit ihres Gerüsts und ihrer Substituentengruppen variieren. Zum Beispiel kann das Gerüst von beliebigem Typ sein und die Substituentengruppen daran können irgendeine Gruppe sein, die die kationische Härtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich beeinträchtigt. Zu veranschaulichenden zulässigen Substituentengruppen gehören Halogene, Estergruppen, Ether, Sulfonatgruppen, Siloxangruppen, Nitrogruppen und Phosphatgruppen. Das Molekulargewicht des epoxidhaltigen Stoffes kann von 58 bis 100000 variieren.

[0011] Nützliche epoxidhaltige Stoffe schließen jene ein, die Cyclohexenoxidgruppen enthalten, etwa Epoxy-cyclohexancarboxylate, typisch vertreten durch 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-2-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-2-methylcyclohexancarboxylat und Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat. Für eine ausführlichere Liste nützlicher Epoxide dieser Art wird auf das U.S.-Patent Nr. 3,117,099 verwiesen.

[0012] Zu weiteren epoxidhaltigen Stoffen, die in den Zusammensetzungen der Erfindung nützlich sind, gehören Glycidylethermonomere der Formel



wobei R' ein Alkyl- oder Arylrest ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Beispiele sind Glycidylether mehrwertiger Phenole, die durch Umsetzen eines mehrwertigen Phenols mit einem Überschuss an Chlorhydrin, etwa Epichlorhydrin, erhalten werden (z. B. der Diglycidylether von 2,2-Bis-(2,3-epoxypropoxyphenol)propan). Weitere Beispiele von Epoxiden dieses Typs sind in U.S.-Patent Nr. 3,018,262 und im "Handbook of Epoxy Resins" von Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967) beschrieben.

[0013] Es gibt eine Menge von kommerziell erhältlichen Epoxidharzen, die in der Erfindung verwendet werden können. Zu Epoxiden, die leicht erhältlich sind, gehören insbesondere Octadecylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Vinylcyclohexenoxid, Glycidol, Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A (z. B. jene, die unter den Handelsbezeichnungen "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" und "Epon 1010" von Shell Chemical Co., "DER-311", "DER-332" und "DER-334" von Dow Chemical Co. erhältlich sind), Vinylcyclohexendioxid (z. B. "ERL-4206" von Union Carbide Corp.), 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexencarboxylat (z. B. "ERL-4221" oder "CYRACURE UVR 6110" oder "UVR 6105" von Union Carbide Corp.), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexencarboxylat (z. B. "ERL-4201" von Union Carbide Corp.), Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat (z. B. "ERL-4289" von Union Carbide Corp.), Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether (z. B. "ERL-0400" von Union Carbide Corp.), aliphatische epoxymodifizierte Abkömmlinge von Polypropylenglycol (z. B. "ERL-4050" und "ERL-4052" von Union Carbide Corp.), Dipentendioxid (z. B. "ERL-4269" von Union Carbide Corp.), epoxidiertes Polybutadien (z. B. "Oxiron 2001" von FMC Corp.), Siliconharz mit Epoxidfunktionalität, flammhemmende Epoxidharze (z. B. "DER-580", ein bromiertes Epoxidharz vom Bisphenoltyp, erhältlich von Dow Chemical Co.), 1,4-Butandiol diglycidylether von Phenolformaldehyd-Novolak (z. B. "DEN-431" und "DEN-438" von Dow Chemical Co.) und Resorcinoldiglycidylether (z. B. "Kopoxite" von Koppers Company, Inc.), Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat (z. B. "ERL-4299" oder "UVR-6128" von Union Carbide Corp.), 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl-5.5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexan-metadioxan (z. B. "ERL-4234" von Union Carbide Corp.), Vinylcyclohexenmonoxid-1,2-epoxyhexadecan (z. B. "UVR-6216" von Union Carbide Corp.).

Corp.), Alkylglycidylether, etwa Alkyl-(C₈-C₁₀)-glycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 7" von Shell Chemical Co.), Alkyl-(C₁₂-C₁₈)-glycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 8" von Shell Chemical Co.), Butylglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 61" von Shell Chemical Co.), Cresylglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 62" von Shell Chemical Co.), p-ter-Butylphenylglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 65" von Shell Chemical Co.), polyfunktionelle Glycidylether, wie Diglycidylether von 1,4-Butandiol (z. B. "HELOXY Modifier 67" von Shell Chemical Co.), Diglycidylether von Neopentylglycol (z. B. "HELOXY Modifier 68" von Shell Chemical Co.), Diglycidylether von Cyclohexandimethanol (z. B. "HELOXY Modifier 107" von Shell Chemical Co.), Trimethylolethantriglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 44" von Shell Chemical Co.), Trimethylolpropantriglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 48" von Shell Chemical Co.), Polyglycidylether eines aliphatischen Polyols (z. B. "HELOXY Modifier 84" von Shell Chemical Co.), Polyglycoldiepoxyd (z. B. "HELOXY Modifier 32" von Shell Chemical Co.), Bisphenol-F-Epoxyde (z. B. "EPN-1138" oder "GY-281" von Ciba-Geigy Corp.), 9,9-Bis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]fluoren (z. B. "Epon 1079" von Shell Chemical Co.).

[0014] Weitere andere Epoxidharze enthalten Copolymere von Acrylsäureestern oder Glycidol, etwa Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat mit einer oder mehreren copolymerisierbaren Vinylverbindungen. Beispiele solcher Copolymere sind 1 : 1 Styrol-Glycidylmethacrylat, 1 : 1 Methylmethacrylat-Glycidylacrylat und ein 62,5 : 24 : 13,5 Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Glycidylmethacrylat.

[0015] Andere nützliche Epoxidharze sind bekannt und enthalten solche Epoxyde wie Epichlorhydrin, Alkylenoxide, z. B. Propylenoxid, Styroloxid; Alkenyloxide, z. B. Butadienoxid; Glycidylester, z. B. Ethylglycidat.

[0016] Die Polymere der Epoxidharze können gegebenenfalls andere Funktionalitäten enthalten, die die kationische Härtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich beeinträchtigen.

[0017] Gemische verschiedener epoxidhaltiger Stoffe werden in dieser Erfindung ebenfalls in Betracht gezogen. Zu Beispielen solcher Gemische gehören über zwei oder mehrere Massen gemittelte Molekulargewichtsverteilungen von epoxidhaltigen Verbindungen, etwa niedriges Molekulargewicht (unter 200), mittleres Molekulargewicht (200 bis 10000) und höheres Molekulargewicht (über 10000). Alternativ oder zusätzlich können die Epoxidharze ein Gemisch von epoxidhaltigen Stoffen mit unterschiedlichen chemischen Beschaffenheiten enthalten, etwa aliphatische und aromatische, oder unterschiedlichen Funktionalitäten, etwa polare und unpolare. Andere kationisch polymerisierbare Polymere können, falls gewünscht, zusätzlich eingebracht werden.

[0018] Falls gewünscht, kann die Zusammensetzung auch einen radikalisch polymerisierbaren Stoff enthalten, einschließlich ethylenisch ungesättigte Monomere oder Oligomere oder Polymere. Geeignete Stoffe enthalten mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung und sind in der Lage, eine Additionspolymerisation zu durchlaufen. Zu solchen radikalisch polymerisierbaren Stoffen gehören Mono-, Di- oder Polyacrylate und -methacrylate, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glyceroldiacrylat, Glyceroltriacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Propandioltriacrylat, 1,3-Propandiolmethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantriolmethacrylat, 1,4-Cyclohexandioltriacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Sorbitolhexacrylat, Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethan und Trishydroxyethyl-isocyanurat-trimethacrylat; die Bis-Acrylate und Bis-Methacrylate von Polyethylenglycolen mit Molekulargewicht 200–500, copolymerisierbare Gemische von acrylierten Monomeren, etwa jene in U.S.-Patent Nr. 4,652,274, und acrylierte Oligomere; etwa jene aus U.S.-Patent Nr. 4,642,126; und Vinylverbindungen, wie Styrol, Diallylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat. Es können, falls gewünscht, Gemische aus zwei oder mehreren dieser radikalisch polymerisierbaren Stoffe verwendet werden.

[0019] Falls gewünscht, können die polymerisierbaren Stoffe sowohl Epoxid- als auch radikalisch polymerisierbare Funktionalitäten in einem einzigen Molekül enthalten. Diese können erhalten werden, indem ein Di- oder Polyepoxid mit einem oder mehreren Äquivalenten einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umgesetzt wird. Zu Beispielen solcher Stoffe gehören das Reaktionsprodukt von UVR-6105 (erhältlich von Union Carbide) oder DER 332 mit einem Äquivalent Methacrylsäure. Kommerziell erhältliche Substanzen mit Epoxid- und radikalisch polymerisierbaren Funktionalitäten schließen die "Cyclomer"-Serie ein, etwa Cyclomer M100 oder M101, erhältlich von Daicel Chemical, Japan.

[0020] Das Epoxidharz und optionale radikalisch polymerisierbare Stoffe werden mit einem dreikomponentigen oder ternären Photoinitiatorsystem kombiniert. Dreikomponenten-Initiatorsysteme sind in Palazzotto et al., U.S.-Patent Nr. 5,545,676 beschrieben. Die erste Komponente in dem Photoinitiatorsystem ist ein Iodoniumsalz, d.h. ein Diaryliodoniumsalz. Das Iodoniumsalz sollte im Monomer löslich sein und ist vorzugsweise lagerstabil, was bedeutet, dass es nicht spontan die Polymerisation fördert, wenn es in Gegenwart des Sensibilisierungsmittels und Donors im Monomer gelöst wird. Dementsprechend kann die Auswahl eines speziellen Iodoniumsalzes in gewissem Maß vom speziellen gewählten Monomer, Sensibilisierungsmittel und Donor abhängig sein. Geeignete Iodoniumsalze sind in den U.S.-Patenten Nr. 3,729,313, 3,741,769, 3,808,006, 4,250,053 und 4,394,403 beschrieben. Das Iodoniumsalz kann ein einfaches Salz sein, das ein Anion, wie Cl⁻, Br⁻, J⁻ oder C₂H₅SO₃⁻, enthält; oder ein Metallkomplexsalz, das ein Antimonat, Arsenat, Phosphat oder Borat, wie SbF₆⁻ oder AsF₆⁻, enthält. Gemische von Iodoniumsalzen können, falls gewünscht, verwendet werden.

[0021] Beispiele nützlicher Photoinitiatoren aus aromatischen Iodoniumkomplexsalzen schließen ein: Diphenyliodonium-tetrafluoroborat; Di(4-methylphenyl)iodonium-tetrafluoroborat; Phenyl-4-methylphenyliodonium-tetrafluoroborat; Di(4-heptylphenyl)iodonium-tetrafluoroborat; Di(3-nitrophenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Di(4-chlorphenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Di(naphthyl)iodonium-tetrafluoroborat; Di(4-trifluormethylphenyl)iodonium-tetrafluoroborat; Diphenyliodonium-hexafluorophosphat; Di(4-methylphenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Diphenyliodonium-hexafluoroarsenat; Di(4-phenoxyphenyl)iodonium-tetrafluoroborat; Phenyl-2-thienyliodonium-hexafluorophosphat; 3,5-Dimethylpyrazolyl-4-phenyliodonium-hexafluorophosphat; Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat; 2,2'-Diphenyliodonium-tetrafluoroborat; Di(2,4-dichlorphenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Di(4-bromphenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Di(4-methoxyphenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Di(3-carboxyphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(3-methoxycarbonylphenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Di(3-methoxysulfonylphenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Di(4-acetamidophenyl)iodonium-hexafluorophosphat; Di(2-benzothieryl)iodonium-hexafluorophosphat; und Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat.

[0022] Von den aromatischen Iodoniumkomplexsalzen, die für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind, gehören Diaryliodoniumhexafluorophosphat und Diaryliodonium-hexafluoroantimonat zu den bevorzugten Salzen. Diese Salze werden bevorzugt, weil sie im allgemeinen eine schnellere Reaktion fördern und in inerten organischen Lösungsmitteln stärker löslich sind als andere aromatische Iodoniumsalze komplexer Ionen.

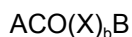
[0023] Die aromatischen Iodoniumkomplexsalze können hergestellt werden durch Metathese entsprechender aromatischer Iodonium-Einfachsalze (wie zum Beispiel Diphenyliodoniumbisulfat) in Übereinstimmung mit den Anweisungen von Beringer et al., J. Am. Chem. Soc. 81 (1959), 342. So wird zum Beispiel das Komplexsalz Diphenyliodonium-tetrafluoroborat hergestellt, indem bei 60°C eine wässrige Lösung, enthaltend 29,2 g Silberfluoroborat, 2 g Fluoroborsäure und 0,5 g phosphorige Säure in etwa 30 ml Wasser, zu einer Lösung von 44 g (139 Millimol) Diphenyliodoniumchlorid gegeben wird. Das Silberhalogenid, das ausfällt, wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt, wobei Diphenyliodoniumfluoroborat anfällt, welches durch Umkristallisation gereinigt werden kann.

[0024] Die aromatischen Iodonium-Einfachsalze können gemäß Beringer et al., wie vorstehend, durch verschiedene Verfahren hergestellt werden, einschließlich (1) Kopplung zweier aromatischer Verbindungen mit Iodysulfat in Schwefelsäure, (2) Kopplung zweier aromatischer Verbindungen mit einem Iodat in Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure, (3) Kopplung zweier aromatischer Verbindungen mit einem Iodacrylat in Gegenwart einer Säure, und (4) Kondensation einer Iodosoverbindung, eines Iodosodiacetats oder einer Iodoxyverbindung mit einer anderen aromatischen Verbindung in Gegenwart einer Säure. Diphenyliodoniumbisulfat wird mit Verfahren (3) hergestellt, zum Beispiel durch Zugabe eines Gemisches aus 35 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml Essigsäureanhydrid zu einem gut gerührten Gemisch aus 55,5 ml Benzol, 50 ml Essigsäureanhydrid und 53,5 g Kaliumjodat über eine Zeitspanne von 8 Stunden unterhalb 5°C. Das Gemisch wird weitere 4 Stunden bei 0–5°C und 48 Stunden bei Raumtemperatur (etwa 25°C) gerührt und mit 300 ml Diethylether behandelt. Beim Einengen fällt rohes Diphenyliodoniumbisulfat aus und kann, falls gewünscht, durch Umkristallisation gereinigt werden.

[0025] Die zweite Komponente in dem Photoinitatorsystem ist das Sensibilisierungsmittel. Das Sensibilisierungsmittel sollte in der photopolymerisierbaren Zusammensetzung löslich sein, frei von Funktionalitäten sein, die den kationischen Härtungsvorgang wesentlich beeinträchtigen würden, und zur Lichtabsorption irgendwo im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 1000 Nanometern fähig sein.

[0026] Man geht davon aus, dass zu geeigneten Sensibilisierungsmitteln Verbindungen der nachstehenden Kategorien gehören: Ketone, Kumarinfarbstoffe (z. B. Ketokumarine), Xanthanfarbstoffe, Acridinfarbstoffe, Thiazolfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Aminoketonfarbstoffe, Porphyrine, aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe, p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen, Aminotriarylmethane, Merocyanine, Squaryliumfarbstoffe und Pyridiniumfarbstoffe. Ketone (z. B. Monoketone oder α -Diketone), Ketokumarine, Aminoarylketone und p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen sind bevorzugte Sensibilisierungsmittel. Für Anwendungen, die eine starke Härtung erfordern (z. B. Härtung von hoch-füllstoffhaltigen Kompositen), ist es bevorzugt, Sensibilisierungsmittel zu verwenden, die bei der gewünschten Wellenlänge der Bestrahlung zur Photopolymerisation einen Extinktionskoeffizienten unter $1000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, stärker bevorzugt gleich oder unter $100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, haben. Die α -Diketone sind ein Beispiel für eine Klasse von Sensibilisierungsmitteln mit dieser Eigenschaft und sie sind besonders bevorzugt für dentale Anwendungen.

[0027] Beispielhaft hat eine bevorzugte Klasse von Keton-Sensibilisierungsmitteln die Formel:



in der X für CO oder CR^1R^2 steht, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, Alkylrest, Alkaryl- oder Aralkylrest sein können, b Null ist und A und B gleich oder verschieden sein können und substituierte (mit einem oder mehreren nicht störenden Substituenten) oder unsubstituierte Aryl-, Al-

kyl-, Alkaryl- oder Aralkylreste sein können, oder A und B zusammen eine zyklische Struktur bilden können, die ein substituierter oder unsubstituierter cycloaliphatischer, aromatischer, heteroaromatischer oder anellierter aromatischer Ring sein kann.

[0028] Zu geeigneten Ketonen der vorstehenden Formel gehören Monoketone ($b = 0$), etwa 2,2-, 4,4- oder 2,4-Dihydroxybenzophenon, Di-2-pyridylketon, Di-2-furanylketon, Di-2-thiophenylketon, Benzoin, Fluorenol, Chalcon, Michlers Keton, 2-Fluor-9-fluorenol, 2-Chlorthioxanthon, Acetophenon, Benzophenon, 1- oder 2-Acetonaphthol, 9-Acetylanthracen, 2-, 3- oder 9-Acetylphenanthren, 4-Acetylbiphenyl, Propiophenon, n-Butyrophenon, Valerophenon, 2-, 3- oder 4-Acetylpyridin und 3-Acetylkumarin. Zu geeigneten Diketonen gehören Aralkyldiketone; etwa Anthrachinon, Phenanthrenchinon, o-, m- und p-Diacetylbenzol, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Diacetylnaphthalin, 1,5-, 1,8- und 9,10-Diacetylanthracen. Zu geeigneten 1-Diketonen ($b = 1$ und $X = CO$) gehören 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 3,4-Hexandion, 2,3-Heptandion, 3,4-Heptandion, 2,3-Octandion, 4,5-Octandion, Benzil, 2,2', 3,3'- und 4,4'-Dihydroxybenzil, Furil, Di-3,3'-indolyloethandion, 2,3-Bornandion (Campherchinon), Biacetyl, 1,2-Cyclohexandion, 1,2-Naphthachinon und Acenaphthachinon.

[0029] Beispiele besonders bevorzugter Sensibilisierungsmittel für den Bereich des sichtbaren Lichts schließen ein: Campherchinon; Glyoxal; Biacetyl; 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexandion; 3,3,7,7-Tetramethyl-1,2-cycloheptandion; 3,3,8,8-Tetramethyl-1,2-cyclooctandion; 3,3,18,18-Tetramethyl-1,2-cyclooctadecandion; Dipivaloyl; Benzil; Furil; Hydroxybenzil; 2,3-Butandion; 2,3-Pentandion; 2,3-Hexandion; 3,4-Hexandion; 2,3-Heptandion; 3,4-Heptandion; 2,3-Octandion; 4,5-Octandion; und 1,2-Cyclohexandion. Von diesen ist Campherchinon das am höchsten bevorzugte Sensibilisierungsmittel.

[0030] Die dritte Komponente des Initiatorsystems ist ein Elektronen-Donor. Die Elektronen-Donor-Verbindung(en) sollten eine der nachstehend dargelegten Anforderungen erfüllen und sollten in der polymerisierbaren Zusammensetzung löslich sein. Der Donor kann auch unter Berücksichtigung anderer Faktoren, etwa Lagerstabilität und Beschaffenheit der polymerisierbaren Materialien, des gewählten Iodoniumsalzes und Sensibilisierungsmittels, ausgewählt werden. Eine Klasse von Donor-Verbindungen, die im erfindungsgemäßen System nützlich sein können, kann aus einigen der Donoren ausgewählt werden, die in Palazzotto et al., U.S.-Patent Nr. 5,545,676 beschrieben sind. Mögliche Donor-Verbindungen, die die von Palazzotto et al. dargelegten Kriterien erfüllen, müssen dann unter Verwendung eines oder beider der nachstehend angeführten Verfahren geprüft werden, um zu ermitteln, ob sie nützliche Donoren für die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen sind.

[0031] Der Donor ist typischerweise ein alkylaromatischer Polyether oder eine Alkylarylaminoverbindung, in der der Arylrest mit einer oder mehreren elektronenziehenden Resten substituiert ist. Beispiele geeigneter elektronenziehender Reste schließen Carbonsäure-, Carbonsäureester-Keton-, Aldehyd-, Sulfonsäure-, Sulfonyl- und Nitrilgruppen ein.

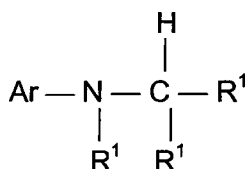
[0032] Die Eignung einer Verbindung hinsichtlich der Nützlichkeit in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann ermittelt werden; indem das photoinduzierte Potential eines Probe-Photoinitiatorsystems, das die Verbindung enthält, gemessen wird. Das photoinduzierte Potential kann unter Verwendung eines von zwei Verfahren ausgewertet werden. Im Ersten (Verfahren I) wird eine Standardlösung hergestellt, die $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon in 2-Butanon enthält. Dann wird eine pH-Elektrode in die Lösung getaucht und ein pH-Meter wird auf 0 mV kalibriert. Danach wird eine Testlösung aus der Standardlösung und der Verbindung hergestellt, wobei die Verbindung in einer Konzentration von $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g verwendet wird. Diese Testlösung wird 5 bis 10 Sekunden bestrahlt, wobei blaues Licht mit einer Wellenlänge von 400 bis 500 nm verwendet wird, das eine Intensität von 200 bis 400 mW/cm² hat. Die Millivoltzahl relativ zu der Standardlösung wird dann ermittelt, indem die pH-Elektrode in die Testlösung getaucht wird und eine mV-Anzeige auf dem pH-Meter erhalten wird. Für dieses Verfahren sind nützliche Donoren jene Verbindungen, die eine Anzeige von mindestens 100 mV relativ zu der Standardlösung ergeben und die für die Zusammensetzungen, welche bei 25°C in Abwesenheit eines Donors nicht gelieren, eine Gelzeit ergeben. Höhere mV-Anzeigen sind im allgemeinen ein Anzeichen für größere Wirksamkeit.

[0033] In einigen Fällen kann es gewisse Unsicherheiten hinsichtlich des Ergebnisses im vorstehenden Verfahren geben. Dies kann auf Grund von Fragen und Unsicherheiten der Fall sein, welche sich aus der eingesetzten Instrumentierung, der Art der Durchführung des Verfahrens oder anderen Faktoren ergeben, oder man möchte die Eignung einer speziellen Verbindung verifizieren. Ein zweiter Test kann durchgeführt werden, um das Resultat zu verifizieren, das bei Befolgen der vorstehenden Prozedur erhalten wurde, und irgendwelche derartigen Unsicherheiten zu beseitigen.

[0034] Das zweite Verfahren (Verfahren II) beinhaltet die Auswertung des photoinduzierten Potentials eines Initiatorsystems, das die Verbindung umfasst, im Vergleich zu einem System, das 3-Dimethylaminbenzoesäure enthält. Für dieses Verfahren wird eine Standardlösung aus $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat, $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon und $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g 3-Dimethylaminbenzoesäure in 2-Butanon hergestellt. Dann wird eine pH-Elektrode in die Lösung getaucht und ein pH-Meter wird auf 0 mV kalibriert. Die Standardlösung wird 5 bis 10 Sekunden mit blauem Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm und einer Intensität von 200 bis 400 mW/cm² bestrahlt, wobei eine fokussierte Lichtquelle, etwa eine Dentalhär-

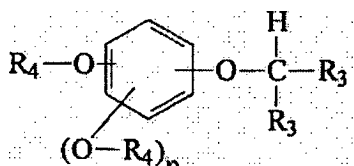
tungslampe, verwendet wird. Nach der Lichtexposition wird das Potential der Lösung gemessen, indem eine pH-Elektrode in die bestrahlte Standardlösung eingetaucht und das Potential unter Verwendung eines pH-Meters in mV abgelesen wird. Dann wird eine Testlösung unter Verwendung von $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat, $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon und $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g der Verbindung in 2-Butanon hergestellt. Die Testlösung wird bestrahlt und das photoinduzierte Potential wird gemessen, wobei die gleiche Methode verwendet wird wie für die Standardlösung beschrieben. Wenn die Testlösung ein photoinduziertes Potential hat, das gleich ist wie oder größer als dasjenige der 3-Dimethylaminobenzoessäure enthaltenden Standardlösung, dann ist die Verbindung ein nützlicher Donor.

[0035] Eine bevorzugte Gruppe von Alkylarylamin-Donorverbindungen wird durch die nachstehende Strukturformel beschrieben:



wobei die Reste R^1 unabhängig voneinander H; ein C_{1-18} -Alkylrest, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_{3-18} -Cycloalkyl, Aryl, Gruppen -COOH, Resten COOC_{1-18} -Alkyl, $(\text{C}_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-CO-C}_{1-18}\text{-alkyl}$ oder SO_3R^2 substituiert ist; oder ein Arylrest sind, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren elektronenziehenden Gruppen substituiert ist; wobei R^2 gleich H oder ein C_{1-18} -Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_{3-18} -Cycloalkyl, Aryl, Gruppen -COOH, Resten COOC_{1-18} -Alkyl, $(\text{C}_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-CO-C}_{1-18}\text{-alkyl}$ oder Gruppen SO_3H substituiert ist; oder die Reste R^1 zusammen einen Ring bilden können; und Ar ein Arylrest ist, der mit einer oder mehreren elektronenziehenden Gruppen substituiert ist. Zu geeigneten elektronenziehenden Gruppen gehören -COOH, -COOR², -SO₃R², -CN, -CO-C₁₋₁₈-Alkyl und -C(O)H.

[0036] Eine bevorzugte Gruppe von Arylalkylpolyethern hat die nachstehende Strukturformel:



wobei n gleich 1 bis 3 ist; jedes R_3 unabhängig ein Atom H oder ein C_{1-18} -Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_{1-18} -Cycloalkyl, Aryl, substituierten Arylresten, Gruppen -COOH, Resten -COOC₁₋₁₈-Alkyl, $(\text{C}_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-COH}$, $(\text{C}_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-CO-C}_{1-18}\text{-alkyl}$, CO-C₁₋₁₈-Alkyl, C(O)H- oder C₂₋₁₈-Alkenyl substituiert ist, oder die Reste R_3 zusammen einen Ring bilden können, und jedes R_4 ein C_{1-18} -Alkylrest sein kann, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_{1-18} -Cycloalkyl, Aryl, substituierten Arylresten, Gruppen -COOH, Resten -COOC₁₋₁₈-Alkyl, $(\text{C}_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-COH}$, $(\text{C}_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-CO-C}_{1-18}\text{-alkyl}$, CO-C₁₋₁₈-Alkyl, -C(O)H oder C₂₋₁₈-Alkenyl substituiert ist.

[0037] In jeder der vorstehenden Formeln können die Alkylreste geradkettig oder verzweigt sein, und der Cycloalkylrest hat vorzugsweise 3 bis 6 Ringkohlenstoffatome, kann aber zusätzlich Alkylsubstitution bis zu der spezifizierten Anzahl von Kohlenstoffatomen tragen. Die Arylreste können carbocyclische oder heterocyclische Arylreste sein, sind aber vorzugsweise carbocyclisch und stärker bevorzugt Phenylringe.

[0038] Zu bevorzugten Donor-Verbindungen gehören 4-Dimethylaminobenzoessäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 3-Dimethylaminobenzoessäure, 4-Dimethylaminobenzoin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzonitril und 1,2,4-Trimethoxybenzol.

[0039] Die Photoinitiatorverbindungen werden in einer Menge bereitgestellt, die wirksam zum Initiieren oder Beschleunigen der Härtungsrate des Harzsystems ist. Es wurde gefunden, dass die Menge an Donor, die verwendet wird, kritisch sein kann, insbesondere wenn der Donor ein Amin ist. Zu viel Donor kann nachteilig für die Härtungseigenschaften sein. Vorzugsweise liegt das Sensibilisierungsmittel mit 0,05–5,0 Gew.-% vor, bezogen auf die Harzverbindungen der Gesamtzusammensetzung. Stärker bevorzugt liegt das Sensibilisierungsmittel mit 0,10–1,0 Gew.-% vor. In ähnlicher Weise liegt der Iodonium-Initiator vorzugsweise mit 0,05–10,0 Gew.-%, stärker bevorzugt mit 0,10–5,0 Gew.-%, und am stärksten bevorzugt mit 0,50–3,0 Gew.-% vor. Gleichmaßen liegt der Donor mit 0,01–5,0 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,05–1,0 Gew.-% und am stärksten bevorzugt 0,05–0,50 Gew.-% vor.

[0040] Die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen werden hergestellt, indem die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einfach unter 'Dunkelkammerbedingungen' ver-

mischt werden. Falls gewünscht können beim Erwirken dieses Gemisches geeignete inerte Lösungsmittel eingesetzt werden. Es kann irgendein Lösungsmittel verwendet werden, welches nicht nennenswert mit den Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reagiert. Beispiele geeigneter Lösungsmittel schließen Aceton, Dichlormethan und Acetonitril ein. Ein flüssiger, zu polymerisierender Stoff kann als Lösungsmittel für eine andere Flüssigkeit oder ein festes Material, die polymerisiert werden sollen, verwendet werden. Lösungsmittelfreie Zusammensetzungen können hergestellt werden, indem einfach das aromatische Iodoniumkomplexsalz und das Sensibilisierungsmittel in dem Epoxidharz/Polyol-Gemisch gelöst werden, mit oder ohne die Anwendung milden Erwärmens zur Erleichterung der Auflösung.

[0041] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stellen eine sehr nützliche Kombination von Härtungsgeschwindigkeit, Härtungstiefe und Lagerbeständigkeit bereit. Sie härten gut, selbst wenn sie mit großen Mengen von Füllstoffen befrachtet sind, und sie können in einer Vielzahl von Anwendungen verwendet werden, einschließlich graphische Bilderzeugung (z. B. für Farbbimprägniersysteme, härtbare Tinten oder silberfreie Bilderzeugung), Druckplatten (z. B. Projektionsplatten oder Laserplatten), Photowiderstände, Lötmasken, elektrokonforme Beschichtungen, Schleifmittelüberzüge, magnetische Medien, photohärtbare Haftmittel (z. B. für Kieferorthopädie) und photohärtbare Komposite (z. B. für Karosseriereparaturen oder Zahnmedizin).

[0042] Dentale Anwendungen profitieren besonders von den einzigartigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung. Bisher wurde die Acrylat- und Methacrylatchemie ausgiebig für Haftmittel- und Dentalrestaurationszusammensetzungen verwendet. Diese Chemie hat den Vorteil, dass mit sichtbarem Licht unter Verwendung von Photoinitiatorsystemen gehärtet werden kann, sie hat aber den Nachteil, dass sie einem relativ hohen Schrumpfungsgrad während des Polymerisationsvorganges unterliegt. Im Gegensatz dazu schrumpfen während der Polymerisation die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gefundenen Epoxidharze deutlich weniger als die Acrylat- und Methacrylatharze vom Stand der Technik. Die vorliegende Erfindung stellt ein System bereit zur Härtung von Epoxidharzen in einem akzeptablen Zeitrahmen und bis zu einer ausreichenden Tiefe unter Verwendung von Geräten mit Quellen sichtbaren Lichts, die in der Dentalpraxis schon verfügbar sind.

[0043] Die Dentalmaterialien können füllstoffhaltig oder füllstofffrei sein und schließen Dentalmaterialien wie ästhetische Direktrestaurationsmaterialien (z. B. front- und abseitige Restaurationsmittel), Prothetikmaterial, Haftmittel und Primer für orale Hartgewebe, Verschlussmittel, Verblendungen, Kavitätsausfüllungen, Haftmittel für kieferorthopädische Spangen zur Verwendung mit jeder Art von Spange (etwa Metall, Kunststoff und Keramik), Kronen- und Brückenzemente, künstliche Kronen, künstliche Zähne, Gebissprothesen und dergleichen. Diese Dentalmaterialien werden im Mund verwendet und werden anliegend an natürliche Zähne angebracht. Der Ausdruck 'anliegend an ... angebracht', wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf das Plazieren eines Dentalmaterials in temporärem oder permanentem bindendem (z. B. Haftmittel) oder berührendem (z. B. okklusalem oder proximalem) Kontakt mit einem natürlichen Zahn. Der Begriff 'Komposit', wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein füllstoffhaltiges Dentalmaterial. Der Begriff 'Restaurationsmittel', wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Komposit, das polymerisiert wird, nachdem es anliegend an einen Zahn angebracht wurde. Der Begriff 'Prothetikmaterial', wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Komposit, das für seine endgültige Verwendung (z. B. eine Krone, Brücke, Verblendung, Einlage, Auflage oder dergleichen) geformt und polymerisiert wird, bevor es anliegend an einen Zahn angebracht wird. Der Begriff 'Verschlussmittel', wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein leicht füllstoffhaltiges Komposit oder auf ein füllstofffreies Dentalmaterial, das gehärtet wird, nachdem es anliegend an einen Zahn angebracht wurde. 'Polymerisierbar' bezieht sich auf das Vernetzen oder Härten des Dentalmaterials, z. B. durch radikalische, kationische oder gemischte Reaktionsmechanismen.

[0044] Bei bestimmten Anwendungen kann die Verwendung eines Füllstoffes angemessen sein. Die Wahl des Füllstoffes beeinflusst wichtige Eigenschaften des Komposits, etwa sein Aussehen, seine Radiopazität und physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Das Aussehen wird zum Teil beeinflusst durch Anpassen der Mengen und relativen Brechungsindizes der Bestandteile des Komposits, wodurch die Veränderung der Lichtdurchlässigkeit, Opazität oder des Schimmers des Komposits ermöglicht wird. Erfindungsgemäße Epoxidharz-Zusammensetzungen können, entweder allein oder im Gemisch mit Verdünnungsmonomer, mit Brechungsindizes hergestellt werden, die den Brechungsindizes von Füllstoffen ähneln oder nahe kommen, etwa Quarz (Brechungsindex 1,55), Submikron-Kieselerde (Brechungsindex 1,46) und nicht-glasige Mikropartikel aus SiO₂:ZrO₂ im Molverhältnis 5,5 : 1 (Brechungsindex 1,54). Auf diese Weise kann das Aussehen des Dentalmaterials, falls gewünscht, so gestaltet werden, dass es dem Aussehen natürlicher Zahnschmelze sehr nahe kommt.

[0045] Die Radiopazität ist ein Maß für die Fähigkeit des Komposits, mittels Röntgenuntersuchung nachgewiesen zu werden. Oft ist ein radiopakes Komposit wünschenswert, zum Beispiel um dem Zahnarzt die Feststellung zu ermöglichen, ob eine Dentalrestauration fest bleibt oder nicht. Unter anderen Umständen kann ein nicht-radiopakes Komposit wünschenswert sein.

[0046] Die Menge an Füllstoff, die in das Komposit eingearbeitet wird, nachstehend als "Füllgrad" bezeichnet und ausgedrückt als Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des Dentalmaterials, variiert in Abhän-

gigkeit von der Art des Füllstoffes, vom Epoxidharz und anderen Komponenten der Zusammensetzung und von der Endverwendung des Komposits.

[0047] Für einige Dentalmaterialien, wie Verschlussmittel, können die erfindungsgemäßen Epoxidharz-Zusammensetzungen leicht füllstoffhaltig (z. B. mit einem Füllgrad von weniger als 40 Gew.-%) oder füllstofffrei sein. Vorzugsweise ist die Viskosität des Dentalmaterials ausreichend niedrig, um sein Eindringen in Vertiefungen und Fissuren von okklusalen Zahnoberflächen sowie in angeätzte Bereiche des Zahnschmelzes zu gestatten, wodurch das Festhalten des Dentalmaterials unterstützt wird. In Anwendungen, bei denen hohe Festigkeit oder Beständigkeit erwünscht sind (z. B. front- und abseitige Restaurationsmittel, Prothetikmaterial, Kronen- und Brückenzemente, künstliche Kronen, künstliche Zähne und Gebisse), kann der Füllgrad sogar bis zu 95 Gew.-% betragen. Für die meisten Anwendungen der Dentalrestauration und Prothetik wird im allgemeinen ein Füllgrad zwischen 70 und 90 Gew.-% bevorzugt.

[0048] Füllstoffe können aus einem oder mehreren beliebiger Materialien ausgewählt werden, die sich zur Einarbeitung in Zusammensetzungen eignen, welche für medizinische Anwendungen benutzt werden, etwa Füllstoffe, die derzeit in Dentalrestaurationszusammensetzungen und dergleichen verwendet werden. Der Füllstoff ist fein zerteilt und hat vorzugsweise einen maximalen Teilchendurchmesser von weniger als etwa 50 µm und einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als etwa 10 µm. Der Füllstoff kann eine unimodale oder polymodale (z. B. bimodale) Teilchengrößenverteilung haben. Der Füllstoff kann ein anorganisches Material sein. Er kann auch ein vernetztes organisches Material sein, das in dem polymerisierbaren Harz unlöslich ist und gegebenenfalls mit organischem Füllstoff verfüllt wird. Der Füllstoff sollte auf jeden Fall nicht-toxisch und für die Verwendung im Mund geeignet sein. Der Füllstoff kann radiopak, radioluzent oder nicht-radiopak sein.

[0049] Beispiele für geeignete anorganische Füllstoffe sind natürlich vorkommende oder synthetische Materialien, wie Quarz, Nitride (z. B. Siliziumnitrid), Gläser, die zum Beispiel von Ce, Sb, Sn, Zr, Sr, Ba und Al abgeleitet sind, kolloidale Kiesel Erde, Feldspat, Borosilikatglas, Kaolin, Talk, Titanerde und Zinkglas; Füllstoffe mit geringer Mohs-Härte, etwa die in U.S.-Patent Nr. 4,695,251 beschriebenen; und Kiesel Erde-Submikropartikel (z. B. pyrogene Kiesel Erden, etwa die Kiesel Erden der "Aerosil"-Serien "OX 50", "130", "150" und "200", die von Degussa verkauft werden, und die Kiesel Erde "Cab-O-Sil M5", die von Cabot Corp. vertrieben wird). Beispiele geeigneter organischer Füllstoffpartikel schließen füllstoffhaltige oder füllstofffreie pulverisierte Polycarbonate und Polyepoxide ein. Bevorzugte Füllstoffpartikel sind Quarz, Submikron-Kiesel Erde und nicht-glasige Mikropartikel der in U.S.-Patent Nr. 4,503,169 beschriebenen Art. Metallische Füllstoffe können ebenfalls eingebracht werden, etwa feinteiliger Metallfüllstoff der aus einem reinen Metall, wie jenen der Gruppen IVA, VA, VIA, VIIA, VIII, IB oder IIB, Aluminium, Indium und Thallium aus Gruppe IIIB und Zinn und Blei aus Gruppe IVB oder Legierungen davon, hergestellt wird. Herkömmliche Dentalamalgam-Legierungspulver, typischerweise Gemische aus Silber, Zinn, Kupfer und Zink, können gegebenenfalls auch eingebracht werden. Der feinteilige metallische Füllstoff hat vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von 1 µm bis 100 µm, stärker bevorzugt 1 µm bis 50 µm. An Gemische dieser Füllstoffe ist ebenfalls gedacht, wie auch an Kombinationsfüllstoffe aus organischen und anorganischen Materialien. Fluoraluminosilikatglas-Füllstoffe, entweder unbehandelt oder mit Silanol behandelt, sind besonders bevorzugt. Diese Glasfüllstoffe haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie am Ort der Zahnbearbeitung Fluorid freisetzen, wenn sie in die orale Umgebung eingebracht werden.

[0050] Gegebenenfalls kann die Oberfläche der Füllstoffpartikel mit einem Oberflächenbehandlungsmittel, etwa einem Kopplungsmittel, behandelt werden, um die Bindung zwischen dem Füllstoff und dem polymerisierbaren Harz zu verstärken. Das Kopplungsmittel kann mit reaktiven Vernetzungsgruppen, wie Acrylaten, Methacrylaten, Epoxiden und dergleichen, funktionalisiert werden. Zu Beispielen von Kopplungsmitteln gehören Silane, etwa γ-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, γ-Mercaptopropyl-triethoxysilan, β-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan und γ-Glycidoxypentyl-trimethoxysilan.

[0051] Die erfindungsgemäßen Materialien können auch geeignete Adjuvanzen, etwa Beschleuniger, Inhibitoren, Absorber, Stabilisatoren, Pigmente, Farbstoffe, Viskositätsmodifikatoren, Oberflächenspannungsdrücker und Benetzungshilfsmittel, Antioxidanzien und andere Bestandteile enthalten, die dem Fachmann bekannt sind.

[0052] Die Mengen und Arten jedes Bestandteils im Dentalmaterial sollten angepasst werden, um die gewünschten physikalischen und Handhabungseigenschaften vor und nach der Härtung bereitzustellen. Zum Beispiel werden typischerweise die Härtungsrate, Härtungsstabilität, Fluidität, Druckfestigkeit, Zugfestigkeit und Haltbarkeit des Dentalmaterials teilweise dadurch angepasst, dass die Arten und Mengen von Polymerisationsinitiator(en) und, falls vorhanden, die Befrachtung mit und Teilchengrößenverteilung von Füllstoffen verändert werden. Solche Anpassungen werden typischerweise empirisch vorgenommen, basierend auf Erfahrung mit Dentalmaterialien vom Stand der Technik.

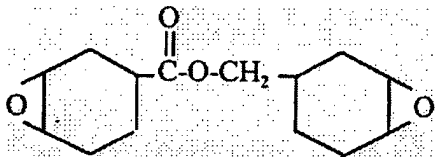
[0053] Wenn das Dentalmaterial auf einen Zahn aufgebracht wird, kann der Zahn gegebenenfalls mit einem Primer, etwa Dentin- oder Zahnschmelzhaftmittel, mit dem Fachmann bekannten Verfahren vorbehandelt werden.

[0054] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die nachstehenden Beispiele weiter beschrieben, welche

selbstverständlich nur veranschaulichend sein und die Erfindung in keiner Weise einschränken sollen.

Beispiel 1

[0055] Eine Stammlösung ("SL1") aus einem Epoxidharzmaterial wurde hergestellt, indem 0,50 g Campherchinon (CPQ), 1,50 g Diphenyliodoniumhexafluoroantimonat (DPJ SbF₆) und 98,00 g des cycloaliphatischen Diepoxids UVR 6105 vereinigt wurden und unter Ausschluss von Licht bis zur Homogenität gerührt wurde. UVR 6105 ist ein cycloaliphatisches Diepoxid mit der nachstehenden Formel:



[0056] Eine Stammlösung aus einem Epoxidharz/Acrylat-Material wurde hergestellt, indem 0,50 g Campherchinon und 1,50 g DPJ SbF₆ in ein Glasgefäß überführt wurden, gefolgt von der Zugabe von ungefähr 0,20 g Dichlormethan als Lösungsmittel, 88,2 g UVR 6105 und 9,80 g Ebecryl 1830 Polyesterhexacrylat von Radcure Specialties. Das Gemisch wurde unter Ausschluss von Licht bis zur Homogenität gerührt.

[0057] Eine Vielzahl von Donor-Verbindungen wurde hinsichtlich ihres photoinduzierten Potentials ausgewertet. Um das photoinduzierte Potential der Verbindungen zu bewerten, wurde eine Initiator-Stammlösung durch Überführen von 0,50 g Campherchinon und 3,00 g DPJ SbF₆ in eine 250-ml-Polyethylen-Schraubdeckelflasche hergestellt. 200 g 99,5%-iges 2-Butanon wurden in die Polyethylenflasche eingebracht und der Inhalt wurde bis zur Homogenität vermischt. Die erhaltene Lösung enthielt ungefähr $2,9 \times 10^{-5}$ Mol DPJ SbF₆/g Initiator-Stammlösung und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol CPQ/g SL1. Die Elektron-Donor-Additive wurden in einer Konzentration von $2,9 \times 10^{-5}$ Mol Donor/g SL1 ausgewertet. Es wurden Proben hergestellt, indem $1,16 \times 10^{-4}$ Mol Donor in ein 13 ml Glasfläschchen eingebracht wurden, gefolgt von der Zugabe von 4,0 g der Initiator-Stammlösung. Die Fläschchen wurden verschlossen und bis zur Homogenität heftig geschüttelt. Dann wurden Proben gemäß dem nachstehenden Verfahren hinsichtlich des relativen Potentials bewertet:

[0058] Eine Halbmikro-Kombinations-pH-Elektrode (Corning Modell 476540) wurde an ein pH-Meter mit Millivolt-Tauglichkeit (Beckman Φ P/N 123133) angeschlossen. Die Initiator-Stammlösung wurde in dieser Auswertung als Millivolt-Standard verwendet. 4 g der Initiator-Stammlösung wurden zusammen mit einem Mikro-Magnetührstab in ein 13 ml Glasfläschchen überführt. Die Probe wurde über einem Magnetührer platziert, der langsames Rühren der Probe auslöste. Die Elektrode wurde mit Wasser und dann mit Ethanol abgespült und dann gründlich mit einem Papiertuch abgetrocknet. Die Elektrode wurde in die Initiator-Stammlösung getaucht und die Millivolt-Anzeige auf 0,00 mV kalibriert. Die Elektrode wurde entfernt und die Probe wurde mit einer Visilux-Dentalhärtungslampe mit einer Intensität von etwa 200 mW/cm² bei einer Wellenlänge von 400 bis 500 nm 10 Sekunden bestrahlt, indem die Spitze des Lichtleiters direkt bündig mit der Bodenmitte des Fläschchens platziert wurde. Im Anschluß an die Bestrahlung wurde die Probe verschlossen und durch Schütteln etwa 5 Sekunden lang gründlich gemischt. Die Elektrode wurde abgespült, gründlich mit Ethanol gereinigt, trockengetupft und in die bestrahlte Lösung getaucht. Der Millivolt-Wert relativ zur Kontrolle wurde festgestellt, indem der mV-Knopf am pH-Meter gedrückt wurde, bis eine stabile Anzeige erhalten wurde. Das vorstehende Verfahren wurde mit den verschiedenen Donor-Lösungen wiederholt. Die Elektrode wurde wie zuvor beschrieben vor jedem Durchgang mit unbestrahlter Initiator-Stammlösung kalibriert.

[0059] Die Donor-Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Härtungsgeschwindigkeit zweier Harz-Stammlösungen ausgewertet. Es wurden Proben von ungefähr ein Gramm hergestellt, indem $2,9 \times 10^{-5}$ Mol von jedem vorgesehenen Donor in 1 Dram Glasfläschchen überführt wurden, gefolgt von 1 Tropfen Dichlormethan-Lösungsmittel und 1,0 g des Epoxidharz- oder Epoxidharz/Acrylat-Ansatzmaterials. Die Bestandteile wurden bis zur Homogenität vermischt. Jede Probe wurde hinsichtlich der Gelzeit untersucht, indem die Lösung in eine Teflonform mit 6 mm Durchmesser und 2,5 mm Dicke überführt wurde, in der ein Polyesterfilm in direktem Kontakt mit der Bodenfläche befestigt war. Die Probe wurde direkt unter dem Lichtleiter einer Visilux 2 Dentalhärtungslampe platziert, mit einem Abstand von 10 mm für die Epoxidproben oder 30 mm für die Epoxid/Acrylat-Proben. Die Proben wurden bis zu maximal 120 Sekunden bestrahlt und mit einem Fühler geprüft, um die Hartgelzeiten festzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargelegt. In allen Beispielen bedeutet "NC", dass das Material nicht härtete und "NT" bedeutet, dass das Material nicht getestet wurde.

Tabelle 1

Probe Nr.	Donor-Verbindung	g Donor / g Harz	Gelzeit Epoxid (s)	Gelzeit Epoxid/ Acrylat (s)	mV (initial) MEK	mV (photo) MEK
1*	ohne	ohne	NC	NC	0	-25
2	4-Dimethylaminobenzoesäure	0,0047	14	12	-11	184
3	Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,0053	15	13	-12	200
4	3-Dimethylaminobenzoesäure	0,0047	23	20	-5	115
6	1,2,4-Trimethoxybenzol	0,0053	35	25	-3	233
7	4-Dimethylaminobenzoin	0,0068	30	29	-13,4	261
8	N-Phenylglycin	0,0044	45	35	-16,4	161
9	4-Dimethylaminobenzonitril	0,0045	60	60	9,7	266
10	4-Dimethylaminobenzaldehyd	0,0043	75	60	8	245
11*	4-Dimethylaminophenethanol	0,0046	NC	3 h	-83,2	17
12*	Dimethylanilin	0,0043	< 12 h	3 h	-55	54
13*	2,5-Dimethoxybenzylalkohol	0,0049	< 12 h	3 h	30,8	52
14*	Tetrahydrofurfuralalkohol	0,0030	< 12 h	NC	-34	-10
15*	1,2,3-Trimethoxybenzol	0,0050	NC	3 h	-1,9	5
16*	1,3,5-Trimethoxybenzol	0,0050	NC	3 h	10,1	28
17*	Benzylalkohol	0,0031	< 12 h	3 h	-13,7	24
18*	4-(Dimethylamino)phenyllessigsäure	0,0052	< 12h	NT	-93,5	-15
19*	Ethyl-2-dimethylaminobenzoat	0,0047	< 12 h	NT	-78	19
20*	Pentamethylanilin	0,0050	NC	NT	10	71,3
21*	N,N-Dimethylbenzylamin	0,0040	NC	NC	-189,7	-170
22*	Triethanolamin	0,0042	NC	NC	-171	-162
23*	Dihydroxyethyl-p-toluidin	0,0058	NC	NC	-180	-98
24*	N(2,4-Dimethylphenyl)-N,N(bis-2-hydroxyethylamin)	0,0059	NC	NC	-90,2	-42

* Referenzbeispiele

[0060] Die Daten veranschaulichen, dass eine Vielzahl von Donor-Verbindungen, die aus aromatischen Ethern oder Alkylarylaminoverbindungen ausgewählt sind, wobei der Arylrest einen oder mehrere elektronenziehende Substituenten trägt einschließlich Carbonsäuren und deren Estern, Ketonen, Aldehyden, Sulfonsäuren und deren Estern, Nitrilen und Halogenen, als wirksame Co-Initiatoren für die Beschleunigung der Härtungsgeschwindigkeit von Epoxidmaterialien in Gegenwart von CPQ und DPJ SbF_6 als Sensibilisierungsmittel für den Bereich des sichtbaren Lichts dienen.

Beispiel 2

[0061] Die Wirkung von aromatischen Amin-Donoren auf die Photopolymerisation eines cycloaliphatischen Epoxids wurde ausgewertet. Es wurden zwei Zusammensetzungen wie folgt hergestellt:

Zusammensetzung A

UVR 6105	10,00 g
DPJ SbF ₆	0,15 g
Campherchinon	0,05 g
Gesamt	10,20 g

Zusammensetzung B

UVR 6105	10,00 g
DPJ SbF ₆	0,15 g
Campherchinon	0,05 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (EDMAB)	0,025 g
Gesamt	10,225 g

[0062] Jede Zusammensetzung wurde hergestellt, indem die Bestandteile bei Raumtemperatur vereinigt und bis zur Homogenität gerührt wurden. Ein Tropfen von jeder Zusammensetzung wurde auf einen Polyesterfilm aufgebracht und mit Licht von 400–500 nm aus einer Visilux-Lichtquelle aus einem Abstand von etwa 5 mm maximal 60 Sekunden oder bis zum Erhalt eines haftfreien Materials bestrahlt. Zusammensetzung A härtete nach 60 Sekunden Belichtung nicht; Zusammensetzung B war nach 15 Sekunden Belichtung zu einem harten Feststoff gehärtet. Die Zusammensetzung mit dem Elektronen-Donor EDMAB zeigte eine rasche Photopolymerisation, wogegen bei der Zusammensetzung ohne EDMAB eine Polymerisation ausblieb.

Beispiel 3

[0063] Die Wirkung verschiedener Diphenyliodoniumsalze wurde in Epoxidharz-Zusammensetzungen mit und ohne die Anwesenheit eines aromatischen Amins ausgewertet. Drei epoxidhaltige Zusammensetzungen wurden wie folgt hergestellt:

Zusammensetzung A(1)

UVR 6105	9,80 g
Campherchinon	0,05 g
DPJ SbF ₆	0,15 g
Gesamt	10,00 g

Zusammensetzung B(1)

UVR 6105	9,83 g
Campherchinon	0,05 g
DPJ SbF ₆	0,12 g
Gesamt	10,00 g

Zusammensetzung C(1)

UVR 6105	9,86 g
Campherchinon	0,05 g
DPJ Cl	0,091 g
Gesamt	10,00 g

[0064] Ethyl-p-dimethylaminobenzoat wurde zu Aliquoten von etwa 5 g der vorstehenden Zusammensetzungen gegeben:

Zusammensetzung A(2)

Zusammensetzung A(1)	4,972 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,028 g
Gesamt	5,000 g

Zusammensetzung B(2)

Zusammensetzung B(1)	4,972 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,028 g
Gesamt	5,000 g

Referenz-Zusammensetzung C(2)

Zusammensetzung C(1)	4,972 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,028 g
Gesamt	5,000 g

[0065] Jede der vorstehenden Zusammensetzungen wurde hergestellt, indem die Bestandteile bei Raumtemperatur vereinigt und bis zur Homogenität gerührt wurden. Jede Zusammensetzung wurde hinsichtlich der Härtungsgeschwindigkeit bewertet, indem eine 2 mm dicke Probe mit Licht bei einer Wellenlänge von 400–500 nm aus einer Visilux-2-Lichtquelle in einem Abstand von 10 mm bestrahlt wurde. Die Bestrahlung dauerte 120 s oder bis ein weiches oder hartes Gel entstanden war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargelegt.

Tabelle 2

Zusammensetzung	Ergebnis
A(1)	NC
B(1)	NC
C(1)	NC
A(2)	16 Sekunden, harter Feststoff
B(2)	19 Sekunden, weicher Feststoff
C(2)	NC

[0066] Die Daten veranschaulichen, dass eine Epoxidzusammensetzung rasch photopolymerisiert werden kann, wenn der Amin-Donor EDMAB in Kombination mit einem Iodoniumsalz mit einem PF_6^- - oder SbF_6^- -Gegenion verwendet wird. Es wurde keine Härtung beobachtet, wenn DPJ Cl mit oder ohne EDMAB verwendet wurde.

Beispiel 4

[0067] Das Experiment aus Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei ein Epoxid/Acrylatharz anstelle des Epoxidharzes verwendet wurde. Das Epoxid/Acrylatharz wurde hergestellt, indem 45,00 g UVR 6105 und 5,00 g Ebecryl 1830 bei Raumtemperatur vereinigt und bis zur Homogenität gerührt wurden. Drei Epoxid/Acrylat enthaltende Zusammensetzungen wurden wie folgt hergestellt:

Zusammensetzung D(1)

Epoxid/Acrylat	9,80 g
Campherchinon	0,05 g
DPJ SbF_6	0,15 g
Gesamt	10,00 g

Zusammensetzung E(1)

Epoxid/Acrylat	9,83 g
Campherchinon	0,05 g
DPJ PF ₆	0,12 g
Gesamt	10,00 g

Zusammensetzung F(1)

Epoxid/Acrylat	9,86 g
Campherchinon	0,05 g
DPJ Cl	0,09 g
Gesamt	10,00 g

[0068] Ethyl-4-dimethylaminobenzoat wurde zu Aliquoten von etwa 5 g der vorstehenden Zusammensetzungen gegeben:

Zusammensetzung D(2)

Zusammensetzung D(1)	4,972 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,028 g
Gesamt	5,000 g

Zusammensetzung E(2)

Zusammensetzung E(1)	4,972 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,028 g
Gesamt	5,000 g

Referenz-Zusammensetzung F(2)

Zusammensetzung F(1)	4,972 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,028 g
Gesamt	5,00 g

[0069] Die Bestrahlungszeit, die zur Erzeugung eines weichen Gels und/oder eines harten Feststoffes benötigt wurde, ist in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Zusammensetzung	Zeit für weiches Gel	Zeit für harten Feststoff
D(1)	20 Sekunden (klebrig)	NC
E(1)	35 Sekunden (klebrig)	NC
F(1)	45 Sekunden (klebrig)	NC
D(2)	5 Sekunden (klebrig)	12 Sekunden
E(2)	8 Sekunden (klebrig)	25 Sekunden
F(2)	8 Sekunden (klebrig)	NC

[0070] Die Daten zeigen, dass alle der Materialien anfänglich eine Polymerisation zu einem weichen, klebrigen Gel aufweisen, was ein Anzeichen für eine radikalische Methacrylatpolymerisation ist. Die Zugabe des

Elektronen-Donors EDMAB führt zu zusätzlicher kationischer Härtung zu einem harten Feststoff bei Zusammensetzungen mit DPJ SbF_6 und DPJ PF_6 . Bei Zusammensetzungen mit DPJ Cl blieb mit und ohne EDMAB die Härtung zu einem harten Feststoff aus.

Beispiel 5

[0071] Die Wirkung einer Änderung der Konzentration einer Amin-Donorverbindung im erfindungsgemäßen Photoinitiatorsystem wurde untersucht. Eine Stammlösung wurde wie folgt hergestellt:

Stammlösung A

UVR 6105	24,50 g
DPJ SbF_6	0,375 g
Campherchinon	0,125 g
CH_2Cl_2	0,500 g
Gesamt	25,500 g

[0072] Das CH_2Cl_2 wurde zugesetzt, um den Katalysator zu solubilisieren. Eine zweite Stammlösung, die das aromatische Amin EDMAB enthielt, wurde wie folgt hergestellt:

Stammlösung B

UVR 6105	23,940 g
DPJ SbF_6	0,375 g
Campherchinon	0,125 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,560 g
CH_2Cl_2	0,500 g
Gesamt	25,500 g

[0073] Wiederum wurde das CH_2Cl_2 zugesetzt, um den Katalysator zu solubilisieren.

[0074] Es wurden Probelösungen hergestellt, indem die relativen Anteile von Stammlösung A und Stammlösung B in einer Probe von 1 g variiert wurden. Jede Lösung enthielt $2,9 \times 10^{-5}$ Mol DPJ SbF_6 . Eine 2 mm dicke Probe von jeder Lösung wurde mit einer Visilux-Lichtquelle in einem Abstand von etwa 10 mm bis zum Erhalt eines Gels oder maximal 120 Sekunden bestrahlt. Die Proben wurden 30 Minuten nach dem Mischen bestrahlt. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse angeführt, die die Bedeutung der Kontrolle der Konzentration des Amin-Donors in erfindungsgemäßen Initiatorsystemen zeigen.

Tabelle 4

Probe Nummer	Gramm Stammlösung A	Gramm Stammlösung B	Molverhältnis Amin:Onium-salz	Gelzeit (Sekunden)
1	1,0	0	0	NC
2	1,01	0,028	0,11	100 (Oberflächenhaut)
3	0,96	0,07	0,29	22
4	0,9	0,1	0,41	21
5	0,8	0,2	0,83	22
6	0,7	0,3	1,20	24
7	0,6	0,4	1,59	17
8	0,5	0,5	2,00	26
9	0,4	0,6	2,40	30
10	0,3	0,7	2,80	32
11	0,2	0,8	3,20	--
12	0,1	0,9	3,60	38
13	0	1,0	4,0	90 (klebriges Gel)

Beispiel 6

[0075] Die Wirkung der Änderung der Konzentration einer aromatischen Polyether-Donor-Verbindung in den erfindungsgemäßen Initiatorsystemen wurde untersucht. Es wurden zwei Stammlösungen hergestellt, eine enthaltend 1,2,4-Trimethoxybenzol (TMB) als Donor und eine, die keinen Donor enthielt:

Stammlösung A

UVR 6105	98,00 %	9,80 g
DPJ SbF ₆	1,50 %	0,15 g
CPQ	0,50 %	0,05 g
Gesamt	100,00 %	10,00 g

Stammlösung B

UVR 6105	93,00 %	9,30 g
DPJ SbF ₆	1,50 %	0,15 g
TMB	5,00 %	0,50 g
CPQ	0,50 %	0,05 g
Gesamt	100,00 %	10,00 g

[0076] Die Lösungen wurden in variierenden Anteilen vereinigt, um Probelösungen mit verschiedenen Konzentrationen des TMB-Donors zu erhalten. Eine 2 mm dicke Probe von jeder Probelösung wurde in einem Abstand von 10 mm unter Verwendung einer Visilux-2-Lichtquelle bestrahlt. Die Gelzeiten sind in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5

Probe Nummer	Gramm Stammlösung A	Gramm Stammlösung B	Mol-Äquivalente TMB	Gelzeit (Sekunden)
1	1,0	0	0	NC
2	0,975	0,026	0,26	55
3	0,95	0,058	0,0588	38
4	0,90	0,10	1,0	29
5	0,86	0,14	1,4	28
6	0,80	0,20	2,0	27
7	0,70	0,30	3,0	30
8	0,60	0,40	4,0	30
9	0,50	0,50	5,0	30
10	0,40	0,60	6,0	NT
11	0,30	0,70	7,0	33
12	0,10	0,90	9,0	34
13	0,00	1,00	10,00	38

[0077] Die Daten veranschaulichen, dass die Zugabe verschiedener Mengen des aromatischen Ethers TMB zur Photopolymerisation einer Epoxid-Zusammensetzung führt.

Beispiel 7 (Präparationsbeispiel)

[0078] Eine Füllstoff-Zusammensetzung wurde wie folgt hergestellt: 200,3 g deionisiertes Wasser wurden in ein 1000-ml-Hartplastik-Becherglas eingewogen und mit Trifluoressigsäure (Aldrich Chem. Co., Milwaukee, WI) auf einen pH-Wert von 3,02 eingestellt. 9,9099 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (United Chemical Technologies Inc., Bristol, PA) wurden langsam zu dem Wasser gegeben, während mit einem teflonbeschichteten Magnetrührstab gerührt wurde. Etwa 50 ml denaturiertes Ethanol wurden verwendet, um das Silan-Becherglas zu spülen, und wurden dann zu der hydrolysierenden wässrigen Silanlösung gegeben. Die Lösung wurde etwa 65 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um das Silan gänzlich zu hydrolysieren. Nach der 65-minütigen Hydrolysezeit wurden 200 g eines 90/10-Gewichtsversatzes aus einem kugelmahlen Mineralquarz, mittlere Teilchengröße 2,25–3,15 µm (3M Co., Maplewood, MN, PMC-41-5300-0422-9), und einer kommerziell erhältlichen gebrannten Kieselerde, Aerosil OX-50 (Degussa Inc., Frankfurt, DE) langsam zu der Silanbehandlungslösung gegeben. Der erhaltene Brei wurde 27 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Brei wurde dann gleichmäßig auf drei 1000-ml-Kunststoffbecher verteilt und jeder Becher wurde 12 Stunden bei 60°C in einen Konvektionstrockenofen gestellt. Die getrockneten Kuchen aus allen Bechern wurden wiedervereinigt, im Mörser mit Pistill zerrieben und dann in einem verschlossenen Behälter auf einem Rüttler durch ein 74 µm Nylon-sieb klassiert. Das siebklassierte Pulver wurde dann in ein 1-Pint-Gefäß eingebracht und abschließend 2 Stunden lang bei 80°C getrocknet. Nach kurzem Abkühlen wurde das Gefäß mit einem Metalldeckel mit folienbeschichteter Papierdichtung verschlossen, um das Durchdringen von Feuchtdampf ins oder aus dem Gefäß einzuschränken.

Beispiel 8

[0079] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Kompositmaterialien auf Epoxidharzbasis, die ein Iodoniumsalz, ein α-Diketon und gegebenenfalls einen Amin-Elektronen-Donor enthalten.

[0080] Zwei Zusammensetzungen wurden folgendermaßen hergestellt:

Zusammensetzung A

UVR 6105	10,00 g
DPJ SbF ₆	0,15 g
Campherchinon	0,05 g
Gesamt	10,20 g

Zusammensetzung B

UVR 6105	10,00 g
DPJ SbF ₆	0,15 g
Campherchinon	0,05 g
Ethyl-p-dimethylaminobenzoat	0,05 g
Gesamt	10,25 g

[0081] Jede Zusammensetzung wurde hergestellt, indem die Bestandteile bei Raumtemperatur vereinigt und bis zur Homogenität gerührt wurden.

[0082] Es wurden ferner zwei Kompositmaterialien hergestellt, indem 7,50 g des Füllstoffes aus Beispiel 7 mit 2,50 g der Zusammensetzung A beziehungsweise B vereinigt wurden. Die Proben wurden mit dem Spatel bearbeitet, bis eine dicke homogene Paste erhalten wurde.

Komposit A

Zusammensetzung A	2,50 g
Füllstoff aus Beispiel 7	7,50 g
Gesamt	10,00 g

Komposit B

Zusammensetzung B	2,50 g
Füllstoff aus Beispiel 7	7,50 g
Gesamt	10,00 g

[0083] Proben wurden hinsichtlich der Photopolymerisation ausgewertet, indem die Härte einer 2 mm dicken Probe gemäß dem nachstehenden Verfahren ermittelt wurde. Ein 2 mm dicker Teflonblock mit einem zylindrischen Loch von etwa 6 mm Durchmesser, das sich durch die gesamte Dicke des Blocks erstreckt, wurde so auf eine Folie aus transparentem Polyethylenterephthalat (PET) gestellt, dass ein Ende des offenen zylindrischen Loches der Matrize von der PET-Folie bedeckt war. Die Teflonmatrize wurde mit der Probe gefüllt und eine weitere Folie aus PET wurde oben auf die Matrize gelegt, um die Probe abzudecken. Es wurde manueller Druck auf die PET-Folie ausgeübt, um eine ungefähr 2 mm dicke Probe zu schaffen. Die Proben wurden 30 Sekunden mit einer Visilux-2-Lichtquelle bestrahlt, indem der Lichtstab direkt auf der PET-Folie platziert wurde, welche die Probe oben auf der Matrize bedeckte. Es wurden drei Probensätze in dreifacher Ausführung hergestellt und bei 25°C 5 Minuten, 20 Minuten und 24 Stunden beziehungsweise bei 37°C 20 Minuten und 24 Stunden gelagert. Nach der Lagerung wurden die PET-Folien entfernt und die Härte der Ober- und Unterseite der Matrize wurde gemessen, wobei ein Barber-Coleman Impressor (ein tragbares Härteprüfgerät; Modell GYZJ 934-1; von Barber-Coleman Company Industrial Instruments Division, Lovas Park, IN), ausgerüstet mit einem Eindringkörper, verwendet wurde. Bei jeder geprüften Probe wurden drei Messwerte oben und unten an jeder Probe genommen. Die Messwerte wurden für jede Zusammensetzung und Lagerbedingung gemittelt. Ein Härtewert von Null wies auf begrenzte oder keine Polymerisation hin. Härtewerte der Unterseite, die signifikant kleiner sind als jene der Oberseite, weisen auf begrenzte Härtungstiefe hin. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6

<u>Probe</u>	<u>Geprüfte Seite</u>	<u>25°C</u>			<u>37°C</u>	
		<u>5 Minuten</u>	<u>20 Minuten</u>	<u>24 Stunden</u>	<u>20 Minuten</u>	<u>24 Stunden</u>
Komposit A	oben	0	0	0	0	0
	unten	0	0	0	0	0
Komposit B	oben	0	0	64	46	74
	unten	0	0	60	50	72

[0084] Die Daten zeigen, dass Komposit B, das den Donor EDMAB enthält, deutliche Polymerisation an Ober- und Unterseite aufweist, wenn es 20 Minuten oder mehr bei 37°C oder 24 Stunden bei 25°C nachgehärtet wird, wogegen Komposit A ohne EDMAB unter allen experimentellen Bedingungen keine signifikante Polymerisation zeigt.

Beispiel 9

[0085] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Kompositmaterialien auf Epoxid/ Methacrylatharz-Basis, die ein Iodoniumsalz, ein α -Diketon und gegebenenfalls einen Amin-Elektronen-Donor enthalten.

[0086] Zwei Zusammensetzungen wurden wie folgt hergestellt:

Zusammensetzung A

UVR 6105	9,00 g
Ebecryl 1830	1,00 g
DPJ SbF ₆	0,15 g
Campherchinon	0,05 g
Gesamt	10,20 g

Zusammensetzung B

UVR 6105	10,00 g
Ebecryl 1830	1,00 g
DPJ SbF ₆	0,15 g
Campherchinon	0,05 g
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,05 g
Gesamt	10,25 g

[0087] Jede Zusammensetzung wurde hergestellt, indem die Bestandteile bei Raumtemperatur vereinigt und bis zur Homogenität gerührt wurden.

[0088] Es wurden ferner zwei Kompositmaterialien hergestellt, indem 7,50 g des Füllstoffes aus Beispiel 7 mit 2,50 g der Zusammensetzung A beziehungsweise B vereinigt wurden. Die Proben wurden mit dem Spatel bearbeitet, bis eine dicke homogene Paste erhalten wurde.

Komposit A

Zusammensetzung A	2,50 g
Füllstoff aus Beispiel 7	7,50 g
Gesamt	10,00 g

Komposit B

Zusammensetzung B	2,50 g
Füllstoff aus Beispiel 7	7,50 g
Gesamt	10,00 g

[0089] Proben wurden hinsichtlich der Photopolymerisation ausgewertet, indem die Härte einer 2 mm dicken Probe gemäß dem in Beispiel 8 beschriebenen Verfahren ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7

<u>Probe</u>	<u>Geprüfte Seite</u>	<u>25°C</u>			<u>37°C</u>	
		<u>5 Minuten</u>	<u>20 Minuten</u>	<u>24 Stunden</u>	<u>20 Minuten</u>	<u>24 Stunden</u>
Komposit A	oben	0	0	0	0	0
	unten	0	0	0	0	0
Komposit B	oben	0	0	63	45	68
	unten	0	0	59	38	64

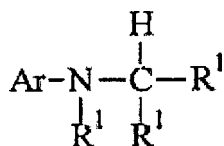
[0090] Die Daten zeigen, dass Komposit B, das den Donor EDMAB enthält, deutliche Polymerisation an Ober- und Unterseite aufweist, wenn es 20 Minuten oder mehr bei 37°C oder 24 Stunden bei 25°C nachgehärtet wird, wogegen Komposit A ohne EDMAB unter allen experimentellen Bedingungen keine signifikante Polymerisation zeigt.

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend:

- (a) ein Epoxidharz und
- (b) ein Photoinitatorsystem, umfassend:
 - (i) ein Iodoniumsalz;
 - (ii) ein Sensibilisierungsmittel für den Bereich des sichtbaren Lichts; und
 - (iii) eine Elektronen-Donor-Verbindung, wobei das Photoinitatorsystem ein photoinduziertes Potential größer oder gleich dem von 3-Dimethylaminobenzoessäure in einer Standardlösung von $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon der Photoinitiator-Standardlösung in 2-Butanon (gemessen nach Methode II) aufweist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Donor-Verbindung durch die folgende Strukturformel beschrieben ist:



wobei die Reste R^1 unabhängig H; ein C_{1-18} -Alkylrest, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_{3-18} -Cycloalkyl, Aryl, Gruppen -COOH, Resten COOC_{1-18} -Alkyl, $(\text{C}_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-CO-C}_{1-18}\text{-alkyl}$ oder SO_3R^2 substituiert ist; oder ein Arylrest sind, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren elektronenziehenden Gruppen substituiert ist; wobei R^2 gleich H oder ein C_{1-18} -Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_{3-18} -Cycloalkyl, Aryl, Gruppen -COOH, Resten COOC_{1-18} -Alkyl, $(\text{C}_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-CO-C}_{1-18}\text{-alkyl}$ oder Gruppen SO_3H substituiert ist; oder die Reste R^1 zusammen einen Ring bilden können; und Ar ein Arylrest ist, der mit einer oder mehreren elektronenziehenden Gruppen substituiert ist.

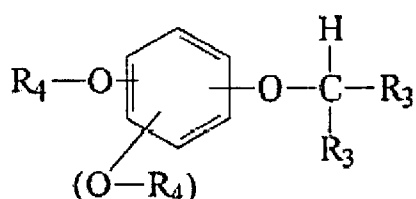
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die elektronenziehende Gruppe ausgewählt ist aus einer oder mehreren Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Keton-, Aldehyd-, Sulfonsäure-, Sulfonat- oder Nitrilgruppen.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die elektronenziehende Gruppe ausgewählt ist aus einer Gruppe -COOH, einem Rest -COOC₁₋₁₈-Alkyl, einem Rest -SO₃R², einer Gruppe -CN, einem Rest -CO-C₁₋₁₈-Alkyl und einer Gruppe -C(O)H.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Donor-Verbindung ausgewählt ist aus 4-Dimethylaminobenzoessäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 3-Dimethylaminobenzoessäure, 4-Dimethylaminobenzoin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzonitril und 1,2,4-Trimethoxybenzol.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Donor-Verbindung ein Alkylarylpolyether ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Donor-Verbindung ein Alkylarylpolyether ist, welcher die Strukturformel aufweist:



wobei n gleich 1 bis 3 ist; jedes R³ unabhängig ein Atom H oder ein C₁₋₁₈-Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C₁₋₁₈-Alkoxy, C₁₋₁₈-Alkylthio, C₃₋₁₈-Cycloalkyl, Aryl, substituierten Arylresten, Gruppen -COOH, Resten -COOC₁₋₁₈-Alkyl, -(C₁₋₁₈-Alkyl)₀₋₁-COH, -(C₁₋₁₈-Alkyl)₀₋₁-CO-C₁₋₁₈-alkyl, -CO-C₁₋₁₈-Alkyl, -C(O)H oder C₂₋₁₈-Alkenyl substituiert ist, oder die Reste R³ zusammen einen Ring bilden können und jedes R⁴ ein C₁₋₁₈-Alkylrest sein kann, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C₁₋₁₈-Alkoxy, C₁₋₁₈-Alkylthio, C₃₋₁₈-Cycloalkyl, Aryl, substituierten Arylresten, Gruppen -COOH, Resten -COOC₁₋₁₈-Alkyl, -(C₁₋₁₈-Alkyl)₀₋₁-COH, -(C₁₋₁₈-Alkyl)₀₋₁-CO-C₁₋₁₈-alkyl, -CO-C₁₋₁₈-Alkyl, -C(O)H oder C₂₋₁₈-Alkenyl substituiert ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung innerhalb von 60 Sekunden nach Belichtung mit sichtbarem Licht zu einem nicht-klebrigen Gel aushärtet.

9. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend:

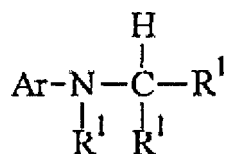
(a) ein Epoxidharz;

(b) ein Photoinitiatorsystem, umfassend:

(i) ein Diaryliodonium-hexafluoroantimonat oder Diaryliodoniumhexafluorophosphat;

(ii) Campherchinon und

(iii) einen Elektronen-Donor, der durch die folgende Strukturformel beschrieben ist:



wobei die Reste R¹ unabhängig H; oder ein C₁₋₁₈-Alkylrest sind, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C₁₋₁₈-Alkoxy, C₁₋₁₈-Alkylthio, C₃₋₁₈-Cycloalkyl, Aryl, Gruppen COOH, Resten COOC₁₋₁₈-Alkyl, -(C₁₋₁₈-Alkyl)₀₋₁-CO-C₁₋₁₈-alkyl oder -SO₃R² substituiert ist; oder ein Arylrest sind, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren elektronenziehenden Gruppen substituiert ist; wobei R² gleich H; oder ein C₁₋₁₈-Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen -CN, -OH, -SH, Resten C₁₋₁₈-Alkoxy, C₁₋₁₈-Alkylthio, C₃₋₁₈-Cycloalkyl, Aryl, Gruppen COOH, Resten COOC₁₋₁₈-Alkyl, (C₁₋₁₈-Alkyl)₀₋₁-CO-C₁₋₁₈-alkyl oder Gruppen SO₃H substituiert ist; oder die Reste R¹ zusammen einen Ring bilden können; und Ar ein Arylrest ist, der mit einer oder mehreren elektronenziehenden Gruppen substituiert ist.

10. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend:

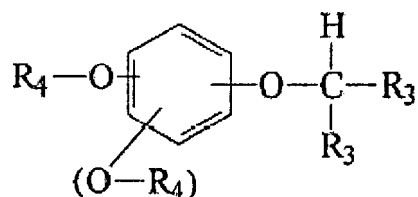
(a) ein Epoxidharz;

(b) ein Photoinitiatorsystem, umfassend:

(i) ein Diaryliodonium-hexafluoroantimonat oder Diaryliodoniumhexafluorophosphat;

(ii) Campherchinon und

(iii) einen Elektronen-Donor, der durch die folgende Strukturformel beschrieben ist:



wobei n gleich 1 bis 3 ist; jedes R^3 unabhängig H oder ein C_{1-18} -Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen $-CN$, $-OH$, $-SH$, Resten C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_{3-18} -Cycloalkyl, Aryl, substituierten Arylresten, Gruppen $-COOH$, Resten $-COOC_{1-18}$ -Alkyl, $-(C_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-COH}$, $-(C_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-CO-C}_{1-18}\text{-alkyl}$, $-\text{CO-C}_{1-18}\text{-Alkyl}$, $-\text{C(O)H}$ oder $-\text{C}_{2-18}$ -Alkenyl substituiert ist, oder die Reste R^3 zusammen einen Ring bilden können und jedes R^4 ein C_{1-18} -Alkylrest sein kann, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen, Gruppen $-CN$, $-OH$, $-SH$, Resten C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_{1-18} -Cycloalkyl, Aryl, substituierten Arylresten, Gruppen $-COOH$, Resten $-COOC_{1-18}$ -Alkyl, $-(C_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-COH}$, $-(C_{1-18}\text{-Alkyl})_{0-1}\text{-CO-C}_{1-18}\text{-alkyl}$, $-\text{CO-C}_{1-18}\text{-Alkyl}$, $-\text{C(O)H}$ oder C_{2-18} -Alkenyl substituiert ist.

11. Photopolymerisierbare Dentalzusammensetzung, umfassend:

- (a) ein Epoxidharz;
- (b) ein Photoinitiatorsystem, umfassend:
 - (i) ein Iodoniumsalz;
 - (ii) ein Sensibilisierungsmittel für den Bereich des sichtbaren Lichts; und
 - (iii) eine Elektronen-Donor-Verbindung, wobei das Photoinitiatorsystem ein photoinduziertes Potential von mindestens 100 mV bezogen auf eine Standardlösung von $2,9 \times 10^{-5}$ Mol/g Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol/g Campherchinon in 2-Butanon, gemessen nach Methode I, aufweist.

12. Photopolymerisationsverfahren, umfassend den Schritt des Bestrahlsens einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung mit Licht einer Wellenlänge von zwischen 400 und 1000 Nanometern bis die Zusammensetzung geliert oder aushärtet, wobei die Zusammensetzung:

- (a) ein Epoxidharz;
- (b) ein Photoinitiatorsystem umfasst, wobei das Photoinitiatorsystem:
 - (i) ein Iodoniumsalz;
 - (ii) ein Sensibilisierungsmittel für den Bereich des sichtbaren Lichts; und
 - (iii) eine Elektronen-Donor-Verbindung umfasst, wobei das Photoinitiatorsystem ein photoinduziertes Potential von mindestens 100 mV bezogen auf eine Standardlösung von $2,9 \times 10^{-5}$ Mol pro Gramm Diphenyliodonium-hexafluoroantimonat und $1,5 \times 10^{-5}$ Mol pro Gramm Campherchinon in 2-Butanon, gemessen nach Methode I, aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen